

00579

22F



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE  
HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO SOBRE UN  
CATALIZADOR INDUSTRIAL"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA  
( P R O C E S O S )  
P R E S E N T A  
CASTILLO DEL RÍO MARCO ANTONIO



MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

273149



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

Paginación

Descontinua

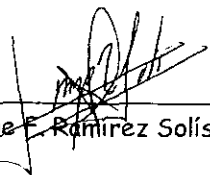
**Jurado Asignado:**

Presidente	Dr. Mario Vizcarra Mendoza
Primer Vocal	M. en C. Manuel Vázquez Islas
Secretario	Dr. Luis Cedeño Caero
1er. suplente	M. en C. Rogelio Cuevas García
2do. suplente	Dr. Eduardo Vivaldo Lima

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT).  
Departamento de Ingeniería Química  
División de Estudios de Posgrado.  
Edificio de Ingeniería Química.  
Facultad de Química. U.N.A.M.

**Asesor del Tema:**

  
Dr. Jorge F. Ramírez Solís.

**Sustentante:**

  
I. Q. Marco Antonio Castillo del Río

# RESUMEN

El presente trabajo de tesis se centró en el estudio cinético de la reacción de hidrogenación de naftaleno, sobre el catalizador industrial IMP-DSD-3+, evaluado en un reactor intermitente. La determinación cinética se efectuó para la reacción de hidrogenación libre de venenos, en presencia de ellos y mediante la adición simultánea de los mismos.

El sistema reaccionante consistió en un primer paso de hidrogenación de naftaleno y un segundo paso de hidrogenación del producto obtenido. El producto final fue considerado como la suma de los isómeros resultantes. La reacción se aproximó al comportamiento de una reacción de pseudo primer orden con alimentación de hidrógeno en exceso.

La región cinética evaluada fue determinada a partir de una serie de experimentos exploratorios previos. El estudio cinético se complementó mediante un diseño de experimentos factorial del tipo  $2^k$ , para evaluar el efecto de los factores experimentales sobre las variables encontradas. Los factores empleados se evaluaron a dos y tres niveles de experimentación.

Las variables manipuladas, en cuanto a la temperatura, fueron de 280, 300 y 320°C, en la presión, de 500, 750 y 1000 psi y para los venenos de reacción se empleó azufre a 120, 500 y 800 ppm y nitrógeno a 100, 300 y 500 ppm.

La cinética de reacción evaluada consideró modelos de ajuste de: ley de potencia, mecanismos de Langmuir-Hinshelwood-Hugen-Watson y modelos de Freundlich. A partir de los resultados experimentales, el estudio cinético se evaluó mediante dos suposiciones. La primera es cuando se considera que la primera reacción de hidrogenación es mucha más rápida que la segunda y la segunda suposición es cuando ambos pasos de hidrogenación son importantes.

Los resultados más relevantes indican que los modelos de Freundlich son los más apropiados para describir la reacción de hidrogenación de naftaleno y que es más conveniente, para la interpolación de los resultados experimentales obtenidos, considerar importantes ambos pasos de hidrogenación.

# AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, porque siendo la máxima casa de estudios me proporcionó lo mejor del conocimiento en todos sus niveles educativos.

A la **Unidad de Catálisis (UNICAT)** de la Facultad de Química de la UNAM, por hacerme sentir parte de ella y haberme proporcionado los medios más avanzados para poder llevar a cabo exitosamente las experimentaciones del trabajo de tesis.

A la **Dirección General de Asuntos del Personal Académico**, por la beca otorgada, para la realización de mis estudios en la Facultad de Química a nivel Maestría.

A la **Dirección General de Intercambio Académico**, por el apoyo otorgado durante la estancia de intercambio académico en el extranjero para complementar mis estudios de Maestría.

A la **Universidad Complutense de Madrid** por haberme proporcionado el financiamiento, biblioteca, apoyo académico y demás servicios para concretar la estancia de intercambio académico.

Al proyecto **FIES 95-138-III**, por el apoyo económico para la realización del presente trabajo de tesis y financiar un tema con carácter de interés nacional.

Al **Dr. Jorge Ramírez**, por el asesoramiento, orientación y apoyo proporcionado, en la realización del trabajo a lo largo de todas las etapas de la tesis.

A **José Aracil**, por haberme proporcionado los conocimientos básicos del diseño experimental, por su gran apoyo académico y por la oportunidad de aprender nuevas experiencias en España.

A **Mercedes y Tomás** por compartirme sus conocimientos y amistad durante mi estancia en Madrid.

---

A **Luis Fernando**, por su orientación académica e invaluable amistad.

A **Rogelio**, por las provechosas discusiones en el tema de tesis y por compartir su muy valiosa experiencia experimental.

A **Horacio, Rufino y Tenorio**, por la discusión sobre el tema de tesis en sus primeras etapas de experimentación y haberme ayudado a esclarecer la línea de investigación.

A **Luis Cedeño y Perla**, por estar siempre disponibles para brindar su amistad y conocimientos.

Al **Jurado de tesis** por compartir sus conocimientos y dedicar parte de su tiempo en la valoración del texto.

---

## DEDICATORIAS

A mi Papá **Armando** (†), por haber sido un magnífico padre. Seguramente estarías orgulloso de compartir esta etapa de mi vida. ¡Que Dios te bendiga!

A mi Mamá **Coyo**, hermanas: **Marta, Ester, Socorro, Marieta, Marcela**. Sobrinos: **Oscar, David, Pepe Toño, Erick, Gerardo, Memo**. Abuelita: **Rosario** y Cuñados: **José Luis, Gerardo, Oscar y Juan Carlos**.

A **Marce**, definitivamente te agradezco profundamente todo el apoyo y compañía que me has brindado a lo largo de mi desarrollo profesional. ¡Eres una persona muy especial en mi vida!

A la **familia Piña Sandoval** y demás agregados: por ser una segunda familia para mí.

Al **equipo de fútbol**: Judith, Yeli, Martha, Delia, Dona, Alejandra, Karina (y por supuesto Poncho).

A **Enrique** por ser mi compañero de batallas en tierras lejanas y a **Nacho** por su compañía en Madrid.

A los **amigos de la UNICAT**: Dra. Tatiana, Pablo, Mario, Sergio, Roberto, Angel, Javier, Alejandra, Verónica, Norma, Luis Carlos; Manuelito, Don Meche, Rogelio Salazar, Dora, Juan, Aída, Alan, Azeneth, Rodolfo, Gabriel, Rubén, Memo Costilla, señor Ricardo, etc.

A los **muchachos de la Complutense**: Daniel, Gema, Roberto, Juanfra, Cristina, María, Bea, Rocío. Así como los del bar de la universidad Juanito, Venancio, Rafa y Juana del autoservicio.

---



Contenido	Página
<b>INTRODUCCIÓN</b>	i
<b>NOMENCLATURA</b>	iii
<b>Capítulo 1 ANTECEDENTES</b>	1
Planteamiento del Problema de Contaminación Ambiental	1
1.1 Contaminación Ambiental en América Latina	1
1.2 Políticas Ambientales Internacionales	1
1.3 Calidad del Aire a partir de las Medidas de control Ambiental	2
1.4 Estudios Epidemiológicos	2
1.5 Contaminación Ambiental en la Ciudad de México	3
1.6 Políticas Ambientales Institucionales en México	4
1.7 Mejoramiento de la Calidad del Aire en el Valle de México	4
1.7.1 A nivel transporte	4
1.7.2 A nivel Industrial	5
Tendencia en la Catálisis de Refinación	6
Aromáticos presentes en las fracciones del petróleo	9
1.8 Compuestos Nitrogenados y Sulfurados en Cortes de Aromáticos	11
1.9 Termodinámica de Compuestos Aromáticos	11
1.10 Catalizadores Empleados en la HYD de Aromáticos	12
1.11 Cinética de Reacción en Cortes Industriales	13
1.12 Cinética y Mecanismos de Reacción de Aromáticos	13
Definición del trabajo experimental	14
Objetivos	14
<b>Capítulo 2 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL</b>	15
Resumen del Capítulo	15
Esquema Experimental General	16
Plan de Trabajo	17

2.1	Activación del Catalizador	18
2.2	Sistema de Reacción	18
2.3	Procedimiento para Efectuar la Reacción de HYD de Naftaleno	19
2.4	Sistema de Análisis de los Reactivos y Productos de Reacción.	20
2.5	Experimentos de Diagnóstico.	20
2.6	Esquema de Reacción	23
	Diseño Experimental	25
2.7	Etapas en la Elección de un Modelo Cinético	28
	Conclusiones del capítulo	29
<b>Capítulo 3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS</b>		<b>30</b>
	Resumen del Capítulo	30
	Modelo Lineal $2^k$ , Reacción Libre de Venenos	31
3.1	Resultados Experimentales	31
3.2	Ajuste de datos	33
3.3	Modelo Industrial	33
3.4	Modelo Estadístico	33
3.5	Pruebas de Diagnóstico	34
	Análisis de Resultados	37
	Modelo Lineal $2^k$ , Reacción Envenenada con Azufre	38
3.6	Resultados Experimentales	38
3.7	Ajuste de datos	43
3.8	Modelo Industrial	43
3.9	Modelo Estadístico	43
3.10	Pruebas de Diagnóstico	44
	Análisis de Resultados	51
	Modelo Lineal $2^k$ , Reacción Envenenada con Nitrógeno	52
3.11	Resultados Experimentales	52
3.12	Ajuste de datos	57
3.13	Modelo Industrial	57
3.14	Modelo Estadístico	57

3.15 Pruebas de Diagnóstico	58
Análisis de Resultados	65
Modelo no lineal 3 <sup>k</sup> , Reacción Libre de Venenos	66
3.16 Resultados Experimentales	66
3.17 Ajuste de datos	68
3.18 Modelo Industrial	68
3.19 Modelo Estadístico	68
3.20 Pruebas de Diagnóstico	69
Análisis de Resultados	73
Conclusiones del Capítulo	73
<b>Capítulo 4    CINÉTICA DE LA REACCIÓN</b>	<b>75</b>
Resumen del Capítulo	75
4.0 Consideraciones Experimentales	76
4.1 Resultados experimentales, para la reacción de HYD de naftaleno	77
4.1.1 Conversión de naftaleno	78
4.1.2 HYD de Naftaleno en Ausencia de Venenos de Reacción	80
4.1.3 HYD de Naftaleno en Presencia de Venenos de Reacción	80
4.2 Hipótesis: $k_1 \gg k_2$	81
4.2.1 Determinación Cinética	81
4.2.2 Evaluación del modelo	84
4.2.3 Simulación de la Reacción de HYD de naftaleno	89
Análisis de Resultados	90
4.3 Hipótesis: $k_1$ y $k_2$ son importantes	93
4.3.1 Determinación Cinética	93
4.3.2 Evaluación del modelo	94
4.3.3 Simulación de la Reacción de HYD de naftaleno	98
Análisis de Resultados	99
Discusión General	101
<b>Conclusiones</b>	<b>102</b>

---

---

<b>Plan de trabajo Futuro</b>	103
<b>Bibliografía</b>	I
<b>Apéndices</b>	IV
<i>Apéndice A</i> Generalidades del Catalizador	IV
<i>Apéndice B</i> Concentración de naftaleno	VI

---

# INTRODUCCIÓN

El trabajo se centró en un estudio cinético de la hidrogenación (HYD) de naftaleno con el objeto de determinar la cinética química que pudiera aproximar el comportamiento de una carga real de aromáticos de un corte típico de diesel. Además, se elaboró un diseño estadístico de experimentos para minimizar el número de experimentos efectuados y aumentar la información experimental obtenida.

El presente trabajo consta de un capítulo introductorio que presenta una revisión bibliográfica, tres capítulos concernientes al planteamiento experimental, diseño de experimentos y cinética de reacción, así como las conclusiones del trabajo, apéndices y referencias bibliográficas. El contenido de los capítulos se desglosa a continuación:

El capítulo uno está constituido por una revisión bibliográfica que fundamenta los antecedentes y discute la problemática del tema a desarrollar, haciendo especial énfasis en la necesidad de disminuir significativamente los niveles de contaminantes en el medio ambiente de la Ciudad de México. Además proporciona experiencias, mundiales y nacionales, previas al tema en cuestión, tendencias en el uso de catalizadores industriales para procesos de refinación y conceptos del trabajo a seguir.

Las bases del trabajo resumen los siguientes puntos:

1. Revisión bibliográfica enfocada a casos experimentales similares previos.
2. Condiciones de operación empleadas en refinerías de PEMEX.
3. Limitaciones experimentales del micro reactor empleado.

El capítulo dos presenta los aspectos teóricos que describen la metodología de los experimentos desarrollados para concretar un diseño estadístico y un reporte experimental.

El capítulo tres recopila, discute y analiza los resultados experimentales obtenidos desde el punto de vista estadístico.

El capítulo cuatro recapitula los resultados más relevantes del trabajo realizado para determinar los valores de las constantes cinéticas de la reacción.

Al final del texto se muestran las conclusiones correspondientes al trabajo, así como el planteamiento de las propuestas experimentales a futuro, para conocer más a fondo el comportamiento de la cinética de la reacción catalizada evaluada. Enseguida se muestran los apéndices del resumen de cálculos significativos en el trabajo de tesis.

Por último, se proporciona una lista de la bibliografía empleada.

La prueba química ensayada fue la reacción de hidrogenación (HYD) de naftaleno disuelto en n-hexadecano a concentración de 10% Vol. La reacción se efectuó sobre el catalizador industrial IMP-DSD-3+, el cual es empleado en refinerías de Petróleos Mexicanos (PEMEX). La reacción de HYD se llevó a cabo en un reactor intermitente, las muestras se obtuvieron en fase líquida en función del tiempo de reacción. El intervalo de muestreo fue de una hora hasta llegar a 8 horas. El rango de temperaturas empleado fue de 280 a 320°C y el de presiones de 500 a 1000 psi.

En el trabajo se investigó el dominio cinético de la reacción, es decir; en el régimen libre de problemas difusionales que pudieran obligar la evaluación de parámetros globales del comportamiento químico.

El diseño de experimentos consideró tres factores. Los dos primeros fueron las variables termodinámicas: presión y temperatura, y el tercero fue la ausencia y presencia de venenos de reacción. Los venenos empleados, a diferentes concentraciones (niveles), fueron: Azufre, Nitrógeno y adición simultánea de éstos dos últimos a la reacción libre de venenos.

El diseño de experimentos se realizó mediante el programa de computadora "Statgraphics" como estrategia estadística para obtener una mejor estimación de la región química. El programa obtuvo el valor de los coeficientes de los modelos estadísticos mediante técnicas de ajuste de mínimos cuadrados por regresión lineal y no lineal múltiple. Así mismo, se procedió al análisis de variancia para juzgar la bondad de los modelos propuestos.

El resumen de resultados del modelo estadístico es mostrado para 8 horas de reacción, mediante el uso de tablas y gráficas. Las primeras proporcionan los valores de los coeficientes y de los efectos para apreciar cuantitativamente el peso del significado estadístico de la experimentación. Las segundas muestran las tendencias en la variable de respuesta, así como las escalas comparativas entre las diferentes condiciones de operación.

Los ajustes cinéticos de las reacciones de HYD de naftaleno consideran el compromiso entre la primera y segunda reacción de hidrogenación de naftaleno. Dichos ajustes se elaboraron mediante el método gráfico del programa de computadora "Microcal Origin".

# NOMENCLATURA

HDT = Hidrotratamiento	(M) = Concentración molar
HDS = Hidrodesulfuración	ppm = Partes por millón
HDN = Hidrodenitrógenación	A = Presión
HYD = Hidrogenación	B = Temperatura
VGO = Vacío de Gas oil	AB = Interacción Presión-Temperatura
FCC = Combustible de cracking catalítico	AA = Doble interacción de la Presión
ACL = Aceite Cíclico Ligero	BB = Doble interacción de Temperatura
GLP = Gasóleo Ligero Primario	D = Decalinas totales (Capítulo 2)
GLA = Gasóleo Ligero Atmosférico	$X_p$ = Valores de presión
P = presión	$X_T$ = Valores de temperatura
$P_1$ = 500 psi	$X_S$ = Valores de concentración de azufre
$P_2$ = 750 psi	$X_{N_2}$ = Valores de concentración de nitrógeno
$P_3$ = 1000 psi	$X_{PT}$ = Valores de la interacción presión-temperatura
T = temperatura	$X_{PP}^2$ = Valores de la doble interacción de la presión
T = Tetralina (Capítulo 2)	$X_{TT}^2$ = Valores de la doble interacción de la temperatura
$T_1$ = 280 °C	u.c. = Unidades Codificadas
$T_2$ = 300 °C	k1 = Constante de velocidad de reacción del primer paso de hidrogenación de naftaleno
$T_3$ = 320 °C	k2 = Constante de velocidad de reacción del segundo paso de hidrogenación de naftaleno
N = concentración de nitrógeno	$P_{H_2}$ = Presión de Hidrógeno
N = Naftaleno (Capítulo 2)	$a_n$ = Funcionalidad de Hidrógeno
$N_1$ = 100 ppm	$E_{act}$ = Energía de Activación
$N_2$ = 300 ppm	$A_0$ = Factor preexponencial de Arrhenius
$N_3$ = 500 ppm	
S = concentración de azufre	
$S_1$ = 120 ppm	
$S_2$ = 500 ppm	
$S_3$ = 800ppm	
RPM o rpm = revoluciones por minuto	

# Capítulo 1

## ANTECEDENTES

### Planteamiento del Problema de Contaminación Ambiental

#### 1.1 Contaminación Ambiental en América Latina

A mediados del siglo XX el modelo de desarrollo de Latinoamérica se centró en la industrialización como medio indispensable para alcanzar el desarrollo económico. El modelo resultante se basó en una sobreexplotación de los recursos naturales, así como un desarrollo urbano industrial que no previó sus efectos ambientales ni reguló adecuadamente sus resultados en términos de manejo de residuos, emisión de contaminantes a la atmósfera y descargas en los cuerpos de agua. La valorización de los recursos y servicios ambientales fue una omisión y la norma fue inadecuada o inexistente, por lo que no se previeron suficientes mecanismos para amortiguar y controlar los efectos sobre las condiciones del medio ambiente.

#### 1.2 Políticas Ambientales Internacionales

La creciente importancia para lograr un manejo adecuado de los recursos naturales en el ámbito mundial, ha llevado a los países latinoamericanos a aumentar sus esfuerzos y a considerar seriamente los aspectos ambientales de la región. La ONU<sup>1</sup> señala la necesidad de aplicar mejoras significativas en el diseño y ejercicio de políticas ambientales, aumentando fuertemente la acción de los Gobiernos, de Organismos no Gubernamentales y de Instituciones Internacionales.

En el continente americano, el avance para combatir la contaminación ambiental ha tenido ritmos diferentes por país. Sin embargo en los últimos años, existe una tendencia clara por coordinar esfuerzos. En 1989 se firmó el Convenio Centroamericano para la Protección del Ambiente (CCAD)<sup>2</sup>. En México, a partir de 1982, se reformó la Constitución para crear nuevas instituciones y precisar las bases jurídicas y administrativas de la política de protección ecológica. La Constitución Política de Costa Rica fue reformada en 1983 para favorecer la preservación y restauración del equilibrio ecológico, anexándolo a su Plan Nacional de Desarrollo 1989-1994 en donde su política ambiental alcanzó prioridad. En Ottawa, Canadá, el 6 de febrero de 1997 fue firmado el Acuerdo para la Cooperación Ambiental entre Chile y Canadá (ACACC), como parte de la exigencia de su Tratado de Libre Comercio.

---

<sup>1</sup> Conferencia sobre Ambiente y Desarrollo de las Naciones Unidas, ONU (1992).

<sup>2</sup> Orozco, Jeffrey. "Estado del arte: la dimensión ambiental en la investigación centroamericana, los casos de Costa Rica, Nicaragua y El Salvador". Documento de Trabajo CINPE, 1996.



### 1.3 Calidad del Aire a partir de las Medidas de control Ambiental

Aunque las medidas para la regulación de la contaminación del aire han tenido un impacto positivo, a la fecha éstas siguen siendo insuficientes. En países latinoamericanos aún no se controla de forma efectiva el crecimiento de la flota vehicular. La falta de medidas de ordenamiento urbano y de mejoras significativas del transporte público lleva a niveles de emisión de gases que sobrepasan los estándares aceptados por la Organización Mundial de la Salud.

Asociado al dinamismo del sector transporte, causado principalmente por el alto gasto de gasolina (y de diesel en menor cantidad) realizado por los vehículos de transporte privado, resalta el creciente consumo en la intensidad energética de los derivados del petróleo. Lo anterior es el resultado del inadecuado sistema de transporte público, reflejo de la ausente planeación urbana, y del consiguiente uso desmedido del automóvil entre la población como alternativa para satisfacer las necesidades de transporte<sup>3</sup>. Debido a este gran consumo de combustibles fósiles y a sus efectos altamente nocivos para la salud en las áreas urbanas mundiales, se ha generado gran preocupación en los gobiernos por encontrar una solución a este problema. Un ejemplo de ello es la serie de estudios que se han elaborado en América Latina. Del listado de cuestiones ambientales ligadas al abastecimiento energético cabe señalar tres temas significativos:

1. Contribución del sector energético al "calentamiento global".
2. Lluvia ácida y degradación del medio ambiente.
3. Estudios epidemiológicos en las poblaciones afectadas.

En el último punto, la contaminación del aire urbano se convirtió en un problema crucial, por ello se llevó a cabo la evaluación de riesgos para valorar las estrategias de control. Varias clases importantes de contaminantes aéreos tienen el efecto potencial de dañar la salud de las poblaciones. Estos contaminantes son el resultado, ya sea de emisiones primarias o de la transformación atmosférica.

### 1.4 Estudios Epidemiológicos

Los primeros estudios de contaminación aérea se remontan a episodios severos<sup>4</sup> en el Valle Meuse, Bélgica, en diciembre de 1930, en Donora, Pennsylvania en 1948, y el más notable en Londres ocurrido en diciembre de 1952. En éste último, los niveles de SO<sub>2</sub> y las concentraciones de humo se elevaron por arriba de 500 mg/m<sup>3</sup>.

Estudios en tres países de América Latina (Brasil, Chile y México) han evaluado el efecto sobre la salud de la contaminación por partículas, los cuales incluyen, estudios de mortalidad y de efectos de las partículas sobre la salud. Los resultados mostraron, en general, una frecuencia mayor de síntomas respiratorios y de función pulmonar baja en sujetos expuestos a partículas, aunque sólo en algunos estudios, los niveles de partículas fueron medidos. Los estudios realizados en Cubatao, Brasil, documentaron el descenso en la función pulmonar entre niños expuestos crónicamente a niveles altos de partículas. Los estudios realizados en Chile, reportaron

<sup>3</sup> Orozco, Jeffrey y Marvin Acuña. "Costa Rica: Cambio Estructural y Ambiente en los últimos veinte años". Documento de Trabajo CINPE, 1997.

<sup>4</sup> Martínez Ana P. y Romieu Isabelle "Efectos de la contaminación del aire en la salud" Capt. 7, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente Introducción al Monitoreo Atmosférico. Febrero 1999

una incidencia mayor de síntomas respiratorios y funciones pulmonares disminuidas en los niños que vivían en Santiago en relación con la ciudad en control. En México, entre otros estudios, se mencionan los llevados a cabo entre niños asmáticos; los cuales han documentado un incremento en los síntomas respiratorios nocivos y un descenso en la función pulmonar.

## 1.5 Contaminación Ambiental en la Ciudad de México

La Universidad de Denver<sup>5</sup> aplicó un estudio en la Ciudad de México en Febrero de 1991. Dicho estudio tuvo la finalidad de determinar las características de los gases de combustión de los vehículos automotores en el área metropolitana y tuvo una duración de 10 días. El análisis se aplicó a una muestra de 31,838 automóviles (aproximadamente 1% del parque vehicular) y se determinó la presencia de altos niveles de monóxido de carbono (CO), de Hidrocarburos (HC) y de moléculas de elevado peso molecular dispersos en el medio ambiente capitalino. Para aliviar el problema de contaminación, se planteó controlar y someter a constante mantenimiento a los motores de combustión interna para llevar sus reacciones al equilibrio y reducir las emisiones de contaminantes a un factor de dos. También se planteó introducir tecnología de convertidores catalíticos automotrices modernos.

Por su parte, la UNAM junto con el Instituto Nacional de Ecología y el IMP<sup>6</sup> efectuaron un análisis de las implicaciones de las fuentes de contaminantes en el medio ambiente capitalino. En el estudio, se estableció que el CO es el contaminante más abundante en la atmósfera, 75% en peso, lo que quiere decir que de cada 4.5 millones de toneladas de contaminantes dispersas en el medio ambiente en un año, más de 3.5 millones corresponden a CO. Las principales fuentes responsables del contaminante, en un 95%, son las actividades de transporte asociadas al consumo de combustibles (gasolina). Sin embargo, a pesar de las grandes cantidades de CO dispersas, éste no es el contaminante más tóxico en el ambiente. En este sentido, se observó que el Ozono (O<sub>3</sub>) frecuentemente sobrepasa el Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA), y que proviene de una reacción efectuada en la atmósfera urbana por medio de la reacción química entre los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y de HC bajo la influencia de la luz solar.

Los HC depositados en la atmósfera mexicana muestran diversas estructuras y son emitidos por las fuentes naturales y antropogénicas, sus efectos en la salud son diferentes. Por ejemplo, el metano es relativamente inocuo, a diferencia de los HC aromáticos policíclicos que son agentes cancerígenos más peligrosos. Las emisiones de HC naturales incluyen principalmente compuestos aromáticos generados por fuentes animales, vegetales y por descomposición orgánica, mientras que las emisiones antropogénicas son importantes en las áreas urbanas, en ellas se genera la mayor parte de los HC reactivos. Estos últimos HC provienen principalmente de la industria química, de la producción de solventes y del consumo de combustibles fósiles, ya sea en fuentes fijas o móviles. Para dar idea de la cantidad de combustible quemado, un motor de combustión interna quema el combustible equivalente a una fuente fija por medio de una serie de explosiones en los cilindros y emite más HC y CO que un quemador industrial continuo, debido a que el motor efectúa una combustión más uniforme y opera con un exceso de aire.

<sup>5</sup> Beaton, Bishop and Stedman, "Emission Characteristics of Mexico City Vehicles", Journal of the Air and Waste Management Association. Vol 42, No. 11, Noviembre 1992.

<sup>6</sup> Riveros, Tejeda, Ortiz, Julián-Sánchez y Riveros-Rosas. "Hydrocarbons and Carbon Monoxide in the Atmosphere of Mexico City", Journal of the Air and Waste Management Association. Vol. 45, Diciembre 1995.

## 1.6 Políticas Ambientales Institucionales en México

Con la finalidad de enfrentar cambios positivos en el campo ambiental y como resultado de la firma del TLC o NAFTA, México ha hecho innovaciones importantes tanto en sus planes y programas ambientales, como en los arreglos institucionales necesarios para su ejecución. Por ello, el gobierno federal estableció su Programa de Medio Ambiente 1995-2000<sup>7,8</sup>. Así mismo, desde 1996 el gobierno de México introdujo impuestos en la venta de gasolina para invertir en investigación dirigida a la reducción de la emisión de los gases contaminantes, y financiar la remodelación de las gasolineras actuales. En Costa Rica también existen impuestos a la gasolina pero como medio para limitar su consumo. Por otra parte, en la actual política educativa mexicana, se destaca la necesidad de adoptar conductas que apoyen al mejoramiento de la ecología a través de la inclusión de contenidos orientados a la creación de una nueva cultura ambiental, que detenga la destrucción del ambiente y garantice la cooperación de la población en las acciones de mejoramiento ambiental.

## 1.7 Mejoramiento de la Calidad del Aire en el Valle de México

### 1.7.1 A nivel transporte

El Programa para contingencias ambientales atmosféricas<sup>9</sup>, apoyado por la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente para la Prevención y Control de la Contaminación Generada por Vehículos Automotores que Circulan por el Distrito Federal y los Municipios de su Zona Conurbada y el Convenio de Creación de la Comisión Ambiental Metropolitana, surge a partir del inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) en el año de 1996, en donde se observó que los automóviles y los establecimientos industriales y de servicios generan el 98% de las emisiones contaminantes a la atmósfera en el Valle de México. En mayo de 1998 fue creado el programa para contingencias ambientales atmosféricas de la ZMVM con el objetivo de determinar, atendiendo a la concentración de contaminantes atmosféricos, las fases de contingencia ambiental, así como las medidas aplicables para prevenir y controlar las emisiones contaminantes generadas por fuentes fijas y móviles, y sus efectos en la salud de la población o en los ecosistemas. Por último, se introdujeron una serie de medidas de carácter preventivo del tipo de control de las emisiones contaminantes de los vehículos de transporte público federal, de carga y de pasajeros operados en base diesel y gasolina.

En la ZMVM circulan alrededor de 110 mil vehículos a diesel, de los cuales el 90% son de carga y el 10% de pasajeros. La edad promedio de estas unidades es de 20 años y en su conjunto producen 6 mil toneladas por año de partículas, que en su mayoría son menores a 10 micrómetros de diámetro, siendo así potencialmente peligrosas para la salud. Adicionalmente, los vehículos a diesel producen aproximadamente el 20% del total de emisiones de óxido de nitrógeno, el cual es el principal precursor en la formación de ozono.

<sup>7</sup> "Ley Orgánica de la Administración Pública Federal". Colección Porrúa. México DF. (1996)

<sup>8</sup> Plan Nacional de Desarrollo 1995-2000, Gobierno de México (1995).

<sup>9</sup> "Decreto: Programa para Contingencias Ambientales Atmosféricas de la Zona Metropolitana del Valle de México" Publicado en el Diario Oficial de la Federación el 17 de septiembre de 1996.

Los vehículos a gasolina modelo 1985 y anteriores representan menos del 50% de la flota vehicular pero contribuyen con más del 80% de la contaminación. Esta última proviene principalmente de automotores particulares. Los nuevos límites de emisión son de 300 ppm de hidrocarburos y 3% de monóxido de carbono, lo que significa que los vehículos en mal estado difícilmente acreditan la verificación. Los nuevos límites de emisión se aplicaron a partir del 1 de enero de 1999 y de la misma manera, para el primer semestre de 1999, sólo se permitió a los transportes públicos emitir un máximo de 100 ppm de hidrocarburos y 1% de monóxidos de carbono, lo que representó una reducción del 50% con relación a lo que se emite actualmente.

Para garantizar el cumplimiento de esta disposición se aplicó un programa especial de supervisión, que entre otras medidas, establece la antigüedad máxima de los vehículos en la zona metropolitana. Dicha edad es de 6 años en el Distrito Federal y 10 años en el Estado de México. Adicionalmente, la normatividad obligatoria indica que todos los vehículos en México deberán cumplir con estándares similares a los aplicados internacionalmente a partir del año 2001.

### 1.7.2 A nivel Industrial

La Norma Mexicana 085, fue publicada el segundo semestre de 1998, y establece límites estrictos para la emisión de gases y partículas en la industria. La aplicación de la norma ha obligado a empresas, que generan grandes volúmenes de contaminantes, instalar equipos adicionales de control.

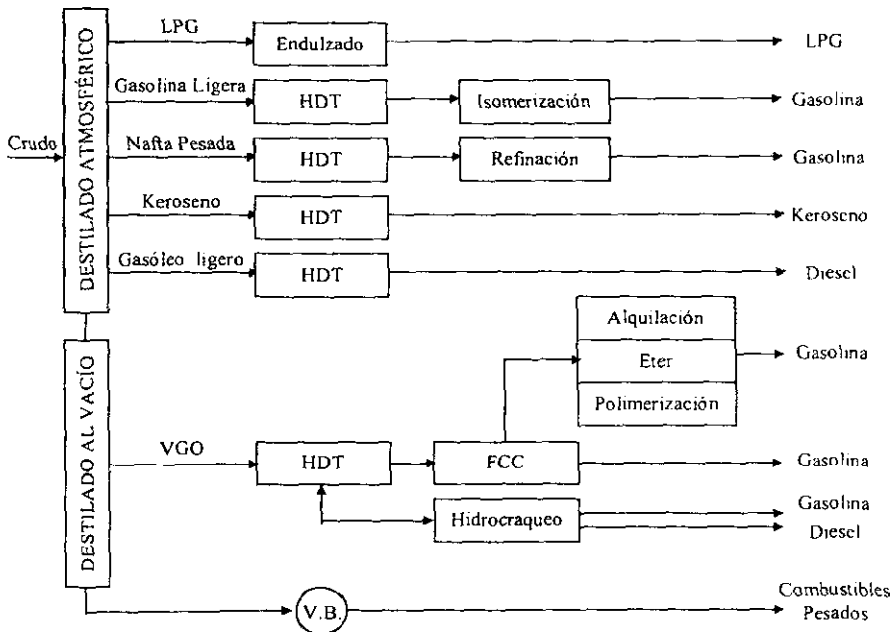


Figura 1.1. - Diagrama general de proceso de refinación para obtención de combustibles<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> Martino G. "Prospects in oil refining", Bull. Soc. Chim. Fr., 131, pags. 444-451, (1994).

## Tendencias en la Catálisis de Refinación

El Instituto de Investigación Científica de Kuwait publicó<sup>11</sup> las tendencias en la investigación de catalizadores para las necesidades futuras de refinación. El artículo reporta el éxito alcanzado en la reducción de las emisiones nocivas automotrices por medio de la gasolina reformada y por el diesel con bajo contenido de azufre. También se plantea una segunda fase de investigación y desarrollo, para alcanzar mejoras sustanciales en la calidad de los combustibles y aumentar más aún su calidad para el año 2000 y años posteriores. Se espera que el aumento en la calidad de la gasolina reformada y del diesel ambiental ecológico los convierta en los combustibles automotores predominantes a escala mundial en los años 2025 a 2035. Paralelamente, el desarrollo de combustibles automotores alternos como: metanol, etanol, gas natural, gas LPG, electricidad y celdas de combustible basadas en hidrógeno aún no cuentan con aceptación en el mercado mundial, por no ser técnica ni económicamente viables, sin embargo, se requiere de mucho trabajo de investigación y desarrollo en este aspecto.

Hasta la fecha, la industria de refinación del primer mundo ha alcanzado los estándares en los productos finales y las especificaciones ambientales impuestas por la legislación internacional en materia del medio ambiente. El proceso de refinación del petróleo ha evolucionado en las tres últimas décadas por medio de operaciones químicas complejas. El aceite crudo ha estado alcanzando las especificaciones a través de una variedad de reacciones químicas catalíticas como: hidrogenación (HYD), isomerización, alquilación, aromatización, rompimiento y remoción de heteroátomos.

Los principales factores que influyen en la industria de refinación del petróleo son:

1. Los requerimientos en la calidad del aceite crudo han aumentado debido a la disminución gradual en su calidad por la presencia de porcentajes elevados de sulfuros, metales y dióxido de carbono.
2. Los requerimientos del mercado de distintos productos petrolíferos han cambiado continuamente debido a la introducción de combustibles alternos y recursos energéticos, adopción de nuevas tecnologías de transportación y medidas de conservación de la energía y cambios en el modo de vida de los consumidores.
3. La regulación ambiental está en continua legislación para la reducción de emisiones contaminantes.

Tradicionalmente los países del continente europeo y los Estados Unidos habían sido los países que marcaban las regulaciones ambientales existentes. Sin embargo, los países asiáticos han adoptado últimamente las especificaciones ambientales cada vez más restringidas. De acuerdo a Absi-Halabi, las naciones del tercer mundo, deberán adoptar estas regulaciones en las próximas dos décadas.

<sup>11</sup> Absi-Halabi, Stanislaus and Qabazard. "Trends in catalysis research to meet future refining needs". Hydrocarbon Processing. Febrero 1997.

<i>Periodo</i>	<i>Especificación</i>
Anterior a 1993	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Azufre: 0.1-0.2% (En Suecia: 0.001-0.05% desde 1991).</li> <li>◆ Cetano: Sin límites (En Suecia: 47-50 desde 1991).</li> <li>◆ Aromáticos: Sin límites (En Suecia: 5-25% desde 1991).</li> </ul>
1993-2000	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Azufre: 0.2-0.05%</li> <li>◆ Cetano: 40-46 mínimo</li> <li>◆ Aromáticos: 35% máximo (En California: 10%)</li> </ul>
Después del 2000	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Azufre: Reducción posterior hasta alcanzar la norma Sueca.</li> <li>◆ Cetano: Incremento posterior.</li> <li>◆ Aromáticos: Reducción posterior.</li> <li>◆ Volatilidad: Incremento sobre el nivel actual.</li> </ul>

Tabla 1.1. - Tendencias en las especificaciones del Diesel en el ámbito internacional.

Durante las últimas cuatro décadas, los combustibles para el mercado de transporte son los principales productos finales de refinería a escala internacional (Figura 1.2. a) Se espera que la tendencia prosiga después del 2010 y se incremente la demanda de destilados ligeros y medios dentro de los próximos 10 años a una velocidad media de 0.9% anual (Figura 1.2. b).

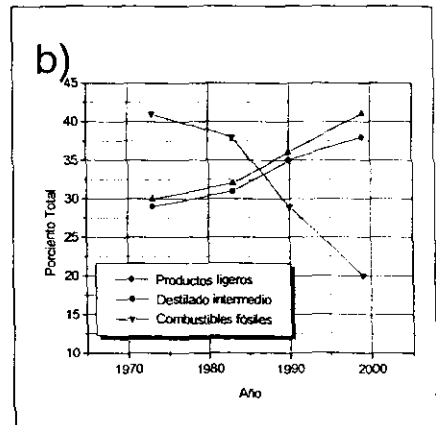
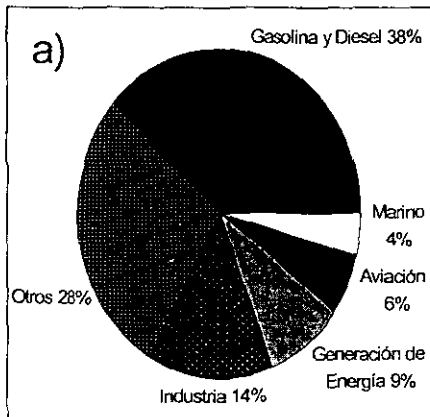


Figura 1.2. - a) Distribución del consumo de crudo por tipo y uso y b) Tendencia en la demanda de los productos petrolíferos a escala mundial.

La creciente demanda de destilados intermedios aunada a las estrictas leyes ambientales, de mejora en la calidad del diesel, motivó en la década pasada trabajo de investigación para mejorar la tecnología del procesamiento y del empleo de catalizadores para el hidrotreamiento (HDT). Los estudios dieron origen a una nueva generación de catalizadores y a nuevas estrategias de procesamiento (Tabla 1.2). Se observó que los catalizadores clásicos de desulfuración eran

capaces de producir combustible diesel a las especificaciones requeridas, sin embargo, los catalizadores se desactivaban rápidamente debido a las condiciones de operación severas. La nueva generación de catalizadores fue mejorada en la estructura de poros y tolerancia al coque, presenta altas cargas de metal activo, además es capaz de realizar reacciones de desulfuración profunda. En cumplimiento con la especificación de disminución de aromáticos se han estado introduciendo nuevos catalizadores de hidrogenación.

Experiencia experimental en el uso de catalizadores empleados en procesos de hidrotratamiento.

<i>Proceso</i>	<i>Objetivo</i>	<i>Catalizadores Convencionales (Vieja generación)</i>	<i>Catalizadores Mejorados (Nueva generación)</i>	<i>Beneficios de los catalizadores mejorados</i>
HDT del destilado intermedio	HDS de Diesel	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Alto contenido de metal Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con soporte modificado en la estructura de poros</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Desulfuración profunda de Diesel a &lt;500 ppm</li> </ul>
Hidrogenación de aromáticos del destilado intermedio	Producción de Diesel con bajo contenido de aromáticos	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>◆ Combinación de zeolita de metal noble en procesos de dos etapas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Hidrogenación profunda de aromáticos a niveles bajos aceptables en diesel</li> </ul>
HDT VGO VGO=Vacío de Gas oil	Pretratamiento de la alimentación FCC para reducir los niveles de azufre y nitrógeno	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con formulación mejorada y estructura de poros</li> <li>◆ Ni-Mo/Zeolita +SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Mayor actividad para la remoción de S y N</li> <li>◆ Aumenta la longitud del ciclo</li> <li>◆ Incrementa la salida</li> <li>◆ Hidrocracking intermedio</li> <li>◆ Aumento en la selectividad del destilado intermedio</li> </ul>
Hidrocracking de Gas oil	Conversión de Gas oil pesado en ligeros (Gasolina y Diesel)	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada</li> <li>◆ Ni-W/ SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>◆ Ni-W/Zeolita +SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Aumento en la selectividad del destilado intermedio</li> <li>◆ Calidad superior del destilado intermedio</li> <li>◆ Aumento en la vida del catalizador</li> </ul>

Tabla 1.2. -Resumen de la producción de catalizadores convencionales y mejorados

## Aromáticos presentes en las fracciones del petróleo

Los compuestos aromáticos en las fracciones del petróleo y en los destilados intermedios se clasifican en cuatro grupos<sup>12</sup>: monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos y aromáticos policíclicos. Estos últimos, cuentan con cuatro o más anillos bencénicos condensados y se encuentran en grandes cantidades en las fracciones del petróleo de alto punto de ebullición (>350°C). El resto de aromáticos son componentes importantes en los destilados medios.

<i>Tipo de Compuesto aromático</i>	
Monoaromáticos:	
1.	Alquilbencenos
2.	Benzocicloparafinas
3.	Benzodicycloparafinas
Diaromáticos:	
1.	Naftalenos y alquilnaftalenos
2.	Bifenilos
3.	Indenos
Triaromáticos:	
1.	Antracenos
2.	Fenantrenos
3.	Fluorenos

Tabla 1.3. - Composición típica de compuestos aromáticos en destilados medios de petróleo

### Composición Química del ACL de TULA

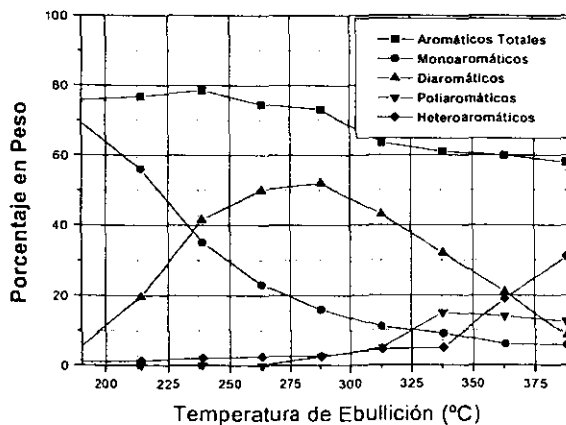


Figura 1.3. - Distribución de Aromáticos en ACL en función de la temperatura de ebullición<sup>13</sup>.

<sup>12</sup> Antonymuthu Stanislaus & Barry H. Cooper. "Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review". Catalysis Review Science Engineering. 36 (1), pag. 75-123, (1994) USA.

<sup>13</sup> Composición química del Aceite Cíclico Ligero en la refinería PEMEX de Tula Hdgo. México.



Las siguientes tablas muestran el comportamiento de aromáticos en una carga real de diesel en refineries de Petróleos Mexicanos (PEMEX)<sup>14</sup>.

### Gasoleo Ligero Primario y Aceite Cíclico Ligero

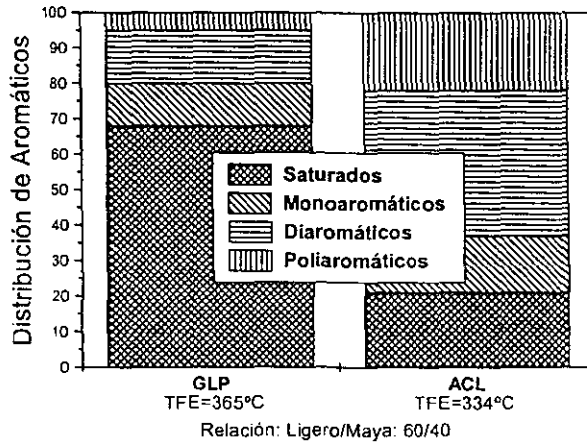


Figura 1.4. - Distribución de Aromáticos en Gasoleo Ligero Primario y Aceite Cíclico Ligero.

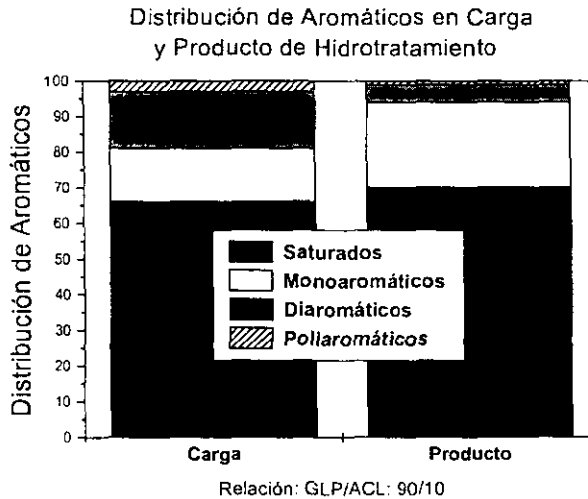


Figura 1.5. - Distribución de Aromáticos en una mezcla GLP/ACL en la carga y el producto.

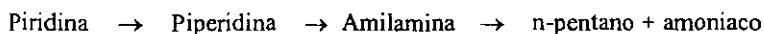
<sup>14</sup> Datos de refinería de PEMEX proporcionados por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

## 1.8 Compuestos Nitrogenados y Sulfurados en Cortes de Aromáticos

Los procesos de refinación de los aceites crudos del petróleo presentan reacciones de hidrogenación e hidrorefinamiento<sup>15</sup>. La naturaleza básica de los compuestos nitrogenados hace que los sitios ácidos de los catalizadores sulfurados se neutralicen al entrar en contacto.

La mayor parte del nitrógeno presente en los cortes del petróleo se encuentra en forma de compuestos heterocíclicos como indoles, quinoleina y piridinas, los cuales son muy resistentes a la hidrogenación (HDN). Estudios de la reacción de piridina en presencia de catalizador indican que ésta es una reacción de primer orden en piridina con un aumento en el orden de reacción conforme se incrementa la concentración de nitrógeno en la alimentación.

Esquema de reacción para la hidrogenación de piridina catalizada por NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Esquema 1.1. - HDN de piridina sin considerar productos intermedios de reacción.

Los compuestos de azufre comunmente usados para simular las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) en las fracciones de petróleo son: tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sulfuro de hidrógeno. El estudio cinético de las reacciones envenenadas por estas moléculas es muy complicado debido a que la fase activa de los catalizadores típicos de HDT debe permanecer sulfurada. Sin embargo, el cambiante perfil de altas concentraciones de azufre durante la reacción de HDS inhiben los sitios ácidos activos del catalizador y con ello su naturaleza catalítica.

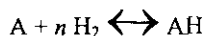
Reacción de hidrogenación de tiofeno catalizada por catalizadores típicos de HDT:



Esquema 1.2. - HDN de piridina sin considerar productos intermedios de reacción.

## 1.9 Termodinámica de Compuestos Aromáticos

El modelo de reacción común para la hidrogenación de aromáticos se muestra en el siguiente esquema<sup>16</sup>:



Esquema 1.3. - Reacción hipotética de hidrogenación de aromáticos

Donde: A es el aromático, *n* el coeficiente estequiométrico del hidrógeno y AH es el producto hidrogenado.

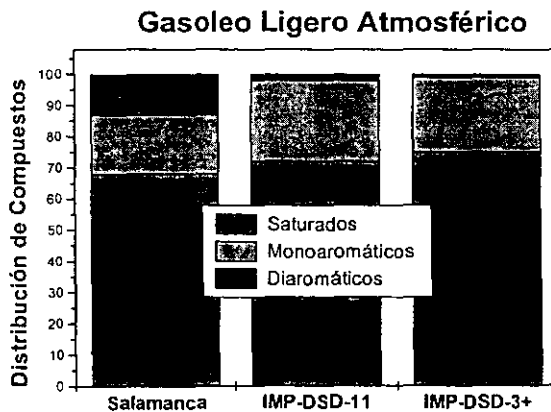
<sup>15</sup> Anabtawi, Man & Khulbe. "Hydrogenation of Pyridine over Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst". Journal of Catalysis. Vol. 63. Pags. 456-462. (1980)

<sup>16</sup> *Ibid.* Catalysis Review Science and Technology

Los compuestos aromáticos presentan reacciones que bajo condiciones típicas de hidrotratamiento no alcanzan conversiones completas, debido a limitaciones por equilibrio termodinámico. A presiones elevadas, en la reacción de hidrogenación, se alcanzan altas conversiones de aromáticos. Se sabe que estas reacciones son altamente exotérmicas y que poseen calores de reacción comprendidos entre 63 a 71 kJ/mol, por tanto, la constante de equilibrio disminuye al incrementar la temperatura del sistema, favoreciendo así, la formación de aromáticos. En las reacciones de hidrogenación de compuestos poliaromáticos, la hidrogenación procede vía pasos sucesivos en cada anillo y es reversible en cada uno de ellos. La constante de equilibrio, por lo general, es mayor para la hidrogenación del primer anillo pero por razones estequiométricas es el menos favorecido termodinámicamente a condiciones típicas de hidrotratamiento. Típicamente, la determinación del valor de las constantes de equilibrio ha sido mediante métodos de contribución de grupos debido a la escasa publicación de datos experimentales que ayuden a su determinación. Sin embargo, estos métodos son poco precisos puesto que los resultados difieren en más de un orden de magnitud.

### 1.10 Catalizadores Empleados en la HYD de Aromáticos

El tipo de catalizadores empleados en la hidrogenación de compuestos aromáticos de los cortes industriales del petróleo esta en función de la concentración de azufre y nitrógeno presente en el corte<sup>17</sup>. Tradicionalmente se emplean catalizadores sulfurados de metales nobles como NiMo, NiW, o CoMo soportados en alúmina y en Y-zeolitas. Se ha reportado que el uso de zeolitas es muy conveniente para reacciones de HYD de aromáticos en los destilados medios ligeros, además de ser muy tolerantes a la presencia de sulfuros. En la siguiente secuencia de los metales soportado en alúmina: NiW>NiMo>CoMo>CoW para la reacción de HYD se encuentra que los catalizadores NiW y NiMo son los más ampliamente empleados para reducir por hidrotratamiento los niveles de azufre, nitrógeno y aromáticos en las fracciones de petróleo.



Efecto del catalizador en el proceso de hidrotratamiento de un corte típico de Gasoleo Liger Atmosférico (GLA) de una refinería de PEMEX.

El Catalizador IMP-DSD-11 esta formulado químicamente por Molibdeno y el IMP-DSD-3+ esta constituido por Níquel.

Figura 1.6. - Distribución de compuestos en GLA<sup>18</sup>

<sup>17</sup> *Ibid.* Catalisys Review Science and Technology

<sup>18</sup> Composición química del Gasoleo Liger Atmosférico en refinería PEMEX de Salamanca Gto. México.

### 1.11 Cinética de Reacción en Cortes Industriales

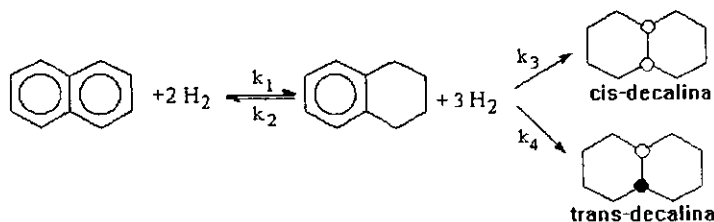
La información de los estudios cinéticos en la reacción de HYD de aromáticos de los cortes reales del petróleo y de los destilados medios es muy escasa debido a la complejidad de las reacciones. Sin embargo, algunos autores proponen ordenes de reacción de uno sin tomar en cuenta la reversibilidad de las reacciones.

Reportes bibliográficos<sup>19</sup> mencionan cinéticas de orden cero para reacciones de HYD de diaromáticos a monoaromáticos usando un catalizador basado en un metal noble, tolerante al azufre. Sin embargo, éstos análisis cinéticos no consideran constantes de equilibrio de adsorción para los reactivos y productos involucrados, tampoco incluyen términos de inhibición de H<sub>2</sub>S ni de compuestos nitrogenados. Así mismo, se menciona la dificultad en la determinación de los coeficientes de los modelos de Langmuir-Hinshelwood-Hugen-Watson (LHHW) para representar cinéticas de hidrogenación de cortes industriales, en su lugar se determina el comportamiento cinético mediante el uso de modelos de ley de potencia.

Complementariamente a los resultados anteriores existe información experimental<sup>20</sup> para simular el comportamiento de aromáticos en un corte combustible de diesel. La molécula modelo fue del compuesto biaromático naftaleno disuelto en n-hexadecano.

### 1.12 Cinética y Mecanismos de Reacción de Aromáticos

Estudios bibliográficos<sup>21</sup> de la cinética de hidrogenación de compuestos poliaromáticos reportan principalmente la obtención de mecanismos de reacción enfocados a la reactividad de las especies químicas involucradas. La reacción general de HYD de aromáticos se aproxima a un comportamiento de primer orden en el reactivo aromático. La reacción de hidrogenación de naftaleno, muestra una reacción reversible consecutiva a tetralina que a su vez, presenta una siguiente hidrogenación con esquema de reacción triangular en los isómeros cis y trans decalina.



Esquema 1.4. - Mecanismo de reacción de la hidrogenación de naftaleno

<sup>19</sup> *Ibid.* Stanislaus & Cooper.

<sup>20</sup> Tenorio López José Alfredo. "Hidrogenación de naftaleno en presencia de compuestos de nitrógeno y azufre sobre catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con titanía", Tesis a nivel maestría, Facultad de Química, UNAM. (1996)

<sup>21</sup> Sapre & Gates. "Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reactivities and Reaction Networks", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 20, pags.68-73, (1981).

Aunque se cuenta con un estudio<sup>22</sup> que muestra la obtención de un modelo cinético cuantitativo de ley de potencia, éste carece de técnicas analíticas que permitan el seguimiento de la concentración de todas las especies químicas a lo largo del transcurso de la reacción. Es decir, que el modelo cinético resultante describe una cinética de reacción homogénea que no considera mecanismos de reacción ni constantes de adsorción de reactivos o productos.

## Definición del Trabajo Experimental

Las instituciones nacionales e internacionales han descubierto, normatizado y trabajado en la detección y reducción de la carga de contaminantes al medio ambiente. A pesar de que el gobierno del Distrito Federal ha impuesto programas de reducción de contaminantes se considera necesario explorar fuentes alternas y complementarias de control ambiental tales como la reducción de aromáticos en los cortes de diesel como una posibilidad futura de combustible automotor.

La hidrogenación de aromáticos en las fracciones del diesel aumenta el poder energético del combustible, reduce la emanación automotriz de humos negros que están constituidas por hidrocarburos aromáticos que al reaccionar con la luz solar forman partículas cancerígenas que envenenan a la salud humana de manera irreversible.

En el pasado el problema no era importante, porque el caudal de contaminantes emitidos por las primitivas industrias y la baja carga vehicular era muy pequeño, y al diluirse en la atmósfera se diluían y perdían su nocividad. El posterior crecimiento y acumulación de la población e industrias agravaron significativamente el problema, siendo cada vez mayores sus consecuencias en el medio ambiente de la Ciudad de México. En este sentido de conciencia ecológica, el presente trabajo experimental surge como una necesidad de estudiar y modelar el comportamiento de una concentración de aromáticos presentes en un corte de diesel obtenido por refinerías mexicanas.

## Objetivos:

- Efectuar la reacción de hidrogenación de aromáticos para simular el comportamiento de un corte de diesel mediante el catalizador industrial de hidrotratamiento IMP-DSD-3+.
- Evaluar la reacción de hidrogenación de aromáticos en ausencia y presencia de venenos de reacción como lo son compuestos sulfurados y nitrogenados.
- Evaluar la reacción, a condiciones de operación cercanas a las de las refinerías de PEMEX, mediante la manipulación de las variables experimentales.
- Desarrollar los experimentos dentro del régimen cinético de la reacción.
- Elaborar un diseño de experimentos para establecer los efectos y la magnitud de éstos en las variables de operación.
- Determinar la cinética de reacción que modele el comportamiento de la reacción en cuestión.

<sup>22</sup> Huang & Kang, "Kinetic Study of Naphthalene Hydrogenation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", Ind. Eng. Chem. Res. 34, pags. 1140-1148, (1995)

## Capítulo 2

# PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

### Resumen del Capítulo

El capítulo se divide en dos secciones. En la primera se presenta la discusión de la elaboración del diagrama general de la ruta experimental a seguir mediante los siguientes puntos:

- ◆ Listado de reactivos químicos empleados en la reacción de hidrogenación de naftaleno.
- ◆ Determinación del catalizador a emplear y activación del mismo.
- ◆ Establecimiento de la posible ruta de reacción involucrada.
- ◆ Equipo de reacción, consideraciones y condiciones de operación.
- ◆ Equipo y condiciones de operación para el análisis de las especies químicas.
- ◆ Elaboración del plan de trabajo experimental y metodología a seguir para la obtención de los patrones de reacción propuestos para la reacción en cuestión.
- ◆ Obtención de los balances de materia en la reacción química simplificada por medio de una aproximación a una reacción consecutiva de primer orden, en un reactor intermitente.
- ◆ Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales obtenidas en el punto anterior.

Los puntos anteriores establecen: ruta química a seguir, condiciones de operación del reactor y rango experimental a estudiar centrado en el régimen cinético de la reacción.

La segunda parte del capítulo muestra de manera complementaria un procedimiento estadístico, enmarcado en el método experimental, que justifica su incursión en el presente trabajo experimental y considera los siguientes planteamientos:

- ◆ Obtención de las directrices en la estrategia experimental denominada *Diseño de Experimentos* para mejorar el rendimiento del proceso.
- ◆ Disminución en la variabilidad de los resultados mediante el planteamiento de la ruta a seguir para determinar el grado de interacción y de sensibilidad entre los valores de respuesta en la reacción química a realizar.
- ◆ Solución de los modelos polinomiales por una estrategia matemática de ajuste de parámetros por mínimos cuadrados.
- ◆ Determinación de la magnitud del significado estadístico en las variables observadas.
- ◆ Expresión gráfica y matemática del comportamiento de la variable dependiente en el rango experimentado.
- ◆ Desarrollo de un número necesario y suficiente de experimentos para disminuir costos y tiempo de experimentación para con ello mejorar la comprensión de los resultados obtenidos.

En los puntos de la segunda parte del capítulo se desarrollan las estrategias matemáticas para complementar la búsqueda de la cinética de reacción y elucidar el comportamiento de los factores y variables de operación en la reacción dada. Así mismo, se analizan las causas que determinan los cambios en la variable de respuesta en la región experimental estudiada.

Al final del capítulo se ilustra un esquema detallado de la elección del modelo cinético y se proporcionan las conclusiones globales de las secciones.

## Esquema Experimental General

El presente capítulo está dedicado a la conformación de las estrategias experimentales a seguir en el trabajo de tesis y a la aplicación y desarrollo del diseño de experimentos en la construcción de los modelos más adecuados que nos permitan evaluar las características de la reacción de hidrogenación de naftaleno.

La figura 2.1 desglosa la parte experimental.

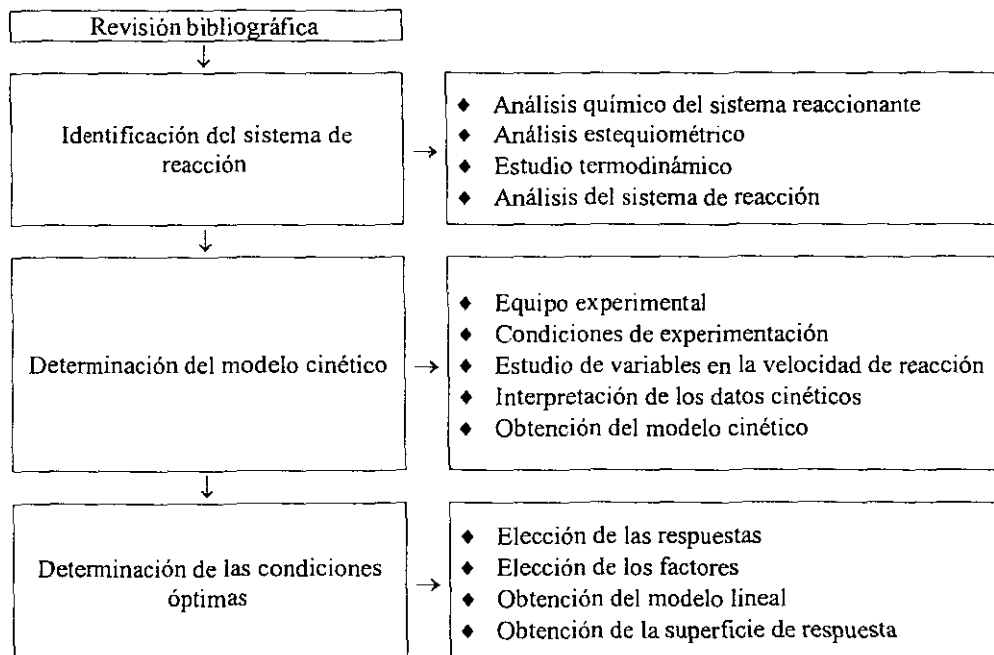


Figura 2.1. - Etapas en el análisis, modelado y optimización de un proceso químico de interés industrial

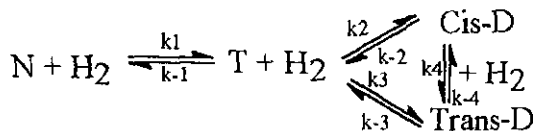
## Plan de Trabajo

En el presente trabajo de tesis se elaboran los primeros experimentos de exploración de la reacción química mediante el modelo experimental denominado "uno a la vez". Es decir, se mantienen todas las variables de operación constantes excepto una de ellas, esto es con la finalidad de observar la influencia de la variable fija dentro de la reacción química global. El plan de trabajo a seguir se derivó a partir de tres consideraciones básicas:

1. Revisión bibliográfica enfocada a casos experimentales similares previos.
2. Consideración de las condiciones de operación empleadas en refineries de PEMEX.
3. Limitaciones experimentales del mini-reactor de tanque agitado.

La prueba química ensayada fue la de la reacción de hidrogenación de naftaleno disuelto en n-hexadecano a concentración de 10% Vol. (0.8936M). Las determinaciones experimentales evaluaron al catalizador industrial IMP-DSD-3+ en condiciones de reacción, tanto en ausencia de venenos de reacción como en presencia de éstos. Los venenos empleados fueron diferentes concentraciones de Azufre, Nitrógeno y la adición de éstos dos últimos de manera simultánea.

La reacción simplificada de hidrogenación de naftaleno se describe como una reacción consecutiva en Tetrahidronaftaleno (tetralina) y simultánea en los isómeros cis y trans decahidronaftaleno (decalina):



Esquema 2.1. - Esquema de reacción de la hidrogenación de naftaleno.

Reactivos empleados en la reacción de hidrogenación de naftaleno<sup>23</sup>:

<i>Reactivo</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>PM</i>	<i>P. eb. (°C)</i>	<i>Marca</i>
Naftaleno	$C_{10}H_8$	128.17	217.9	Mallinckrodt
tetralina*	$C_{10}H_{12}$	132.21	207	Aldrich
cis-decalina*	$C_{10}H_{18}$	138.25	193	Aldrich
trans-decalina*	$C_{10}H_{18}$	138.25	185	Aldrich
n-hexadecano o Cetano	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	226.45	287	Sigma
Tiofeno	$C_4H_4S$	84.14	82-84	Fluka Chemica
Piridina	$C_5H_5N$	79.1	115	Aldrich

\*Reactivos utilizados exclusivamente como estándares de cromatografía.

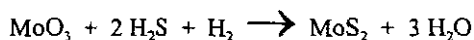
Tabla 2.1. - Características de los Reactivos usados durante la experimentación.

<sup>23</sup> The Merck Index 11<sup>th</sup> Edition, Centennial Edition, USA. (1989).



## 2.1 Activación del Catalizador

Debido a que el catalizador se encuentra en estado oxidado a condiciones ambientales, y que éste trabaja en su forma sulfurada, es necesario llevarlo a su consiguiente fase activa<sup>24</sup> por medio de la siguiente reacción:



Esquema 2.2. - Esquema de reacción para la activación del catalizador. IMP-DSD-(3+)

La secuencia del procedimiento experimental para la activación del catalizador se obtiene mediante los siguientes pasos:

1. Depositar 0.1g de catalizador en el plato poroso de un reactor de vidrio e introducir un tapón de fibra de vidrio para homogeneizar la temperatura y el flujo de gases de entrada.
2. Colocar el termopar en el reactor e introducir éste último en el horno.
3. Hacer fluir una corriente de N<sub>2</sub> por el reactor con un flujo aproximado de 25 cm<sup>3</sup>/min
4. Iniciar el programa de calentamiento a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de sulfuración de 400°C.
5. Cambiar el flujo de N<sub>2</sub> por el de la mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (al 15% Volumen) controlando 20 cm<sup>3</sup>/min durante 4 horas.
6. Al término del tiempo de sulfuración, la muestra es enfriada lentamente con una corriente de N<sub>2</sub> hasta alcanzar temperatura ambiente.

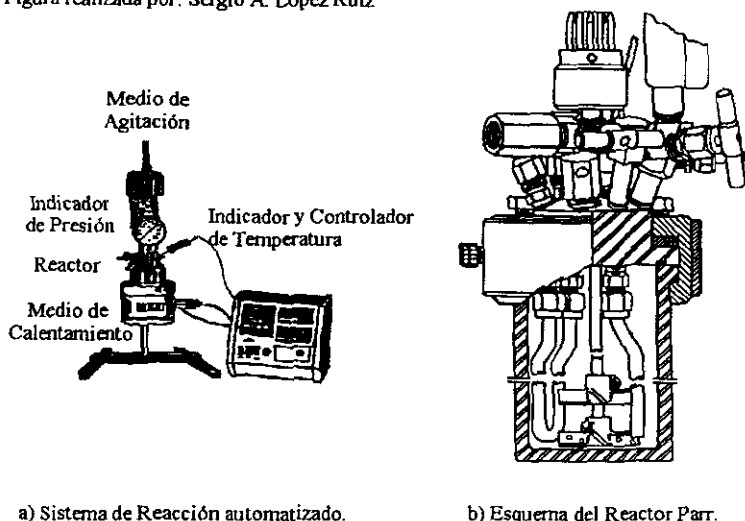
## 2.2 Sistema de Reacción

El sistema reaccionante es un reactor intermitente (Figura 2.2) consistente en:

1. Vaso de reacción de acero inoxidable con capacidad de 0.3 L marca "Parr", serie 4561 de acero inoxidable tipo 316 diseñado para trabajar a una presión máxima de 3,000 psi.
2. Manómetro con bourdon de acero inoxidable con lecturas de 0-2,000 psi.
3. Disco de ruptura de inconel con presión de relevo de 2,000 psi.
4. Válvula de acero inoxidable para suministro de gases de alimentación.
5. Válvula de acero inoxidable para la toma de la muestra líquida.
6. Válvula de acero inoxidable para la descarga y purga del gas de reacción.
7. Sistema de agitación magnética para mantener el perfil de concentración y temperatura homogéneo.
8. Sistema indicador y de control de la temperatura basado en un termocople de hierro constantano (tipo J).

<sup>24</sup> *Ibid.* Tenorio López José Alfredo. UNAM.

Figura realizada por: Sergio A. López Ruiz



a) Sistema de Reacción automatizado.

b) Esquema del Reactor Parr.

Figura 2.2. - a) Sistema de reacción empleado para la reacción de hidrogenación de naftaleno. b) Reactor empleado para la evaluación del catalizador.

### 2.3 Procedimiento para Efectuar la Reacción de HYD de Naftaleno

El procedimiento experimental para la reacción de HYD de naftaleno fue el siguiente:

1. Se introduce un volumen conocido de la solución reaccionante (limpia o envenenada) en el vaso de reacción dentro de una atmósfera inerte para así evitar oxidar al catalizador.
2. Se coloca el catalizador previamente sulfurado dentro del recipiente de reacción en atmósfera inerte.
3. Se cierra perfectamente el reactor, se alimenta una corriente de Argón hasta alcanzar una presión máxima de 1,300 psi y se sumerge en un baño de agua para probar que no existan fugas desde su interior hacia los alrededores.
4. Se alimenta un volumen conocido de  $H_2$  (650 psi aproximadamente) y se prueban fugas.
5. Se instala el reactor en la mantilla de calentamiento y se enchufan los accesorios a la computadora para mantener el control por medio de la misma.
6. Se inicia el programa de calentamiento y se toma la muestra al tiempo cero cuando se alcanzan las condiciones de operación deseadas. Si faltase presión, se introduce  $H_2$  o si ésta se excediese se purga el exceso.
7. Para la toma de la muestra líquida, se detiene el sistema de agitación y se purga la válvula de muestreo para obtener una muestra libre de residuos de la muestra anterior.

8. Se reanuda la agitación y se toman muestras a intervalos de una hora hasta completar el tiempo de reacción deseado.
9. Al término del tiempo de reacción, se detiene la agitación y el reactor se enfría lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente.
10. Una vez enfriado el reactor se lava con un detergente suave y se seca con un solvente orgánico.

## 2.4 Sistema de Análisis de los Reactivos y Productos de Reacción

El análisis de productos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases HP mediante una columna capilar HP-1 de 30 metros tipo "Crosslinked methyl Silicone Gum, sum\*0.32mm\*0.52µm film thickness". Dicho análisis tomó en cuenta el tiempo de residencia de cada componente por separado, es decir de los reactivos, productos, venenos de reacción y solvente en la reacción evaluada. La obtención de las muestras se hicieron en fase líquida como una función del tiempo de reacción, a intervalos de una hora.

El Programa de calentamiento del horno en el análisis de los productos de reacción consideró un volumen de muestra inyectado de 0.2µl a una presión de columna de 10psi, temperatura inicial del horno de 160°C y temperatura final de 220°C. El programa de calentamiento tuvo una duración de 20min, dando como resultado una velocidad de calentamiento de 3°/min. La temperatura del inyector fue de 250°C y la del detector de 300°C.

Los valores óptimos de experimentación para la reacción de HYD de naftaleno se muestran en la tabla 2.2.

Reactivo	naftaleno	Tetralina	decalinas		n-hexadecano	tiofeno	piridina
			cis	trans			
$\theta$ (min)	8.674	8.348	7.838	7.363	17.650	3.803	5.465

$\theta$  = tiempo de retención

Tabla 2.2. - Tiempos de retención aproximados para los reactivos en la HYD de naftaleno.

## 2.5 Experimentos de Diagnóstico

Antes de llevar a cabo los experimentos propuestos fue necesario explorar el dominio cinético de la reacción de hidrogenación para evitar evaluar parámetros globales que pudiesen enmascarar el comportamiento cinético de la reacción<sup>25</sup>. Esto se hizo mediante una serie de experimentos en un reactor intermitente. En este caso se realizaron pruebas de reacción bajo las condiciones de operación más severas. Es decir; P=1000psi, T=320°C y tiempo de reacción de 8 horas. Las condiciones de operación se determinaron a partir de información bibliográfica previa, datos de operación de procesos en donde se evalúa el catalizador empleado y limitantes del equipo de reacción.

<sup>25</sup> J. F. La Page, "Applied Heterogeneous Catalysis", Institute Francaise du Petrole Publications, Editions Technip, 1987.

Los siguientes puntos muestran las variables manipuladas para la determinación de las condiciones de operación óptimas:

- *Velocidad de agitación (RPM)*. Con esto se determinó y experimentó la región en donde se encuentran presentes los problemas de transferencia de masa externos. La velocidad empleada para minimizar dichos efectos de transferencia de masa fue de 300 R.P.M.
- *Tamaño de partícula del catalizador*. Aquí se buscó disminuir al máximo la presencia de aquellos problemas debidos a la transferencia de masa interna del catalizador. El diámetro de partícula elegido se encuentra comprendido entre 105 y 149 micras
- *Cantidad de catalizador empleado en la reacción*. La finalidad de este experimento es verificar el punto en donde se obtiene la máxima conversión de naftaleno en función del aumento de la masa catalítica. La masa de catalizador elegida para efectuar las pruebas de reacción fue de 0.1g.
- *Volumen de reacción*. Mediante la manipulación de ésta variable se observó que es posible alcanzar un máximo de conversión para el naftaleno y una reproducibilidad razonable a un valor de 30 mL de la mezcla reaccionante.

Las figuras 2.3 y 2.4 muestran las pruebas de transferencia de masa interna y externa, respectivamente mediante la manipulación de la velocidad de agitación y del tamaño de partícula del catalizador:

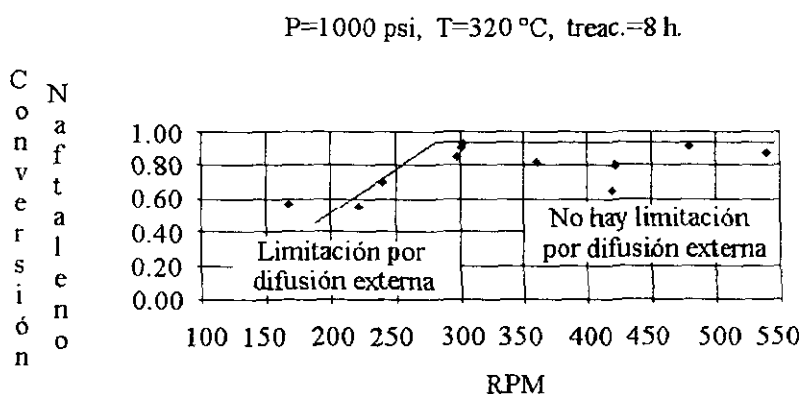


Figura 2.3. - Gráfico correspondiente a los experimentos realizados para la determinación del régimen en ausencia de limitaciones de transferencia de masa externa.

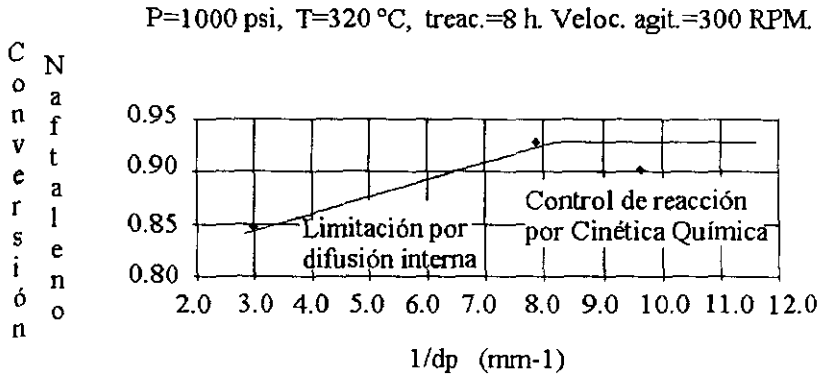


Figura 2.4. - Gráfico correspondiente a los experimentos realizados para la determinación del régimen en ausencia de limitaciones de transferencia de masa interna.

Condiciones de operación para el catalizador IMP-DSD 3+ <sup>26</sup>

Presión	45 - 60 psi = 56 kg*cm <sup>-1</sup> = 812 psi
Temperatura	320 - 380 °C
Relación mínima. (H <sub>2</sub> /hidrocarburo)	2000
Aromáticos	20% vol
LHSV	1 - 3

Tabla 2.3. - Datos típicos de operación en refinerías de PEMEX.

Para simular el comportamiento real de la carga típica de aromáticos en un corte de diesel, se empleó naftaleno y las condiciones experimentales para la evaluación del catalizador IMP-DSD-3+ fueron elegidas de acuerdo a la metodología de Chia Huang<sup>27</sup>.

Presión (psi)	P <sub>1</sub> =500	P <sub>2</sub> =750	P <sub>3</sub> =1000
Temperatura (°C)	T <sub>1</sub> =280	T <sub>2</sub> =300	T <sub>3</sub> =320

Tabla 2.4. - Valores y Nomenclatura de las variables termodinámicas empleadas.

<sup>26</sup> Información proporcionada por el IMP, ver Apéndice A

<sup>27</sup> *Ibid.* Huang & Kang. (1995)

Expto.	01	02	03	04	05	06	07	08	09
Combinación	P <sub>1</sub> T <sub>1</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> T <sub>1</sub>	P <sub>2</sub> T <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> T <sub>3</sub>	P <sub>3</sub> T <sub>1</sub>	P <sub>3</sub> T <sub>2</sub>	P <sub>3</sub> T <sub>3</sub>

Tabla 2.5. - Reacciones libres de venenos de reacción.

Expto.	001	002	003	004	005				
Combinación	P <sub>1</sub> T <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>1</sub> S <sub>3</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>2</sub> S <sub>2</sub>				
						006	007	008	009
						P <sub>1</sub> T <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> T <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> T <sub>1</sub> S <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> T <sub>2</sub> S <sub>3</sub>

Tabla 2.6. - Reacciones en presencia de venenos sulfurados de reacción.

Expto.	0001	0002	0003	0004	0005				
Combinación	P <sub>1</sub> T <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>1</sub> N <sub>3</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>2</sub> N <sub>2</sub>				
						0006	0007	0008	0009
						P <sub>1</sub> T <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> T <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> T <sub>1</sub> N <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> T <sub>2</sub> N <sub>3</sub>

Tabla 2.7. - Reacciones en presencia de venenos nitrogenados de reacción.

Expto.	00001	00002
Combinación	P <sub>1</sub> T <sub>1</sub> S <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	P <sub>1</sub> T <sub>1</sub> S <sub>2</sub> N <sub>1</sub>

Tabla 2.8. - Reacciones en presencia de la adición simultánea de venenos de reacción.

## 2.6 Esquema de Reacción

El esquema de reacción empleado para la reacción de hidrogenación de naftaleno se aproxima a la reacción hipotética mencionada en el capítulo 1<sup>28</sup>, la cual es una reacción química compleja reversible, consecutiva en el primer producto y paralela en el segundo que son los isómeros cis y trans decalina. Adicionalmente se formularon las siguientes suposiciones:

- Esquema triangular en donde se favorece cuantitativamente a la reacción de trans decalina.
- La desaparición de tetralina da origen a la formación de las especies químicas cis y trans decalina. Sin embargo, la infima concentración del isómero cis se adicionará a la forma trans para contabilizar la nueva forma denominada decalinas totales.
- La presión parcial de hidrógeno se encuentra en un exceso estequiométrico.
- A tiempos de reacción menores a 8 horas, el solvente no reacciona apreciablemente.

<sup>28</sup> *Ibid.* Tenorio López José Alfredo. UNAM

Mediante las consideraciones anteriores se propone el comportamiento químico de la siguiente forma<sup>29</sup>:



Esquema 2.3. - Reacción irreversible consecutiva de primer orden.

El balance de materia expresa la velocidad de reacción ( $r_i$ ) mediante las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$r_n = \frac{dC_n}{dt} = -k_1 * C_n \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$$r_t = \frac{dC_t}{dt} = k_1 * C_n - k_2 * C_t \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$r_{dt} = \frac{dC_{dt}}{dt} = k_2 * C_t \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Resolviendo la ecuación 2.1 y sustituyendo el resultado en la ecuación 2.2, permite resolver la ecuación diferencial resultante en términos de la cantidad de naftaleno inicial ( $C_{no}$ ) y tiempo de reacción ( $t$ ).

A partir del balance global  $C_{no} = C_n + C_t + C_{dt}$  se determina la concentración de las decalinas totales ( $C_{dt}$ ) en cualquier momento de la reacción, el resultado se muestra en el conjunto de ecuaciones 2.4 a 2.6:

$$C_n = C_{no} * EXP(-k_1 * t) \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$C_t = \frac{C_{no} * k_1}{k_2 - k_1} [EXP(-k_1 * t) - EXP(-k_2 * t)] \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$C_{dt} = C_{no} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} EXP(-k_1 * t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} EXP(-k_2 * t) \right) \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Las ecuaciones 2.4 a 2.6 permiten determinar el valor de las constantes cinéticas globales,  $k_1$  y  $k_2$ , a partir de datos experimentales.

<sup>29</sup> Levenspiel O. "Chemical Reactor Engineering, An Introduction to the Design of Chemical Reactors". John Wiley and Sons, Inc. USA, 1962

## Diseño Experimental

La siguiente sección del Capítulo está dedicada al *Diseño de Experimentos*<sup>30</sup>. A continuación se hace una breve descripción de la metodología empleada.

El diseño estadístico está constituido por la combinación de los niveles de dos o más factores. En este estudio los niveles elegidos fueron de dos a tres (-1 a +1 y -1, 0 y +1) y los factores fueron: presión, temperatura y concentración de venenos. El modelo factorial con dos niveles tiene asignados a su vez dos niveles para cada una de las variables que se están estudiando. Los experimentos obtenidos contemplaron todas las combinaciones posibles de esos niveles para cada factor. Los niveles de cada factor se denotan por - y +, lo cual indica el nivel bajo y alto respectivamente. Otra característica y ventaja de los diseños factoriales es la estimación del grado de interacción entre los factores presentes.

Con el propósito de hacer que los datos muestren resultados cualitativos entre sus variables manipuladas se construyen los diagramas de Pareto. Estos diagramas nos indican la sensibilidad de la respuesta obtenida en función de las variables del proceso. También nos muestra el grado de sensibilidad y de interacción entre las variables manipuladas en los datos de manera independiente y/o en conjunto. Además nos permiten visualizar gráficamente de manera rápida las interacciones más importantes en el proceso.

Se recurre al significado estadístico para tener una determinación exacta de los efectos e interacciones de los experimentos. Sin embargo, el análisis de los datos se hace tanto por métodos gráficos (diagramas de Pareto); como por métodos matemáticos, es decir, por estos modelos estadísticos. Los resultados expresados en forma matemática muestran el comportamiento de la variable dependiente mediante la siguiente ecuación de un factorial  $2^k$ :

$$\begin{array}{ll}
 Y & = b_0 & = \text{término constante} \\
 & + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_kX_k & = \text{términos lineales} \\
 & + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + \dots + b_{k-1}X_{k-1}X_k & = \text{interacciones dobles} \\
 & + b_{123}X_1X_2X_3 + \dots & = \text{interacciones de orden superior a 2}
 \end{array}$$

*Ecuación 2.7*

donde:

$$\begin{array}{ll}
 Y & = \text{valor estimado de } Y \\
 X_i & = \text{valor codificado del factor } i \\
 b_0 & = Y \text{ valor determinado del coeficiente}
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 b_i = 1/2(\text{efecto del factor de } i) \\
 b_{ij} = 1/2(\text{interacción } X_iX_j) \\
 b_{ijk} = 1/2(\text{triple interacción } X_iX_jX_k)
 \end{array} \right.$$

Los coeficientes son la mitad del valor de los efectos porque representan el cambio de Y por una unidad de cambio en X (de  $X=0$  a  $X=1$ ), mientras que los efectos identifican el cambio en Y por dos unidades de cambio en X (de -1 a 1). En caso de que alguno de los términos no sea significativo, éste deberá omitirse de la ecuación para aumentar precisión en las predicciones.

<sup>30</sup>Douglas C. Montgomery "DESIGN AND ANALYSIS OF EXPERIMENTS" 3era ed. John Wiley & Sons. Singapur (1976).



La finalidad del uso del diseño experimental en nuestros experimentos es la de conocer la relación entre los factores y sus variables dependientes dentro de la región experimental dada. Cabe mencionar que antes de efectuar cualquier tipo de análisis se deben haber identificado los factores significativos mediante la exploración de *Experimentos de Diagnóstico*.

Complementariamente a los diseños factoriales, que exploran únicamente las fronteras, se introduce el análisis de diagnóstico de las condiciones experimentales que se vale del uso de diseños de Superficie de Respuesta.

El método de análisis denominado *Metodología de Superficie de Respuesta* esta constituido por:

1. El diseño y la obtención de los datos experimentales con la finalidad de determinar una ecuación general cuadrática capaz de proporcionar predicciones apropiadas.
2. La aplicación de técnicas de regresión lineal múltiple para seleccionar la mejor ecuación que represente el comportamiento de los datos.
3. El análisis de la superficie ajustada mediante gráficas de contorno y otras técnicas matemáticas y numéricas.

El uso de un modelo cuadrático empírico atiende a los casos en que se esperan curvaturas en la respuesta medida, por ejemplo factoriales con puntos centrales. Estos modelos son evidentemente mas complicados y laboriosos para la adquisición de datos pero se puede justificar su utilidad cuando es necesario describir situaciones reales no lineales.

De la ecuación del modelo empleado para ajustar datos de un diseño factorial se pueden eliminar los términos de orden superior para introducir el efecto de curvatura mediante la adición de términos cuadráticos:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{i < j=2}^k b_{ij} X_i X_j$$

*Ecuación 2.8*  
i=1,2, ..., k

Al añadir los términos  $X_i^2$  se obtiene el modelo cuadrático:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{i < j=2}^k b_{ij} X_i X_j$$

*Ecuación 2.9*

La siguiente expresión muestra el caso de que se tenga una sola variable independiente:

$$Y = b_0 + b_1 X + b_{11} X^2$$

*Ecuación 2.10*

Mientras que para dos variables independientes se tiene:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2$$

*Ecuación 2.11*

La ecuación anterior además de ser una expresión muy simple que describe de manera real las curvaturas de Y contra X, permite caracterizar una gran variedad de superficies; el único requisito es la determinación de los coeficientes adecuados.

La ecuación cuadrática equivale a la expansión del modelo a una Serie de Taylor alrededor del origen de una región, despreciando los términos de orden superior a dos. La diferencia es que la serie se ajusta exactamente al centro de modo que disminuye al alejarse de él mientras que en la ecuación cuadrática, obtenida por el método de mínimos cuadrados, el error se distribuye en toda la región. Por ello, es necesario validar el ajuste del modelo mediante la incursión de métodos numéricos y gráficos.

Para investigar si el modelo cuadrático refleja el comportamiento de los datos se requiere hacer un análisis por suma de cuadrados del error en: Error puro de repetición y Por falta de ajuste de la suma de los mínimos cuadrados. Cuando la falta de ajuste sea muy grande, entonces deberá descartarse el modelo cuadrático y no interpolar dentro de la región de estudio.

La suma de cuadrados del error puro se determina mediante la repetición de resultados en el punto central del diseño de superficie de respuesta, mientras que la suma de cuadrados del error puro se determinan mediante el uso de ecuaciones estadísticas.

Otro criterio adicional para la determinación de los errores, que ayuda a visualizar el comportamiento de la respuesta obtenida a partir de las predicciones del modelo, consiste en el análisis de los gráficos de residuales.

La importancia de éstos gráficos radica en la posibilidad de detectar linealidad, curvaturas y detección de resultados aberrantes o desbalance en la relación de dos variables. Las gráficas de residuales más sencillas son los diagramas de dispersión de los residuales con respecto a cada una de las variables independientes. Cuando los puntos de cada variable independiente no muestran tendencia alguna es probable suponer que el modelo lineal ajustado o cuadrático es el adecuado.

Una vez que se ajusta la ecuación cuadrática a los datos experimentales, en estudio de superficie de respuesta, la ecuación resultante se utiliza para investigar la relación entre sus variables.

El análisis de la superficie tiene como finalidad lo siguiente:

1. El encontrar el máximo o el mínimo de la respuesta medida.
2. El identificar las regiones en donde la respuesta es insensible a los cambios de las variables independientes.
3. El presentar los resultados en forma gráfica para el análisis visual de su comportamiento.

Las técnicas empleadas en los puntos anteriores son: Análisis gráfico y Gráficas de contorno, Interpretación analítica de superficies de respuesta y Métodos numéricos para interpretar superficies de respuesta.

## 2.7 Etapas en la Elección de un Modelo Cinético

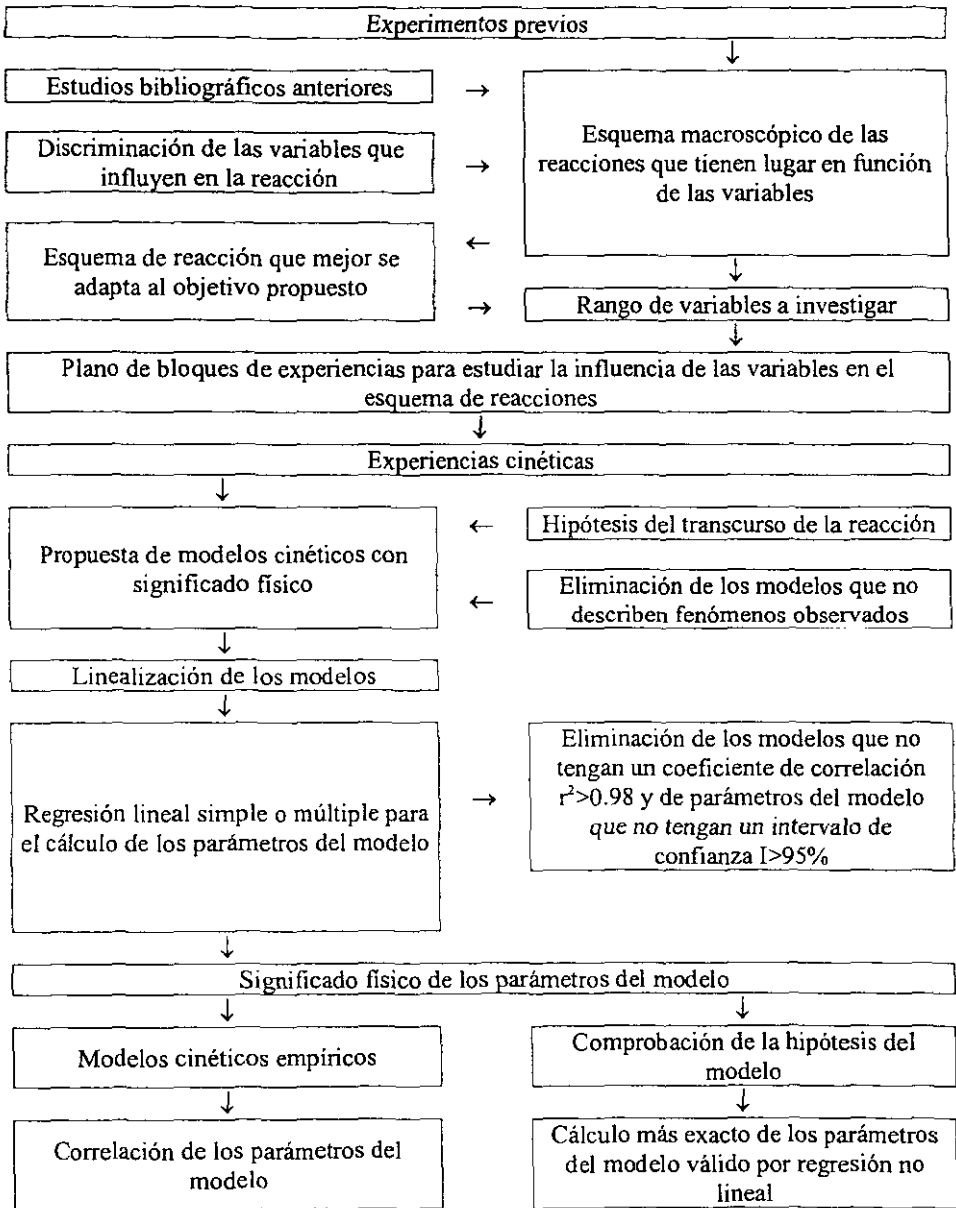


Figura 2.5. - Esquema general de elección de un modelo cinético.

## Conclusiones del Capítulo

- ◆ Mediante experimentos preliminares se exploró y determinó el dominio cinético de la reacción de hidrogenación de naftaleno.
- ◆ Se plantearon los experimentos a desarrollar, se determinaron tanto las técnicas experimentales como el plan de trabajo para evaluar la reacción de hidrogenación de naftaleno.
- ◆ Mediante bases teóricas se justifica la incursión del diseño de experimentos en la reacción prueba de naftaleno.
- ◆ De manera esquemática se conjuntan las ideas teóricas del diseño de experimentos y de las etapas experimentales elegidas para evaluar la reacción de hidrogenación de naftaleno.
- ◆ Las condiciones experimentales fueron obtenidas para evaluar la cinética de la reacción de hidrogenación de naftaleno disuelto en n-hexadecano.

## Capítulo 3

# DISEÑO DE EXPERIMENTOS

### Resumen del Capítulo

El presente capítulo se muestra en cuatro secciones y esta dedicado al Diseño de Experimentos factorial de la reacción de hidrogenación de naftaleno.

El *Diseño de Diagnóstico* (Screening Designs) se desarrolla en las tres primeras secciones del capítulo, mientras que la cuarta sección se refiere al *Diseño de Superficie de Respuesta*. Los diseños experimentales comprenden ajuste de modelos: estadístico e industrial, determinación de coeficientes polinomiales, efectos entre variables del proceso y criterios estadísticos de los ajustes obtenidos. Complementariamente, se presentan gráficos de las interacciones entre los niveles de los factores y las variables de respuesta de los experimentos, así como sus consiguientes pruebas estadísticas.

La primera de las tres secciones del Diseño de Diagnóstico de Experimentos comprende pruebas y ajustes de las reacciones libres de venenos de reacción. Se incorporan diseños factoriales  $2^k$  compuestos de 4 experimentos en una región de dos niveles, dos factores y dos variables de respuesta. En la segunda y tercera sección del diseño se hace un análisis similar al anterior pero se incorpora un factor adicional que implica la adición de azufre y nitrógeno como venenos de reacción, resultando así un diseño factorial de tipo  $2^k$ . Es decir, 8 experimentos compuestos por dos niveles, tres factores y dos variables de respuesta.

El Diseño de Superficie de Respuesta es una extensión del diseño mencionado en el párrafo anterior, sin embargo; éste se aplica exclusivamente para las reacciones libres de venenos. La incorporación de este diseño analiza la forma de la superficie de respuesta y la validez de la linealidad de los modelos obtenidos en los diseños de diagnóstico. El diseño es del tipo  $3^k$  con 9 experimentos, tres niveles, dos factores y dos variables de respuesta.

Los resultados experimentales muestran en forma tabular las variables manipuladas y sus respuestas a tiempo de reacción constante de 8 horas. Así como los gráficos de los resultados experimentales y del ajuste de los modelos: estadístico e industrial. En cada sección se analizan los coeficientes de correlación de los modelos ajustados y se presentan gráficamente los datos de los criterios estadísticos del diseño experimental obtenido.

Al final del capítulo se proporcionan las conclusiones globales del análisis de los diseños experimentales evaluados.

## Modelo Lineal 2<sup>k</sup>, Reacción Libre de Venenos

### 3.1 Resultados Experimentales

La presente sección muestra el diseño factorial de Experimentos de Diagnóstico del tipo 2<sup>k</sup> para la reacción de hidrogenación de naftaleno libre de venenos de reacción.

Los resultados experimentales de la concentración molar de la reacción de HYD de naftaleno se muestran en la matriz experimental estándar para el diseño factorial 2<sup>2</sup> tomada a 2, 4 y 8 horas de reacción. Los valores fueron tomados a dos niveles de experimentación.

Expto.	P		T		Tetralina (M)			Decalinas (M)		
	(psi)	u c	(°C)	u c	8h	4h	2h	8h	4h	2h
1	500	-1	280	-1	0.40958	0.12856	0.0413	0.00574	0.00111	0.00053
2	1000	1	280	-1	0.62860	0.31710	0.1149	0.06180	0.01400	0.00330
3	500	-1	320	1	0.56260	0.28120	0.0582	0.01230	0.00350	0.00130
4	1000	1	320	1	0.73070	0.48270	0.1205	0.05570	0.01790	0.00450

Tabla 3.1. - Valores de las variables de respuesta proporcionados en forma dimensional y en unidades codificadas (u.c.).

Las figuras 3.1 y 3.2 muestran los resultados experimentales para la variable de respuesta, tetralina y decalinas totales, en función de los factores estudiados, Presión y Temperatura.

A partir de estos gráficos, los datos del sistema de reacción se pueden visualizar de manera sencilla. La construcción de los mismos se hace al mantener el tiempo de reacción constante. Los resultados mostrados a lo largo del capítulo son los obtenidos a 8 horas de reacción debido a que el comportamiento experimental de 2 y 4 horas de reacción mostraron tendencias similares en su comportamiento químico. Las respuestas experimentales son expresadas por gráficos de superficie de respuesta y gráficos de curvas de nivel en el rango experimental estudiado.

Los gráficos resultantes presentan ligeros efectos de curvatura tanto en el análisis de la superficie de respuesta como en la de las curvas de nivel. Lo cual sugiere que el análisis de experimentos de diagnóstico es apropiado para dar información preliminar del comportamiento de los resultados experimentales. Por lo tanto, los resultados fueron ajustados por medio de un modelo polinomial de coeficientes lineales.

Gráficos de los datos experimentales, de la reacción de HYD de naftaleno libre de venenos de reacción, tomados a 8 horas para el diseño factorial  $2^k$  ( $2^2$ ), es decir, dos factores a dos niveles.

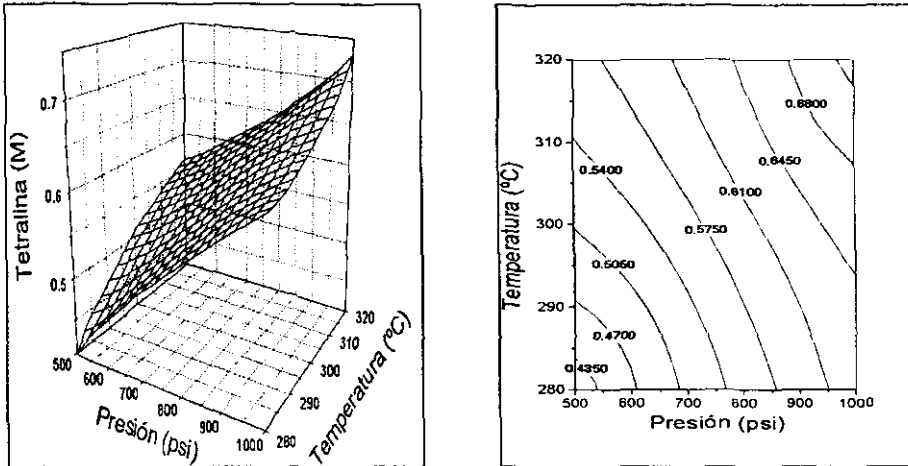


Figura 3.1. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina libre de venenos de reacción para el comportamiento temperatura contra presión.

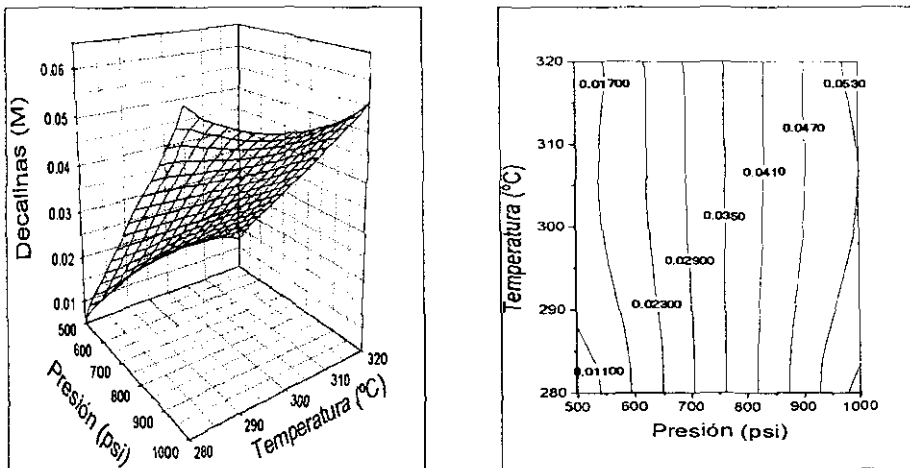


Figura 3.2. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales libre de venenos de reacción para el comportamiento temperatura contra presión.

### 3.2 Ajuste de datos

La tabla 3.2 muestra el resumen de los valores obtenidos mediante el ajuste de parámetros del diseño de experimentos para los modelos lineales: estadístico e industrial. Los resultados fueron ajustados mediante el programa de computadora "Statgraphics". El modelo Estadístico se obtiene a partir de las variables codificadas y el Industrial por los valores experimentales reales.

Criterios estadísticos y efectos obtenidos de los modelos estadístico e Industrial.

	Suma de cuads.		Media cuad.		Efecto		Desv estd.		% Acmdo
	Tet.	Decas	Tet.	Decas	Tet.	Decas	Tet.	Decas	Ambas
Cte.	-	-	-	-	0.5829	0.0339	-	-	-
A:P	0.0375	0.0025	0.0375	0.0025	0.1936	0.0497	1.383	1.383	0.87 (80)
B:T	0.0163	0.0000	0.0163	0.0000	0.1276	0.0002	0.674	0.210	0.00 (50)
AB	0.0006	0.0000	0.0007	0.0000	-0.026	-0.006	0.210	0.674	-0.87 (20)
ε. T	0.0000	0.0000							
C T	0.0544	0.0025							

R<sup>2</sup>=1

Tabla 3.2. - Criterios estadísticos para las variables de respuesta, tomadas a 8 horas de reacción.

### 3.3 Modelo Industrial (Construcción de las figuras 3.5 y 3.6)

- Tetralina como variable de respuesta:  

$$Y = -1.23702 + 0.001151 * X_p + 0.005099 * X_T - 2.546E - 6 * X_p X_T$$
- Decalinas totales como variable de respuesta:  

$$Y = -0.18486 + 0.000289 * X_p + 0.00048 * X_T - 6.33E - 7 * X_p X_T$$

### 3.4 Modelo Estadístico (Construcción de las figuras 3.7 y 3.8)

- Tetralina como variable de respuesta:  

$$Y = 0.58287 + 0.09678 * X_p + 0.06378 * X_T - 0.01273 * X_p X_T$$
- Decalinas totales como variable de respuesta:  

$$Y = 0.033885 + 0.024865 * X_p + 0.000115 * X_T - 0.003165 * X_p X_T$$

Ambas ecuaciones presentan un coeficiente de correlación igual a la unidad porque fueron ajustadas con dos puntos experimentales, es decir; con un par de puntos para los niveles superior e inferior.



### 3.5 Pruebas de Diagnóstico

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran la estimación del error cometido por el modelo lineal estadístico e industrial de la conversión de Tetralina y Decalinas en ausencia de venenos a 8 horas de reacción.

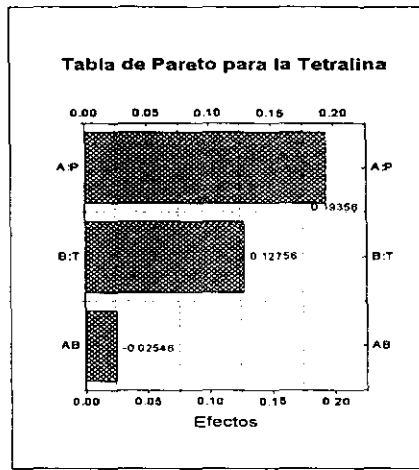
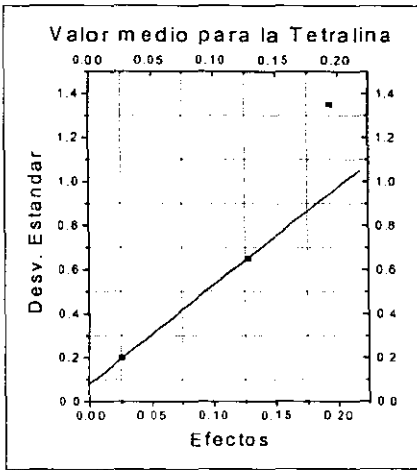


Figura 3.3. - Tetralina: a) desviación estándar contra efectos y b) Tabla de Pareto.

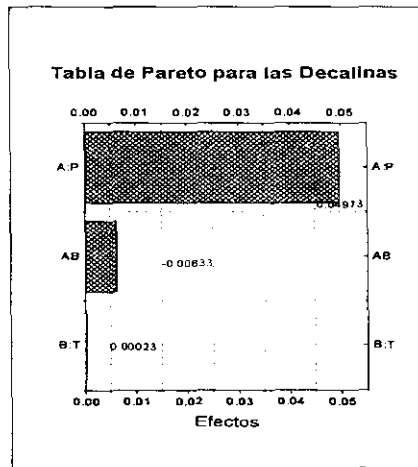
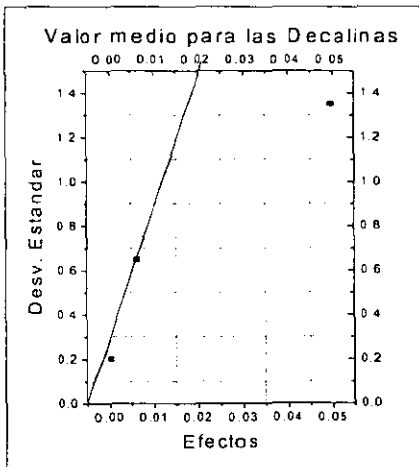


Figura 3.4. - Decalinas totales: a) desviación estándar contra efectos y b) Tabla de Pareto.

Gráficos de los datos generados por el modelo industrial lineal ajustado en la sección 3.3 para la reacción HYD de naftaleno libre de venenos. Los valores muestran la simulación a 8 horas de reacción para el diseño factorial  $2^k$  ( $2^2$ ), es decir, dos factores a dos niveles.

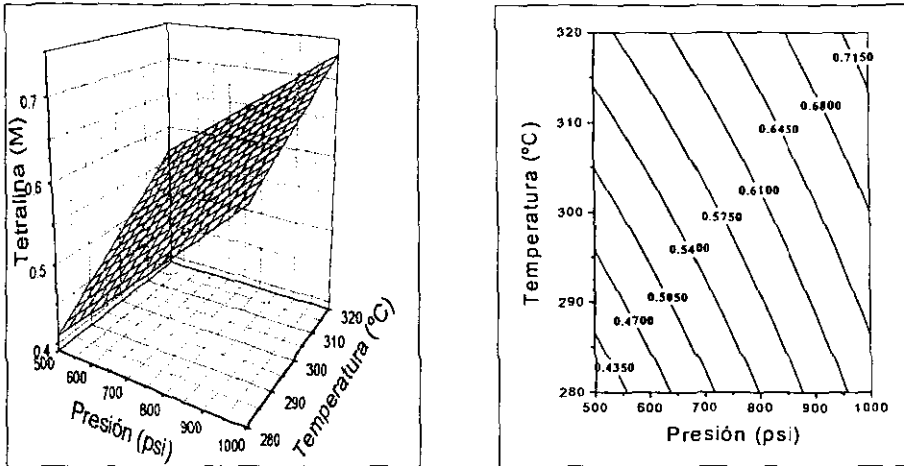


Figura 3.5. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina libre de venenos de reacción para el comportamiento temperatura contra presión.

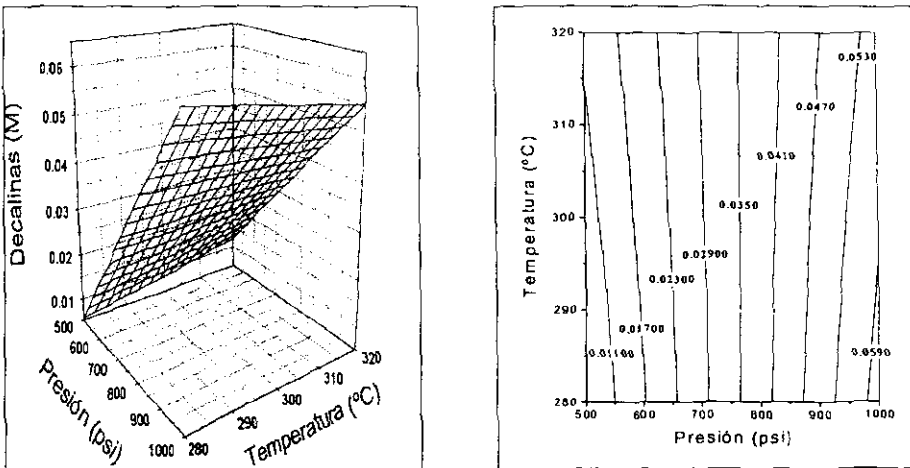


Figura 3.6. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales libre de venenos de reacción para el comportamiento Temperatura contra presión.

Gráficos de los datos generados por el modelo estadístico lineal ajustado en la sección 3.4 para la reacción HYD de naftaleno libre de venenos. Los valores muestran la simulación a 8 horas de reacción para el diseño factorial  $2^k$  ( $2^2$ ), es decir, dos factores a dos niveles.

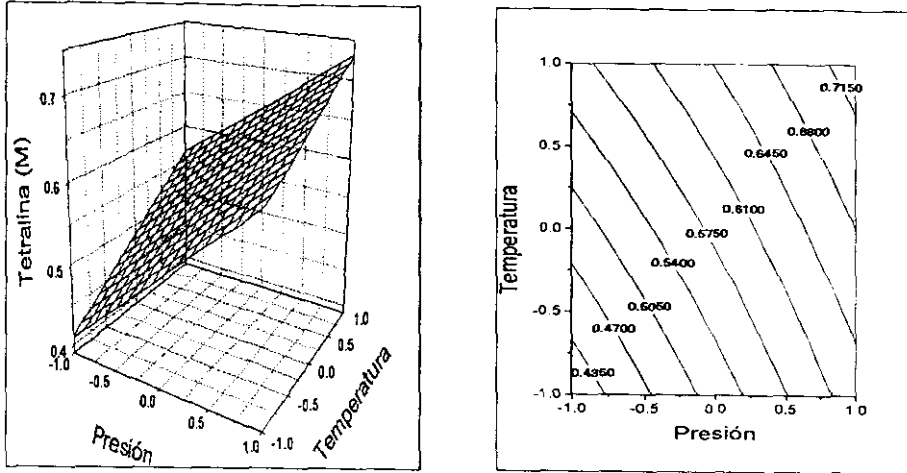


Figura 3.7. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina libre de venenos de reacción para el comportamiento temperatura contra presión

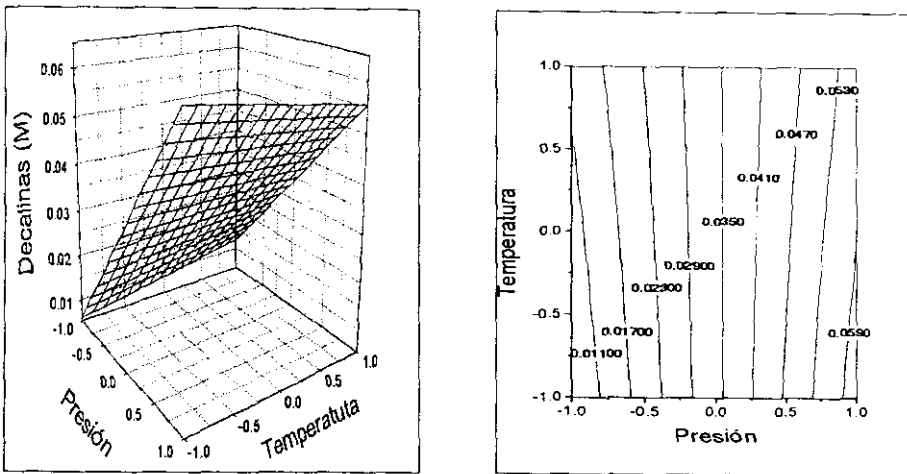


Figura 3.8. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales libre de venenos de reacción para el comportamiento Temperatura contra presión.

## Análisis de Resultados

Los modelos matemáticos de la sección 3.3 y 3.4 han sido evaluados para representar de forma gráfica los puntos obtenidos a partir de una función de dos variables, los cuales son: temperatura y presión, contra la variable de respuesta, tetralina y decalinas totales respectivamente. Los datos predichos se muestran en forma gráfica como superficie de respuesta de contorno y curvas de nivel en la reacción dentro del rango experimental estudiado. El sistema de reacción se puede visualizar de manera sencilla a partir de estos gráficos (Figuras 3.5 a 3.8).

Los gráficos anteriores, generados a partir de los modelos estadístico e industrial, muestran reproducibilidad y representatividad de los resultados experimentales, ya que describen su comportamiento en los rangos experimentados. Sin embargo, como el modelo es lineal, la forma de las curvas muestra tendencias más planas que las correspondientes a los valores experimentales obtenidos.

Las figuras 3.3 y 3.4 corresponden al diseño de experimentos de diagnóstico y se muestra que tanto en la tabla de efectos como en los gráficos de Pareto la interacción más importante, para ambas variables de respuesta, es la presión. Esto probablemente se debe a que la presión parcial del hidrógeno en la mezcla de reacción no se encuentra en el exceso como se supuso al inicio de los experimentos o que tal vez no logra estar en contacto con los reactantes ni catalizador durante la experimentación. También se observa que la segunda interacción en importancia es la *Presión Temperatura*, la cual presenta efectos cruzados que son indicados por los valores negativos de los efectos calculados. Esto es debido a que la reacción de HYD de naftaleno depende fuertemente de ambas variables termodinámicas.

De acuerdo a los resultados del presente diseño, la temperatura de operación parece no ser un factor tan significativo para la reacción de HYD de naftaleno en el rango experimental estudiado. Por esta razón, el efecto de curvatura posiblemente se debe principalmente a los efectos de la presión total.

La Tabla 3.2 de criterios estadísticos, en la columna de por ciento acumulado y desviación estándar, proporciona criterios de ajustes adecuados para los modelos estadístico e industrial.

Las expresiones polinomiales de primer orden fueron obtenidas a partir del diseño factorial de dos niveles y describen satisfactoriamente al campo experimental estudiado. Sin embargo se considera necesario emplear un diseño experimental más complejo que permita ajustar los datos de reacción a un modelo de potencia de segundo orden para así verificar el comportamiento de la reacción en sus puntos centrales. Así mismo, con fines comparativos, se efectuará un análisis de las regiones experimentadas en presencia de venenos de reacción.

## Modelo Lineal 2<sup>k</sup>, Reacción Envenenada con Azufre

### 3.6 Resultados Experimentales

La presente sección muestra el diseño factorial de Experimentos de Diagnóstico del tipo 2<sup>k</sup> para la reacción de hidrogenación de naftaleno en presencia de Azufre como veneno de reacción.

El número de experimentos efectuado en la obtención del modelo estadístico e industrial del tipo 2<sup>k</sup> aumentó en relación con los experimentos que no consideraban venenos de reacción. La adición de un factor (azufre como veneno) con sus consiguientes dos niveles de concentración aumentan el análisis de los efectos (y posibles curvaturas) en el comportamiento de la obtención de las variables de respuesta.

Los resultados experimentales de la concentración molar de la reacción de HYD de naftaleno con 120 y 500 ppm de azufre se muestran en la matriz experimental estándar para el diseño factorial 2<sup>3</sup> tomada a 2, 4 y 8 horas de reacción. Los valores expresan dos niveles de experimentación.

Expto.	P		T		Azufre		Tetralina (M)			Decalinas (M)		
	(psi)	u.c.	(°C)	u.c.	(ppm)	u.c.	8h	4h	2h	8h	4h	2h
1	500	-1	280	-1	120	-1	0.3540	0.1471	0.0720	0.0055	0.0051	0.0044
2	1000	1	280	-1	120	-1	0.5863	0.2746	0.1085	0.0382	0.0101	0.0036
3	500	-1	320	1	120	-1	0.5059	0.2643	0.0697	0.0136	0.0056	0.0024
4	1000	1	320	1	120	-1	0.5711	0.2357	0.1131	0.0370	0.0071	0.0019
5	500	-1	280	-1	500	1	0.2916	0.1174	0.0422	0.0038	0.0016	0.0011
6	1000	1	280	-1	500	1	0.5695	0.2044	0.0847	0.0389	0.0074	0.0021
7	500	-1	320	1	500	1	0.4430	0.1673	0.0653	0.0126	0.0029	0.0010
8	1000	1	320	1	500	1	0.5527	0.2989	0.1638	0.0427	0.0110	0.0046

Tabla 3.3. - Valores de las variables de respuesta proporcionados en forma dimensional y en unidades codificadas (u.c.).

Los gráficos de las figuras 3.9 a 3.14 muestran los resultados experimentales para la variable de respuesta, tetralina y decalinas totales, en función de los factores estudiados, Presión, Temperatura y Azufre.

Debido a que el número de experimentos aumentó en relación con los generados en los del diseño de diagnóstico, el análisis de resultados es más complejo, así que éste deberá hacerse manteniendo una variable constante y analizando a las otras dos variables restantes. El procedimiento se repite hasta que se han comparado todas las variables del proceso.

A partir de gráficos, los datos del sistema de reacción se pueden visualizar de manera sencilla. La construcción de los mismos se hace manteniendo el tiempo de reacción constante a 8 horas. Las respuestas experimentales se expresan por medio de gráficos de superficie de respuesta y gráficos de curvas de nivel en el rango experimental estudiado para mostrar el comportamiento de:

1. Temperatura contra Presión (primer caso).
2. Temperatura contra Azufre (segundo caso).
3. Presión contra Azufre (tercer caso).

En el análisis de los gráficos de superficie de respuesta y de curvas de nivel (Figuras 3.9 a 3.14) obtenidos a partir de la tabulación de los puntos experimentales de la reacción de HYD se aprecia que en el caso *temperatura contra presión* es más notoria la existencia de ligeros efectos de curvatura cuando las curvas son comparadas con las obtenidas en los dos casos restantes.

Debido a que los efectos de curvatura en los gráficos son muy ligeros, inicialmente se sugiere que el análisis de experimentos de diagnóstico es apropiado para dar información preliminar en el comportamiento de los resultados experimentales. Por tanto, los resultados ajustados por medio de las ecuaciones de los modelos con coeficientes lineales son adecuados.

Gráficos de los datos experimentales, de la reacción de HYD de naftaleno en presencia de azufre como veneno de reacción, tomados a 8 horas para el diseño factorial  $2^3$  ( $2^3$ ), es decir; tres factores a dos niveles.

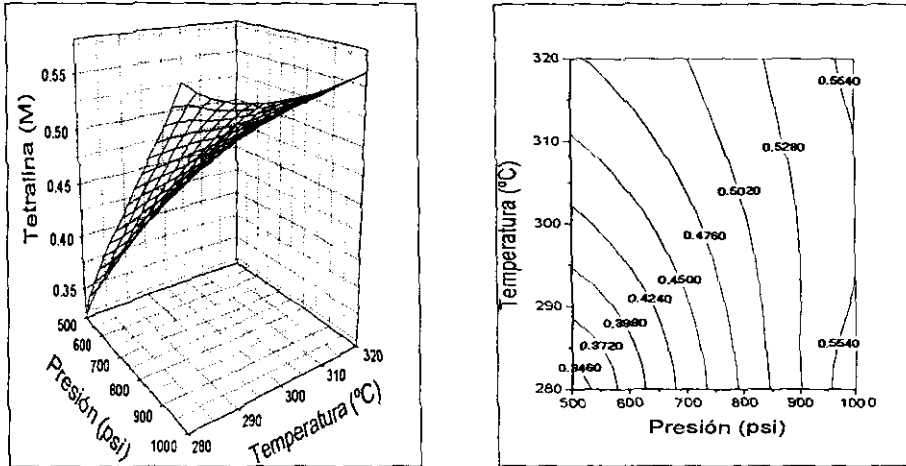


Figura 3.9. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina con azufre como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

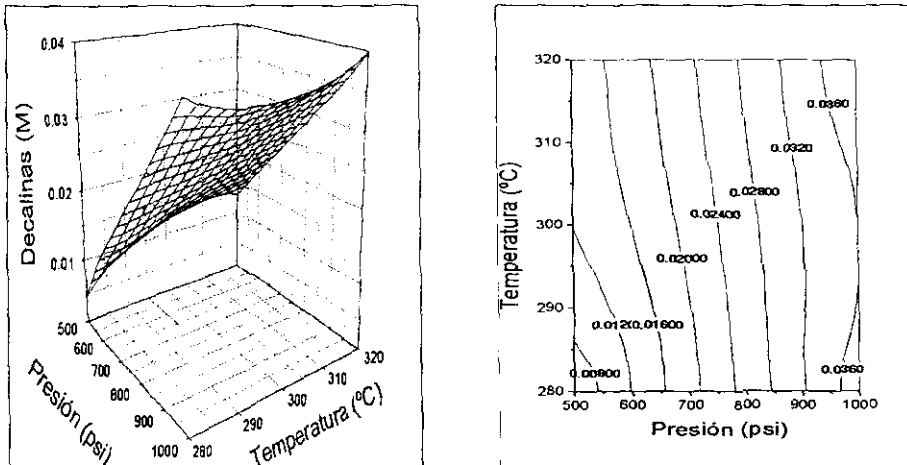


Figura 3.10. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas Totales con azufre como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

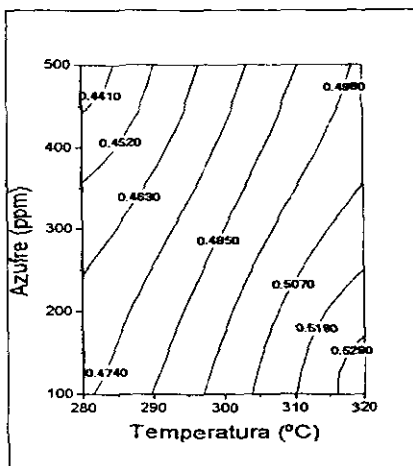
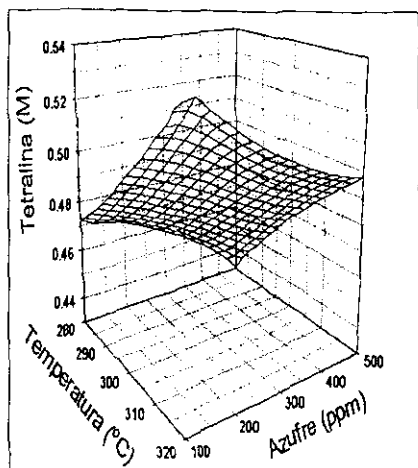


Figura 3.11. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra temperatura.

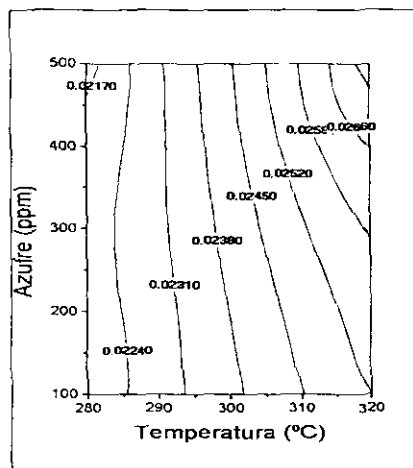
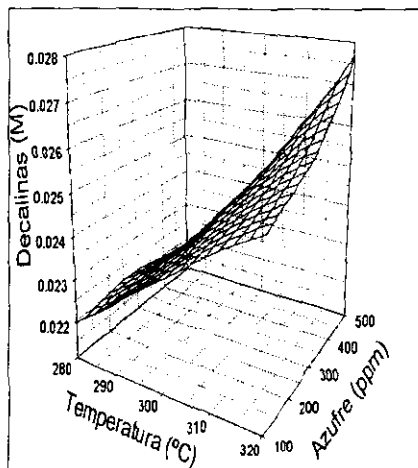


Figura 3.12. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales. en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra temperatura.



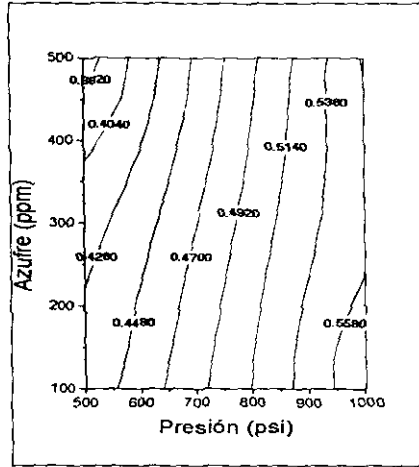
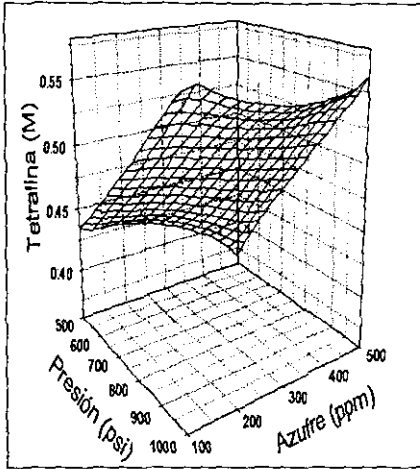


Figura 3.13. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

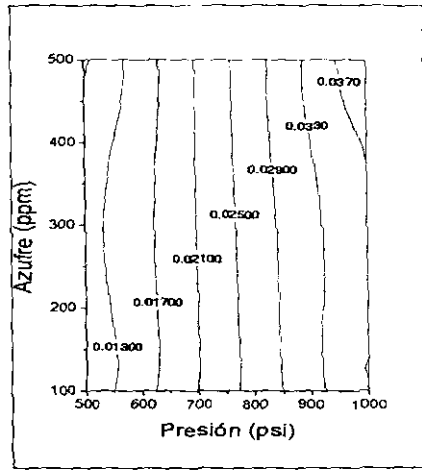
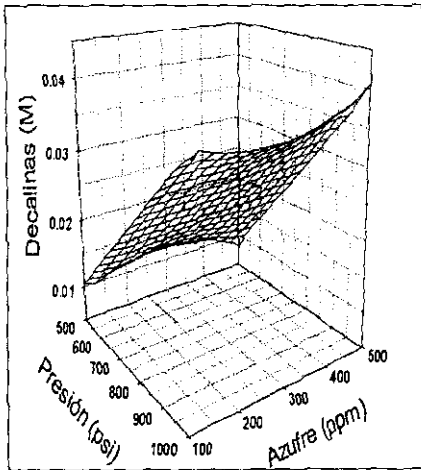


Figura 3.14. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

### 3.7 Ajuste de datos

La tabla 3.4 muestra el resumen de valores obtenidos mediante el ajuste de parámetros del diseño de experimentos para los modelos lineales: estadístico e industrial. Los resultados fueron obtenidos mediante el programa de computadora "Statgraphics". El modelo Estadístico se obtiene a partir de las variables codificadas y el Industrial por los valores reales.

	Suma de cuads.		Media cuad.		Efecto		Desv estd.		% Acdo
	Tet.	Decas	Tet.	Decas	Tet.	Decas	Tet.	Decas	
Cte.	-	-	-	-	0.4843	0.0240	-	-	-
A:P	5.9E-2	1.8E-3	5.9E-2	1.8E-3	0.1713	0.0303	1.803	1.803	1.3645
B:T	9.2E-3	4.8E-5	9.2E-3	4.8E-5	0.0678	0.0049	0.921	1.242	0.7583
C:S	3.2E-3	1.7E-6	3.2E-3	1.7E-6	-0.040	0.0009	0.674	0.090	-0.7583
AB	1.4E-2	2.6E-5	1.4E-2	2.6E-5	-0.084	-0.004	1.242	0.921	-1.3645
AC	1.0E-3	1.0E-5	1.0E-3	1.0E-5	0.0225	0.0023	0.464	0.674	0.3529
BC	5.5E-7	4.1E-6	6.0E-7	4.1E-6	-0.001	0.0014	0.272	0.469	-0.3529
ABC	1.5E-7	2.3E-6	2.0E-7	2.3E-6	-0.000	0.0011	0.090	0.272	0.0000
ε. T	0.0000	0.0000							
C T	8.6E-2	1.9E-3							

R<sup>2</sup> = 1

Tabla 3.4. - Criterios estadísticos para las variables de respuesta, tomadas a 8 horas de reacción.

### 3.8 Modelo Industrial (Construcción de las figuras 3.17 a 3.22)

- Tetralina como variable de respuesta:  

$$Y = -2.07587 + 2.77E-3 * X_p + 7.97E-3 * X_T - 2.95E-4 * X_S - 8.34E-6 * X_p X_T + 2.81E-7 * X_p X_S + 3.95E-8 * X_T X_S - 1.5E-10 * X_p X_T X_S$$
- Decalinas totales como variable de respuesta:  

$$Y = -0.156 + 2.13E-4 * X_p + 4.63E-4 * X_T + 5.60E-5 * X_S - 5.33E-7 * X_p X_T - 1.46E-7 * X_p X_S - 2.37E-7 * X_T X_S + 5.7E-10 * X_p X_T X_S$$

### 3.9 Modelo Estadístico (Construcción de las figuras 3.23 a 3.28)

- Tetralina como variable de respuesta:  

$$Y = 0.484 + 8.56E-2 * X_p + 3.39E-2 * X_T - 2.01E-2 * X_S - 4.19E-2 * X_p X_T + 1.13E-2 * X_p X_S - 2.63E-4 * X_T X_S - 1.37E-4 * X_p X_T X_S$$
- Decalinas totales como variable de respuesta:  

$$Y = 2.40E-2 + 1.52E-2 * X_p + 2.44E-3 * X_T + 4.63E-4 * X_S - 1.79E-3 * X_p X_T + 1.14E-3 * X_p X_S + 7.13E-4 * X_T X_S + 5.38E-4 * X_p X_T X_S$$

### 3.10 Pruebas de Diagnóstico

Las figuras 3.15 y 3.16 muestran la estimación del error cometido por los modelos lineales estadístico e industrial en la conversión de Tetralina y Decalinas en presencia de azufre como veneno de reacción. Puntos tomados a 8 horas de reacción.

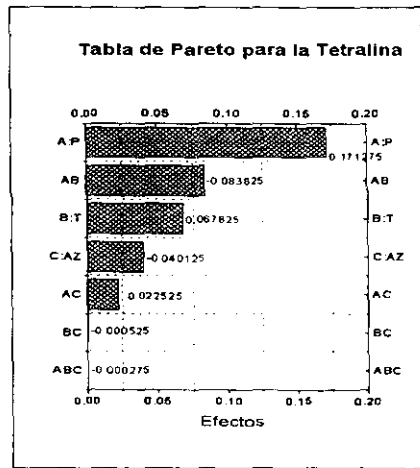
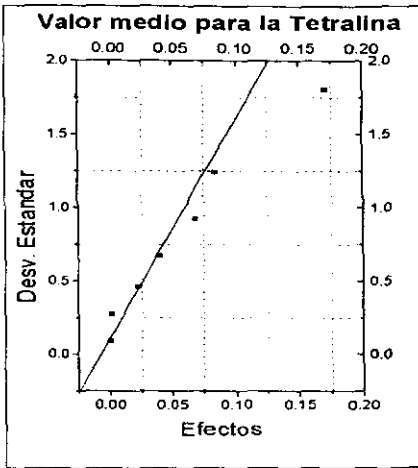


Figura 3.15. - Tetralina: a) desviación estándar contra efectos y b) Tabla de Pareto.

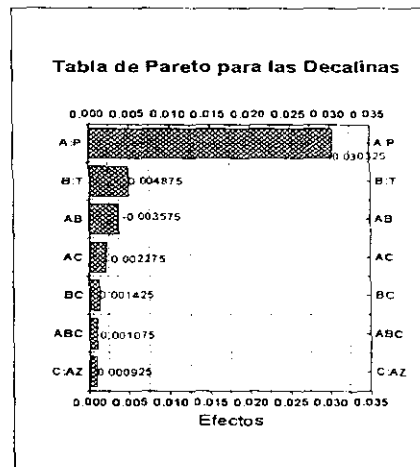
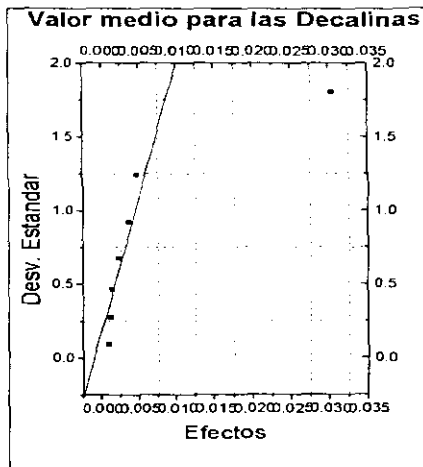


Figura 3.16. - Decalinas totales: a) desviación estándar contra efectos y b) Tabla de Pareto.

Gráficos de los datos generados por el modelo industrial lineal ajustado en la sección 3.8 para la reacción de HYD de naftaleno en presencia de azufre como veneno de reacción. Los valores muestran la simulación a 8 horas de reacción para el diseño factorial  $2^k$  ( $2^3$ ), es decir; tres factores a dos niveles.

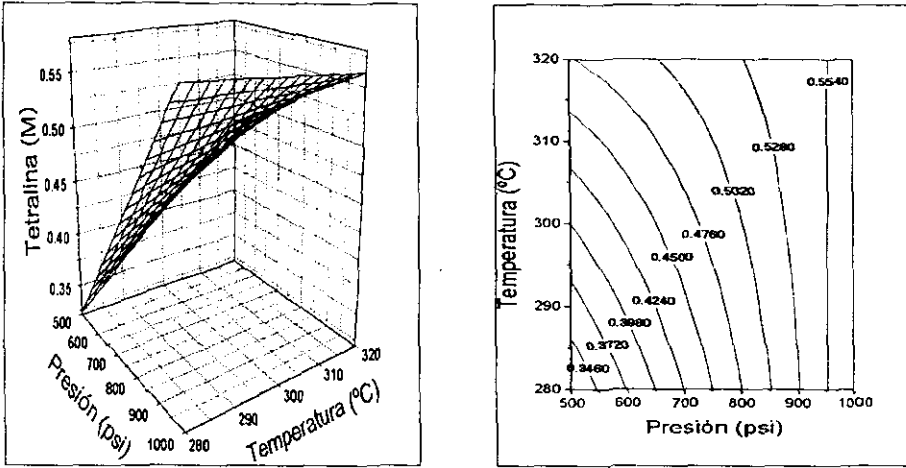


Figura 3.17. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

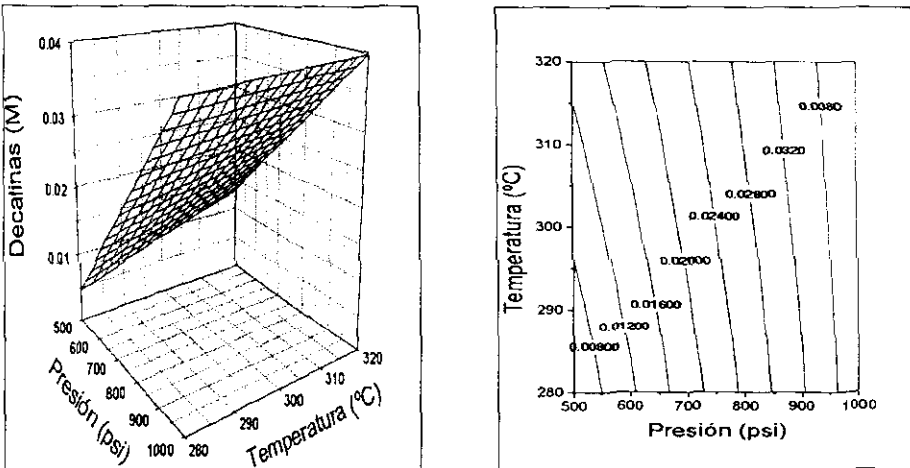


Figura 3.18. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas Totales en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

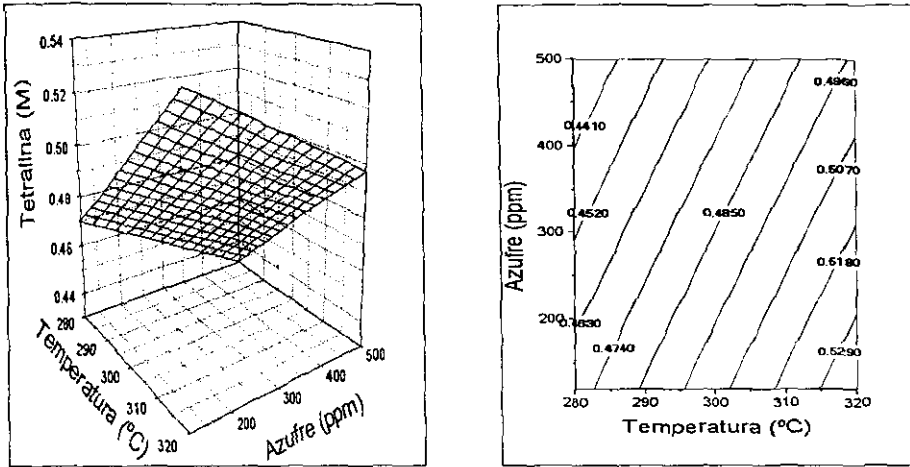


Figura 3.19. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra temperatura.

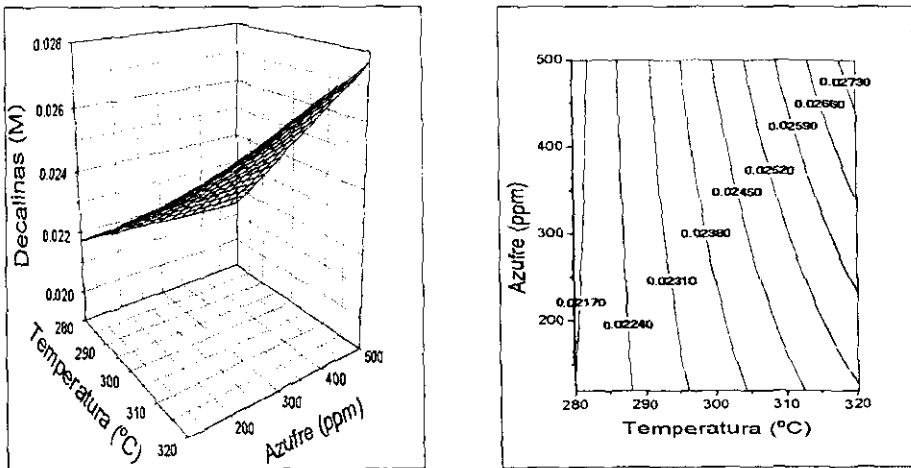


Figura 3.20. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra temperatura.

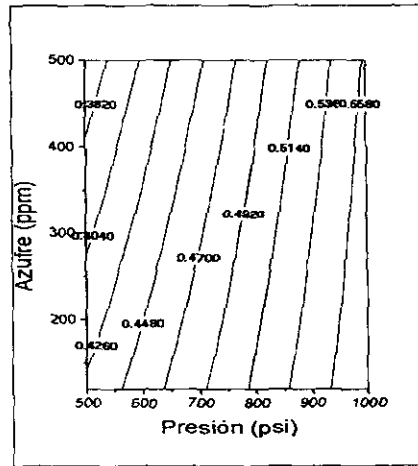
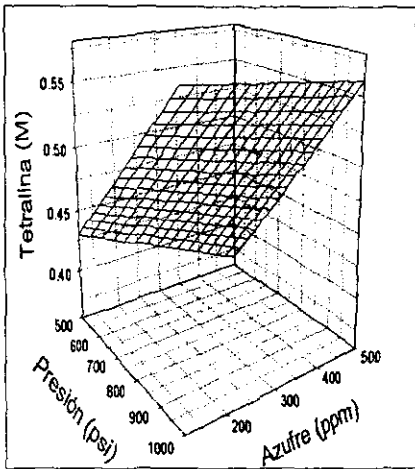


Figura 3.21. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

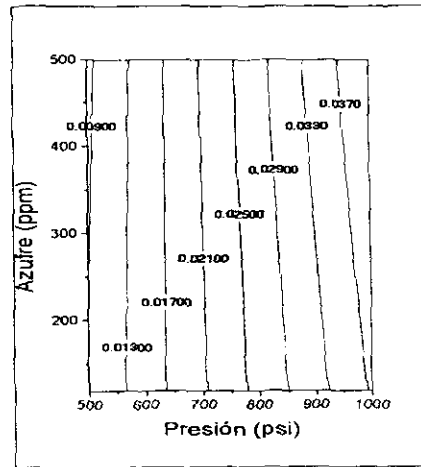
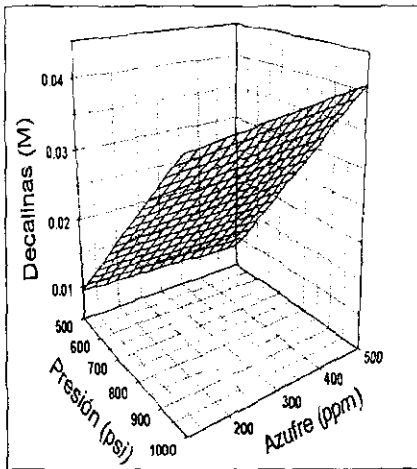


Figura 3.22. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

Gráficos de los datos generados por el modelo estadístico lineal ajustado en la sección 3.9 para la reacción de HYD de naftaleno en presencia de azufre como veneno de reacción. Los valores muestran la simulación a 8 horas de reacción para el diseño factorial  $2^k$  ( $2^3$ ), es decir, tres factores a dos niveles.

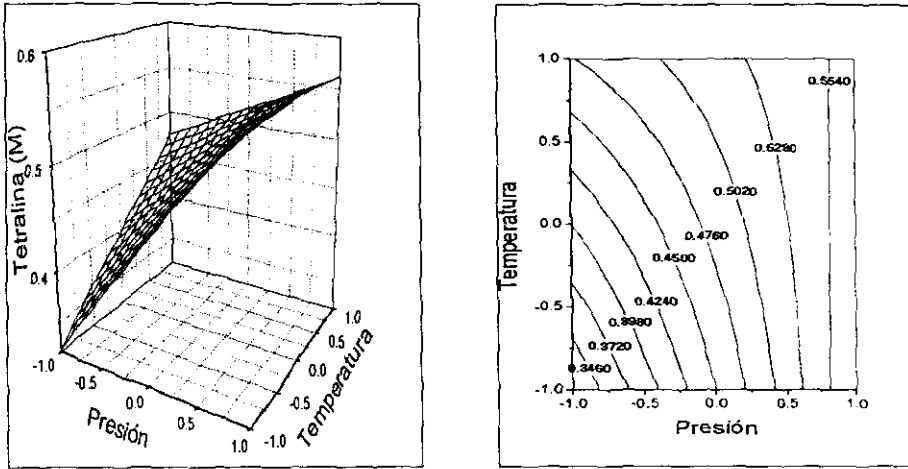


Figura 3.23. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

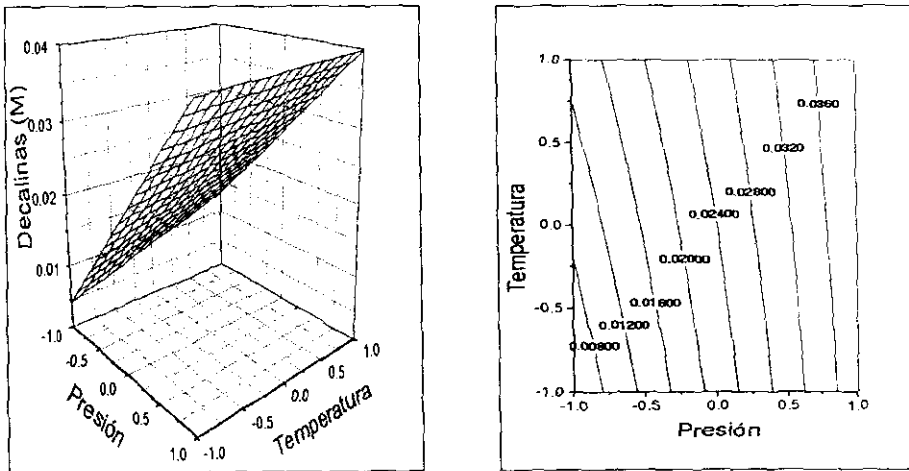


Figura 3.24. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

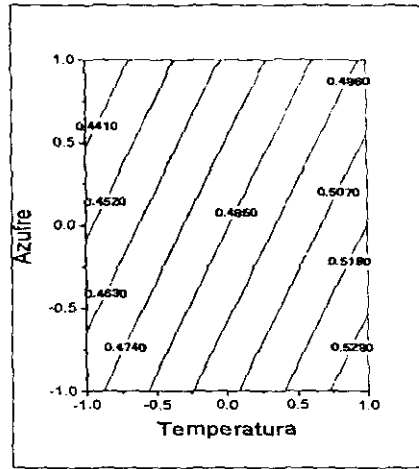
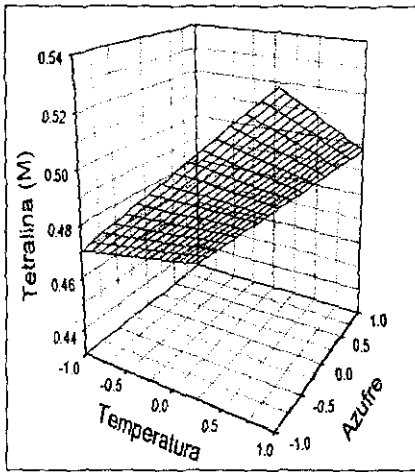


Figura 3.25. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Temperatura.

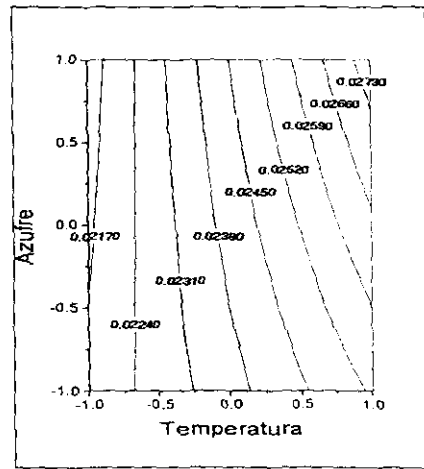
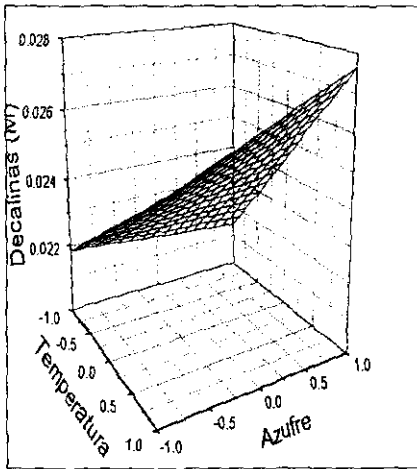


Figura 3.26. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Temperatura.



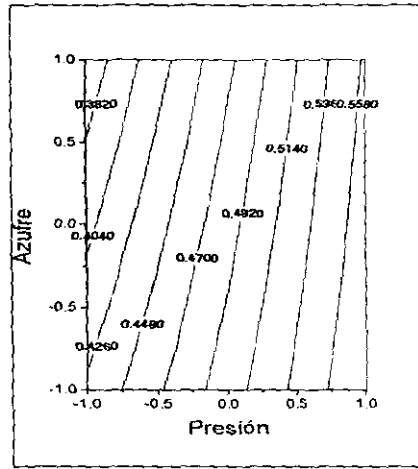
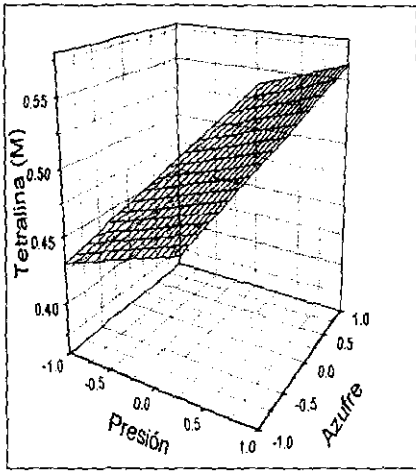


Figura 3.27. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

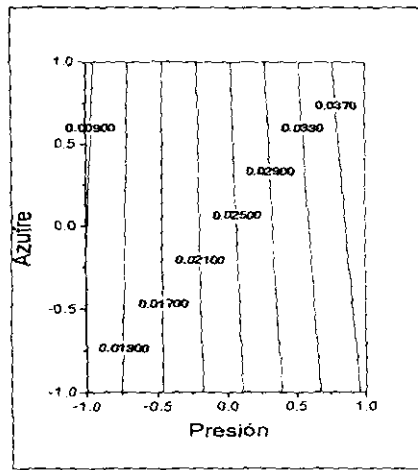
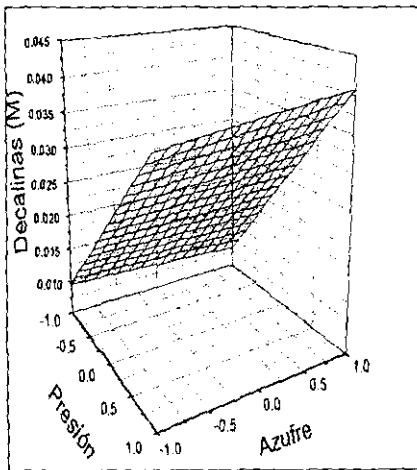


Figura 3.28. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de azufre como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

## Análisis de Resultados

Las expresiones matemáticas obtenidas en la sección 3.8 y 3.9 presentan un coeficiente de correlación igual a la unidad debido a que fueron ajustadas a partir de dos puntos experimentales situados en los niveles superior e inferior.

A partir de dichos modelos matemáticos se pueden evaluar los valores de la variable de respuesta para con ellos construir la gráfica de la función de tres variables. Dichas variables son presión, temperatura y concentración de azufre, contra la variable de respuesta, tetralina y decalinas totales, respectivamente.

El procedimiento para generar los puntos es mantener un punto medio fijo, para el valor de la variable que se mantendrá constante, y evaluar en el modelo los dos factores restantes. Una vez obtenidos los puntos, se repite el procedimiento para el otro factor y por último se procede a generar la gráfica de dichos valores.

Los gráficos resultantes se expresan mediante Superficie de Respuesta de Contorno y Curvas de Nivel dentro del rango experimental estudiado (Figuras 3.17 a 3.28). Ahora, el sistema de reacción se puede visualizar de manera sencilla a partir de la construcción de dichos gráficos.

Se observa que los gráficos anteriores, generados por los modelos estadístico e industrial, muestran buena reproducibilidad de los resultados experimentales, ya que describen su comportamiento en los rangos experimentados. Sin embargo, como el modelo es lineal, la forma de las curvas muestra tendencias ligeramente más planas que las correspondientes a los valores experimentales obtenidos.

De acuerdo a la tabla de efectos 3.4, y gráficos de Pareto (3.15b y 3.16b), se observa que la interacción más importante para ambas variables de respuesta es la presión en primer lugar y enseguida la temperatura. Esta respuesta se esperaba a partir de las conclusiones del diseño anterior. El análisis del gráfico de Pareto es más complicado debido al creciente número de coeficientes, sin embargo, se observa que la tercera interacción en importancia para la tetralina es la *Presión Temperatura*, la cual presenta efectos cruzados que son indicados por los valores negativos de los efectos calculados, cabe mencionar que para esta misma respuesta, la concentración de azufre presenta efectos cruzados de menor peso.

Nuevamente, el efecto de curvatura se debe principalmente a los efectos de la presión total en el sistema dentro del rango experimental estudiado. Los gráficos correspondientes a las pruebas de diagnóstico (desviación estándar 3.15a y 3.16a) proporcionan criterios de ajustes adecuados para los modelos estadístico e industrial.

Es posible observar que las expresiones polinomiales de primer orden obtenidas del diseño factorial de tres factores a dos niveles describen satisfactoriamente al campo experimental considerado.

## Modelo Lineal 2<sup>k</sup>, Reacción Envenenada con Nitrógeno

### 3.11 Resultados Experimentales

La presente sección muestra el diseño factorial de Experimentos de Diagnóstico del tipo 2<sup>k</sup> para la reacción de hidrogenación de naftaleno en presencia de Nitrógeno como veneno de reacción.

El número de experimentos efectuado en la obtención del modelo estadístico e industrial del tipo 2<sup>k</sup> aumentó en relación con los experimentos que no consideraban venenos de reacción. La adición de un factor (nitrógeno como veneno) con sus consiguientes dos niveles de concentración aumentan el análisis de los efectos (y posibles curvaturas) en el comportamiento de la obtención de las variables de respuesta.

Los resultados experimentales de la concentración molar de la reacción de HYD de naftaleno con 100 y 300 ppm de Nitrógeno se muestran en la matriz experimental estándar para el diseño factorial 2<sup>3</sup> tomada a 2, 4 y 8 horas de reacción. Los valores fueron tomados a dos niveles de experimentación.

Expto.	P		T		N <sub>2</sub>		Tetralina (M)			Decalinas (M)		
	(psi)	u.c.	(°C)	u.c.	(ppm)	u.c.	8h	4h	2h	8h	4h	2h
1	500	-1	280	-1	100	-1	0.2007	0.0685	0.02560	0.00151	0.00065	0.00055
2	1000	1	280	-1	100	-1	0.2993	0.1059	0.05100	0.00776	0.00225	0.00147
3	500	-1	320	1	100	-1	0.3870	0.1622	0.10107	0.00921	0.00237	0.00183
4	1000	1	320	1	100	-1	0.5596	0.2408	0.04940	0.03170	0.00830	0.00120
5	500	-1	280	-1	300	1	0.1152	0.0364	0.01140	0.00101	0.00051	0.00050
6	1000	1	280	-1	300	1	0.1856	0.0706	0.02140	0.00340	0.00140	0.00060
7	500	-1	320	1	300	1	0.3609	0.1138	0.03410	0.00930	0.00210	0.00130
8	1000	1	320	1	300	1	0.4682	0.1278	0.04520	0.02560	0.00360	0.00200

Tabla 3.5. - Valores de las variables de respuesta proporcionados en forma dimensional y en unidades codificadas (u.c.).

Los gráficos 3.29 a 3.34 muestran los resultados experimentales para la variable de respuesta, tetralina y decalinas totales, en función de los factores estudiados, Presión, Temperatura y Nitrógeno.

Debido a que el número de experimentos aumentó en relación con los generados en los del diseño de diagnóstico, el análisis de resultados es más complejo, así que éste deberá hacerse manteniendo una variable constante y analizando a las otras dos variables restantes. El procedimiento se repite hasta que se han comparado todas las variables del proceso.

A partir de estos gráficos, los datos del sistema de reacción se pueden visualizar de manera sencilla. La construcción de los mismos se hace manteniendo el tiempo de reacción constante a 8 horas. Las respuestas experimentales se expresan tanto por superficie de respuesta como por curvas de nivel, en el rango experimental estudiado, para mostrar el comportamiento de:

1. Temperatura contra Presión (primer caso).
2. Temperatura contra Nitrógeno (segundo caso).
3. Presión contra Nitrógeno (tercer caso).

En el análisis de los gráficos de superficie de respuesta y de curvas de nivel (3.29 a 3.34) obtenidos a partir de la tabulación de los puntos experimentales de la reacción de HYD se aprecia que en el caso *temperatura contra presión* es más notoria la existencia de ligeros efectos de curvatura, cuando las curvas son comparadas con las obtenidas en los dos casos restantes.

Debido a que los efectos de curvatura en los gráficos son muy ligeros, inicialmente se sugiere que el análisis de experimentos de diagnóstico es apropiado para dar información preliminar en el comportamiento de los resultados experimentales. Por tanto, los resultados ajustados por medio de las ecuaciones de los modelos con coeficientes lineales son adecuados.

Gráficos de los datos experimentales, de la reacción de HYD de naftaleno en presencia de nitrógeno como veneno de reacción, tomados a 8 horas para el diseño factorial  $2^k$  ( $2^3$ ), es decir; tres factores a dos niveles.

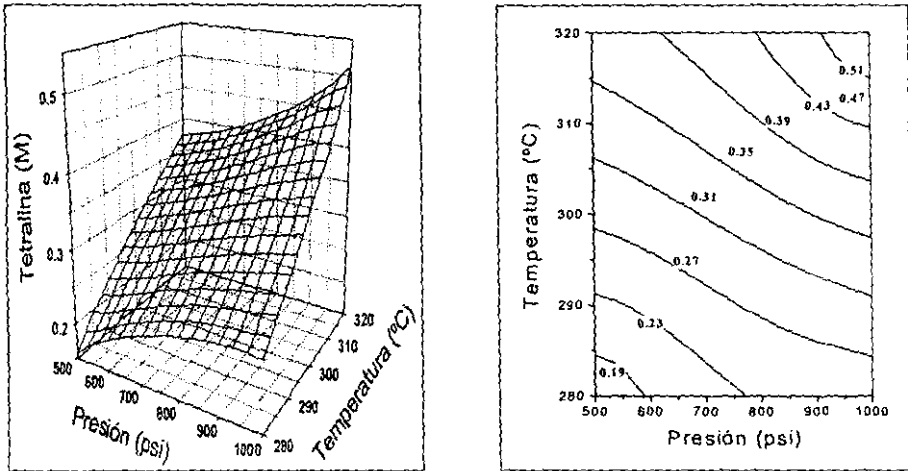


Figura 3.29. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

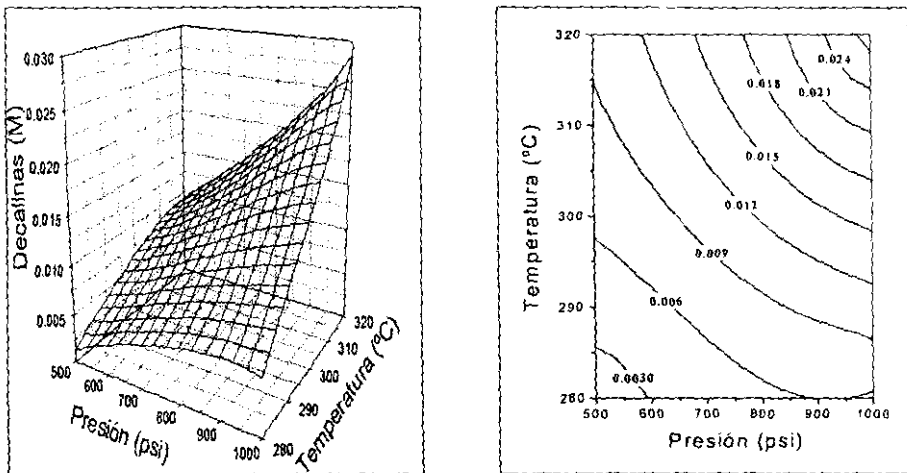


Figura 3.30. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

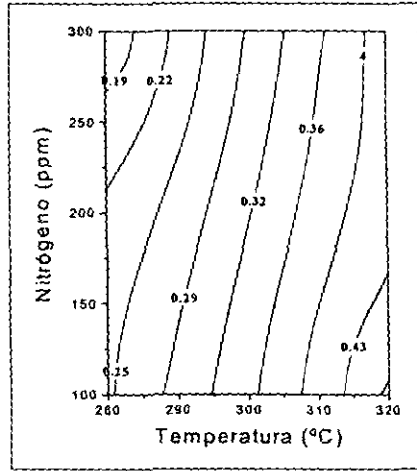
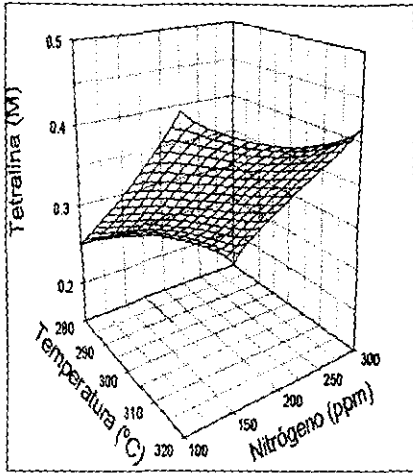


Figura 3.31. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Temperatura.

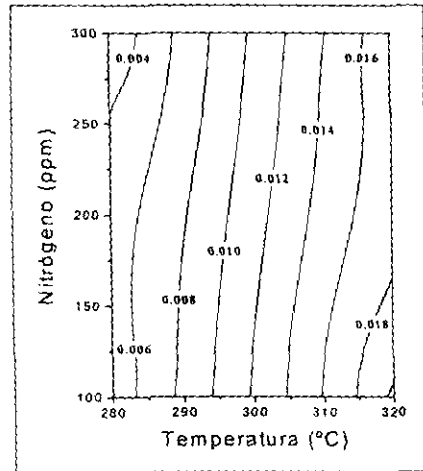
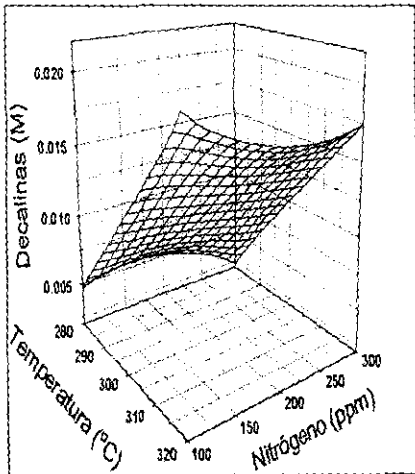


Figura 3.32. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Temperatura.

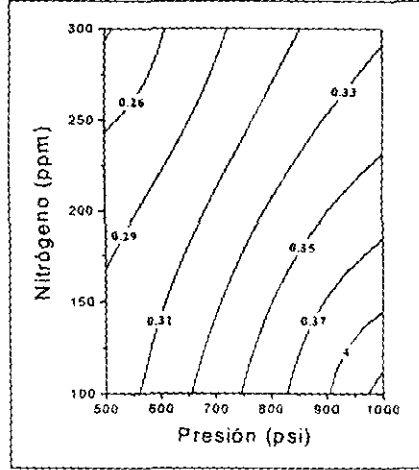
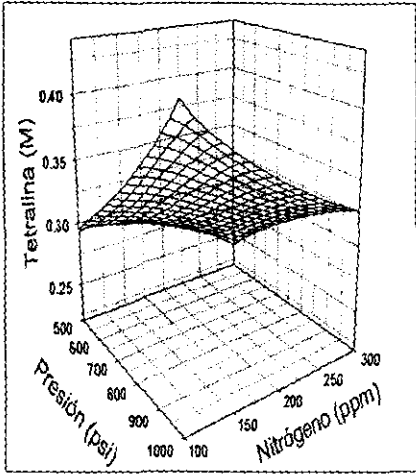


Figura 3.33. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

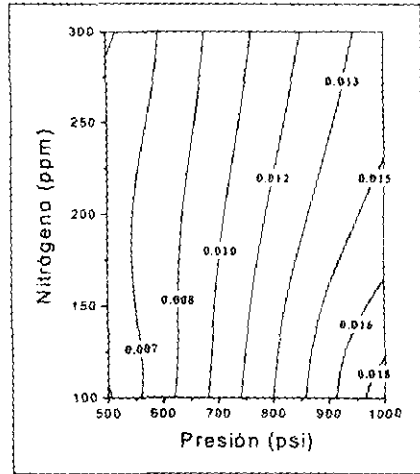
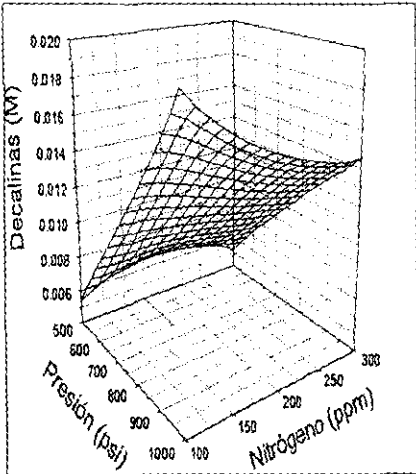


Figura 3.34. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

### 3.12 Ajuste de datos

La tabla 3.6 muestra el resumen de los valores obtenidos mediante el ajuste de parámetros del diseño de experimentos para los modelos lineales: estadístico e industrial. Los resultados fueron obtenidos mediante el programa de computadora "Statgraphics". El modelo Estadístico se obtiene a partir de las variables codificadas y el Industrial por los valores reales.

	Suma de cuads.		Media cuad.		Efecto		Desv estd.		% Acdo
	Tet.	Decas	Tet.	Decas	Tet.	Decas	Tet.	Decas	
Cte.	-	-	-	-	0.3221	0.0112	-	-	-
A:P	2.5E-2	2.8E-4	2.5E-2	2.8E-4	0.1122	0.0119	1.242	1.242	0.7583
B:T	1.2E-1	4.8E-4	1.2E-1	4.8E-4	0.2437	0.0155	1.803	1.803	1.3645
C:N <sub>2</sub>	1.3E-2	1.0E-5	1.3E-2	1.0E-5	-0.079	-0.003	0.921	0.674	-1.3645
AB	1.5E-3	1.1E-4	1.5E-3	1.1E-4	0.0277	0.0075	0.644	0.921	0.3529
AC	1.1E-3	1.0E-5	1.1E-3	1.0E-5	-0.023	-0.002	0.464	0.464	-0.7583
BC	8.3E-4	0.0000	8.3E-4	0.0000	0.0204	-0.000	0.272	0.090	0.0000
ABC	1.7E-4	0.0000	1.7E-4	0.0000	-0.009	-0.001	0.090	0.272	-0.3529
s. T	0.0000	0.0000							
CT	1.6E-1	9.1E-4							

$R^2 = 1$

Tabla 3.6. - Criterios estadísticos para las variables de respuesta, tomadas a 8 horas de reacción.

### 3.13 Modelo Industrial (Construcción de las figuras 3.37 a 3.42)

- Tetralina como variable de respuesta:

$$Y = -0.318 - 1.07E-3 * X_p + 1.60E-3 * X_T - 3.66E-3 * X_{N_2} + 4.63E-6 * X_p X_T + 2.32E-6 * X_p X_{N_2} + 1.20E-5 * X_T X_{N_2} - 9.28E-9 * X_p X_T X_{N_2}$$

- Decalinas totales como variable de respuesta:

$$Y = 6.37E-2 - 2.27E-4 * X_p - 2.50E-4 * X_T - 8.60E-5 * X_{N_2} + 8.70E-7 * X_p X_T + 1.25E-7 * X_p X_{N_2} + 3.67E-7 * X_T X_{N_2} - 5.8E-10 * X_p X_T X_{N_2}$$

### 3.14 Modelo Estadístico (Construcción de las figuras 3.43 a 3.48)

- Tetralina como variable de respuesta:

$$Y = 0.322 + 5.61E-2 * X_p + 0.122 * X_T - 3.96E-2 * X_{N_2} + 1.39E-2 * X_p X_T - 1.17E-2 * X_p X_{N_2} + 1.02E-2 * X_T X_{N_2} - 4.64E-3 * X_p X_T X_{N_2}$$

- Decalinas totales como variable de respuesta:

$$Y = 1.12E-2 + 5.93E-3 * X_p + 7.77E-3 * X_T - 1.36E-3 * X_{N_2} + 3.77E-3 * X_p X_T - 1.26E-3 * X_p X_{N_2} - 1.42E-4 * X_T X_{N_2} - 2.92E-4 * X_p X_T X_{N_2}$$



### 3.15 Pruebas de Diagnóstico

Las figuras 3.35 y 3.36 muestran la estimación del error cometido por los modelos lineales estadístico e industrial en la conversión de Tetralina y Decalinas en presencia de nitrógeno como veneno de reacción. Puntos tomados a 8 horas de reacción.

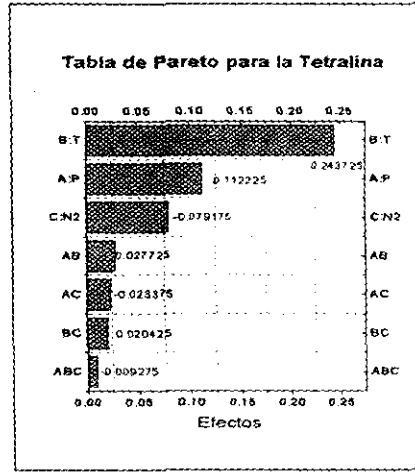
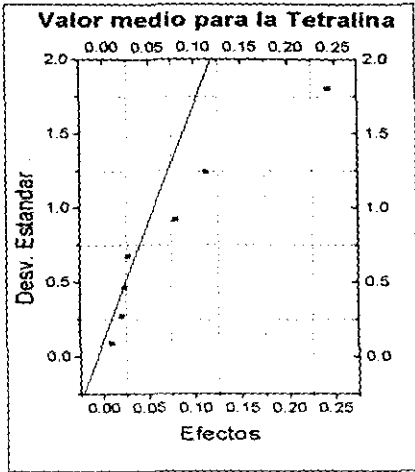


Figura 3.35. - Tetralina: a) desviación estándar contra efectos y b) Tabla de Pareto.

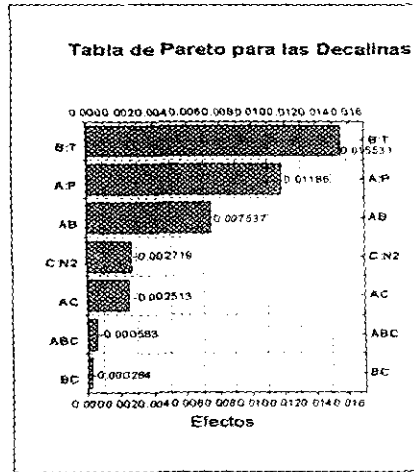
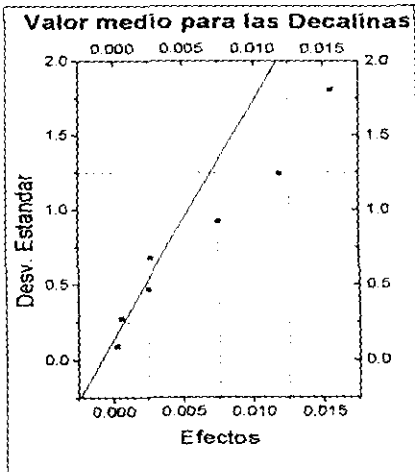


Figura 3.36. - Decalinas totales: a) desviación estándar contra efectos y b) Tabla de Pareto.

Gráficos de los datos generados por el modelo industrial lineal ajustado en la sección 3.13 para la reacción de HYD de naftaleno en presencia de nitrógeno como veneno de reacción. Los valores muestran la simulación a 8 horas de reacción para el diseño factorial  $2^3$  ( $2^3$ ), es decir, tres factores a dos niveles.

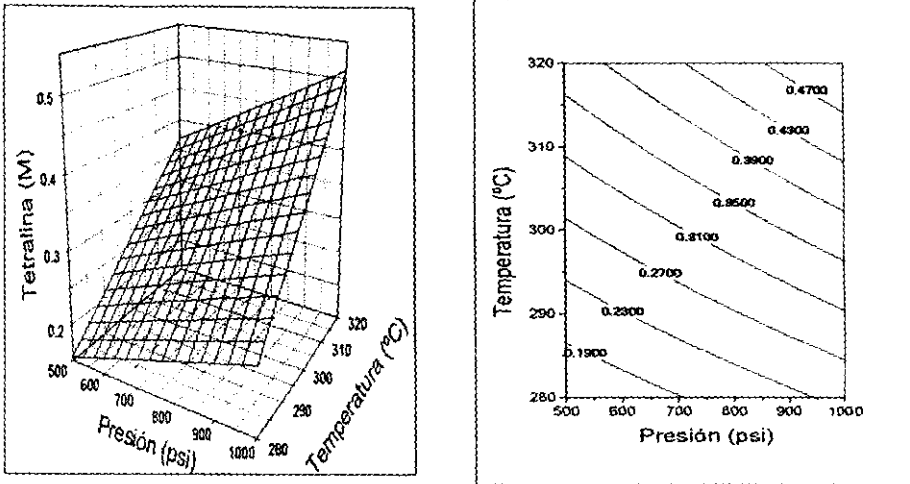


Figura 3.37. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

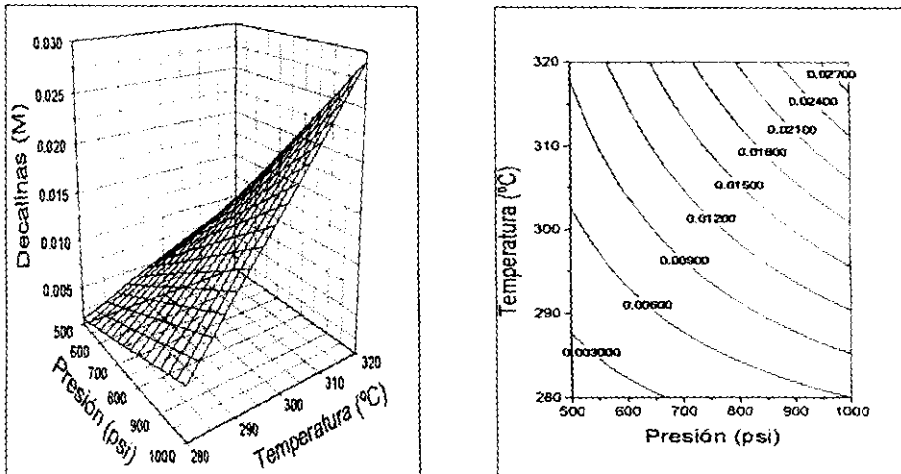


Figura 3.38. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

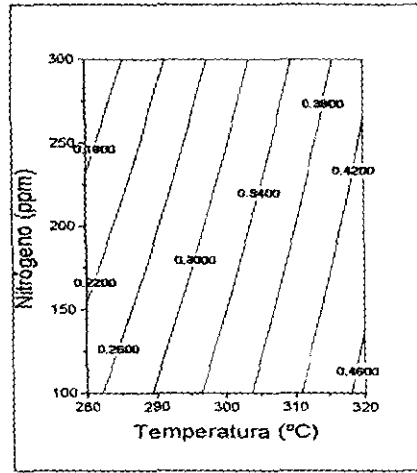
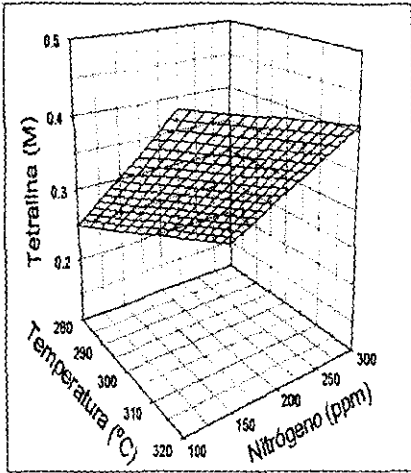


Figura 3.39. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Temperatura.

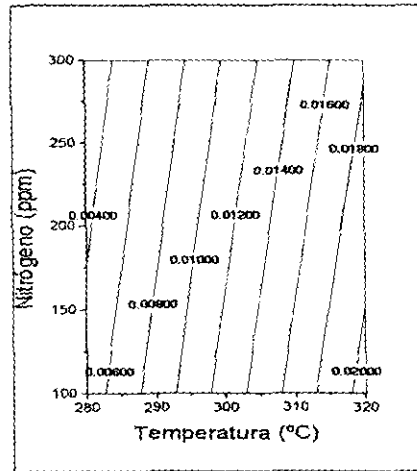
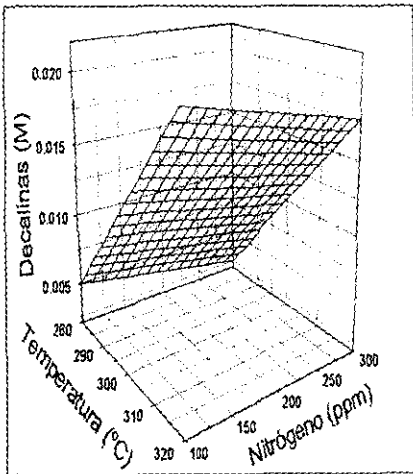


Figura 3.40. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Temperatura.

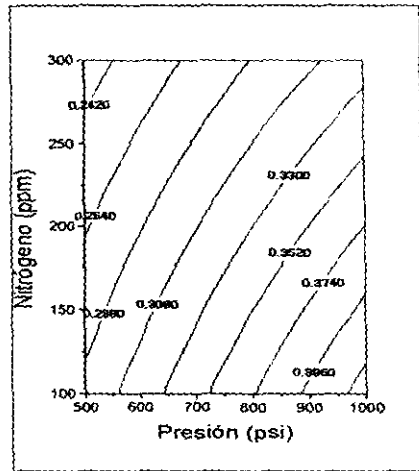
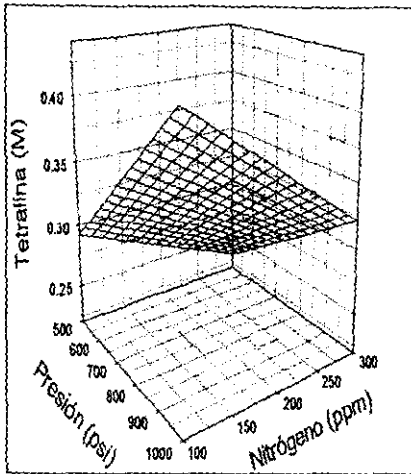


Figura 3.41. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

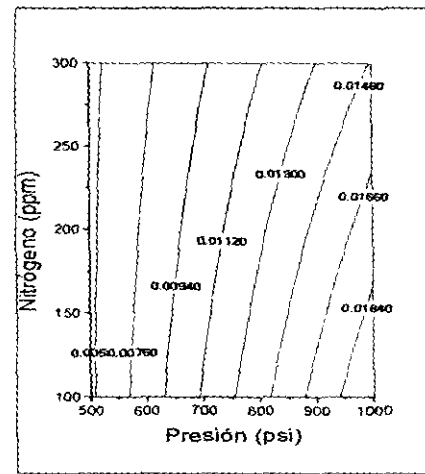
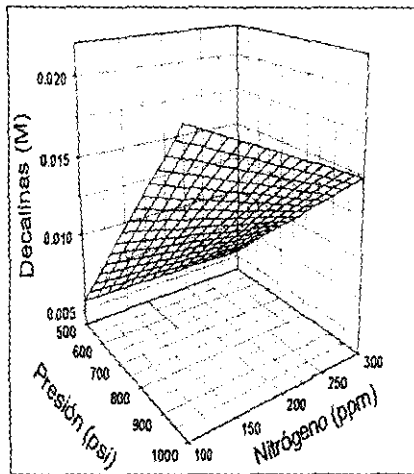


Figura 3.42. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

Gráficos de los datos generados por el modelo estadístico lineal ajustado en la sección 3.14 para la reacción de HYD de naftaleno en presencia de nitrógeno como veneno de reacción. Los valores muestran la simulación a 8 horas de reacción para el diseño factorial  $2^k$  ( $2^3$ ), es decir, tres factores a dos niveles.

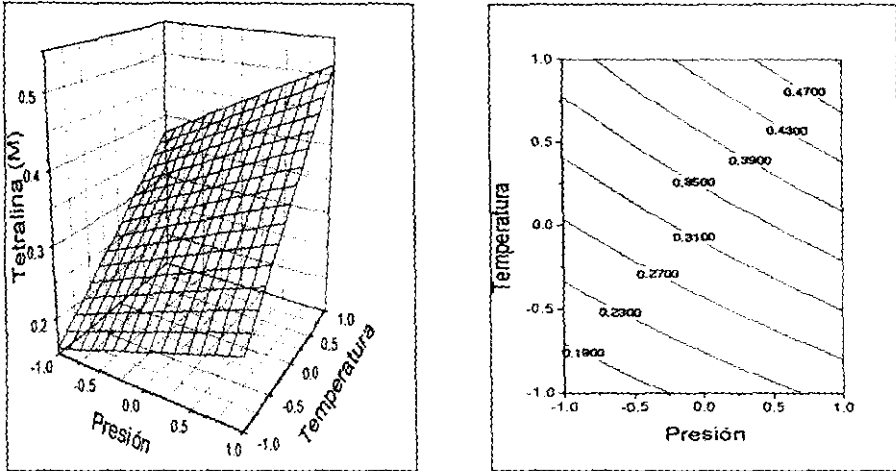


Figura 3.43. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

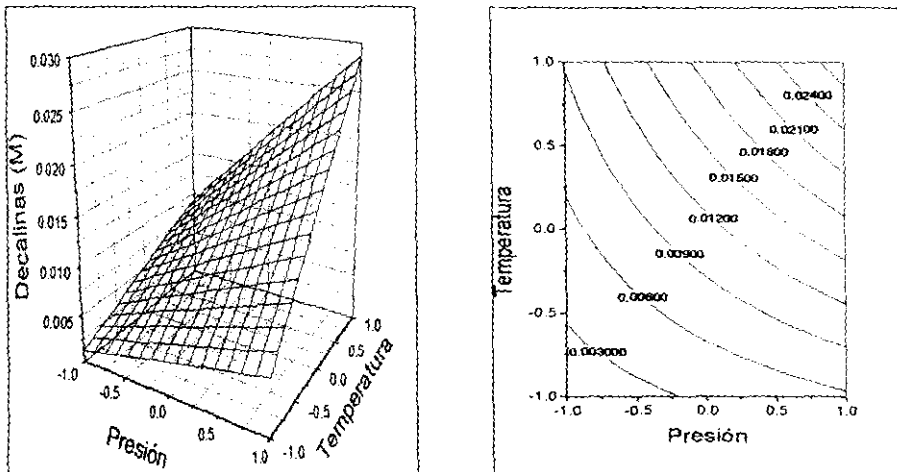


Figura 3.44. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

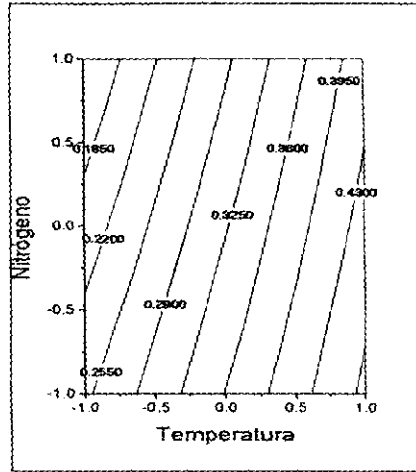
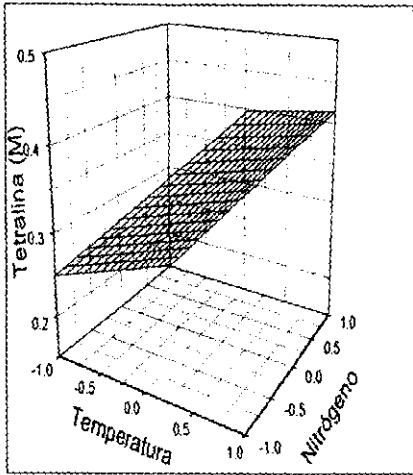


Figura 3.45. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Temperatura.

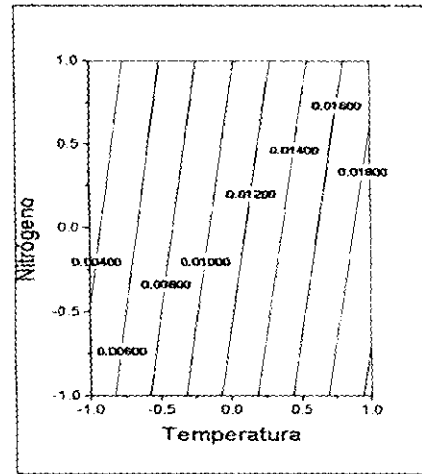
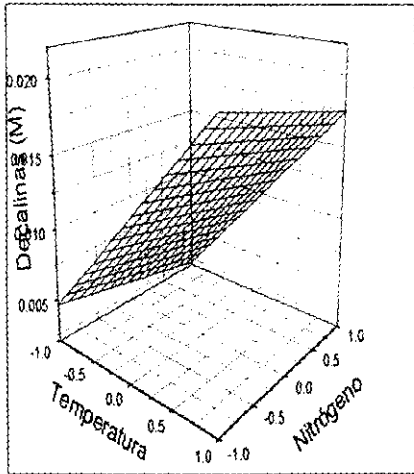


Figura 3.46. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Temperatura.

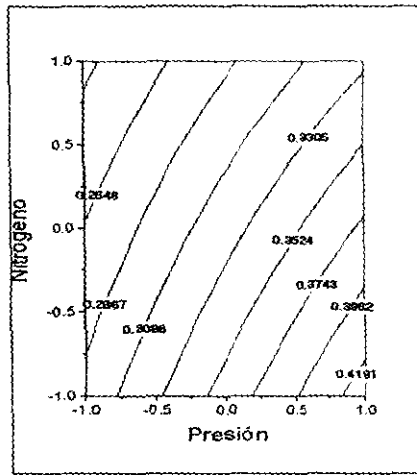
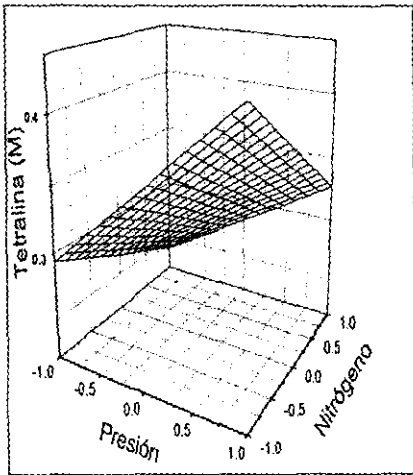


Figura 3.47. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

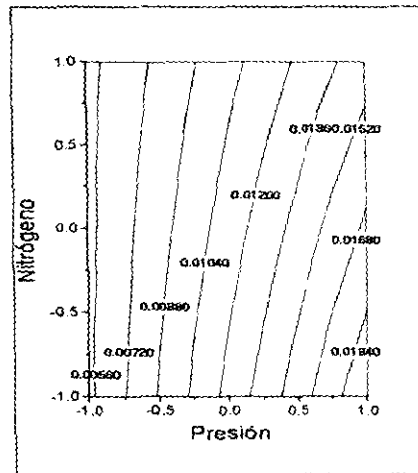
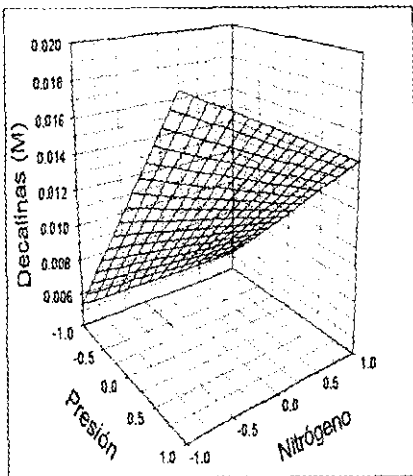


Figura 3.48. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales en presencia de nitrógeno como veneno de reacción para el comportamiento Veneno contra Presión.

## Análisis de Resultados

Las expresiones matemáticas obtenidas en la sección 3.13 y 3.14 presentan un coeficiente de correlación igual a la unidad debido a que fueron ajustadas a partir de dos puntos experimentales situados en los niveles superior e inferior.

A partir de dichos modelos matemáticos se pueden evaluar los valores de la variable de respuesta para con ellos construir la gráfica de la función de tres variables. Dichas variables son presión, temperatura y concentración de nitrógeno, contra la variable de respuesta, tetralina y decalinas totales, respectivamente.

El procedimiento para obtener los puntos a emplear en la construcción de los gráficos es similar al mencionado en la sección correspondiente a la reacción envenenada con azufre. Los gráficos generados son expresados mediante superficie de respuesta de contorno y curvas de nivel dentro del rango experimental estudiado.

Los gráficos obtenidos por los modelos estadístico e industrial (Figuras 3.37 a 3.48) muestran buena reproducibilidad de los resultados experimentales en los límites estudiados. Sin embargo, como el modelo es lineal, la forma de las curvas muestra tendencias ligeramente más planas que las correspondientes a los valores experimentales obtenidos.

En contraste, la columna de efectos en la tabla 3.6 y los gráficos de Pareto (3.35b y 3.36b), señalan que la interacción más importante, para ambas variables de respuesta, es la temperatura en primer lugar y enseguida la presión. La diferencia en los resultados del diseño anterior, tal vez se debe a que la energía de activación se ve afectada de manera negativa por la incursión de nitrógeno en el medio catalítico.

La tercera interacción en importancia para la tetralina es la presencia del *nitrógeno* y para las decalinas totales es la interacción de la *Presión Temperatura*. Probablemente estos efectos no son tan significativos debido al orden de magnitud existente entre la cantidad del producto de reacción obtenido en la primera y segunda hidrogenación de naftaleno.

Los gráficos correspondientes a las pruebas de diagnóstico en la desviación estándar (Figuras 3.35a y 3.36a) proporcionan criterios de ajustes adecuados por los modelos estadístico e industrial. Por lo tanto, es posible observar que las expresiones polinomiales de primer orden obtenidas del diseño factorial de tres factores con dos niveles describen al campo experimental considerado.



## Modelo no lineal 3<sup>k</sup>, Reacción Libre de Venenos

### 3.16 Resultados Experimentales

La presente sección muestra el diseño factorial de experimentos, Diseño de Superficie de Respuesta, del tipo 3<sup>k</sup> para la reacción de la hidrogenación de naftaleno libre de venenos de reacción.

En el análisis de resultados, de la primera sección del capítulo, se planteó la necesidad de introducir un modelo de segundo orden debido al efecto significativo de curvatura encontrado durante la etapa lineal. Por ello se adicionó un nivel intermedio que contabilizó cinco puntos experimentales al diseño factorial inicial del tipo 2<sup>k</sup> (2<sup>2</sup>).

Los experimentos adicionales en el diseño factorial con puntos centrales de tres niveles se definieron a partir de una variante del método experimental de Box & Hunter<sup>31</sup>. Los modelos resultantes expresan la superficie cuadrática de los modelos 3<sup>k</sup>. Los resultados experimentales de la concentración molar de la reacción de HYD de naftaleno se muestran en la matriz experimental estándar para el diseño factorial 3<sup>2</sup> tomada a 2, 4 y 8 horas de reacción. Los valores fueron tomados a tres niveles de experimentación.

Expto.	P		T		Tetralina (M)			Decalinas (M)		
	(psi)	u c	(°C)	u c	8h	4h	2h	8h	4h	2h
1	500	-1	280	-1	0.40958	0.12856	0.0413	0.00574	0.00111	0.00053
2	750	0	280	-1	0.51060	0.23530	0.1206	0.02260	0.00520	0.00210
3	1000	1	280	-1	0.62860	0.31710	0.1149	0.06180	0.01400	0.00330
4	500	-1	300	0	0.42910	0.18530	0.0932	0.00740	0.00220	0.00140
5	750	0	300	0	0.49260	0.23900	0.1528	0.01790	0.00420	0.00180
6	1000	1	300	0	0.68480	0.40050	0.1798	0.05140	0.01330	0.00400
7	500	-1	320	1	0.56260	0.28120	0.0582	0.01230	0.00350	0.00130
8	750	0	320	1	0.58400	0.26650	0.1205	0.02540	0.00560	0.00210
9	1000	1	320	1	0.73070	0.48270	0.1205	0.05570	0.01790	0.00450

Tabla 3.7. - Valores de las variables de respuesta proporcionados en forma dimensional y en unidades codificadas (u.c.).

Los Figuras 3.49 y 3.50 muestran los gráficos de los resultados experimentales para la variable de respuesta, tetralina y decalinas totales, en función de los factores estudiados, Presión y Temperatura. La elaboración de los mismos se hace manteniendo el tiempo de reacción constante a 8 horas. Las respuestas experimentales son expresadas por medio de gráficos de Superficie de Respuesta y de Curvas de Nivel.

<sup>31</sup> Box & Hunter. "Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building". John Wiley & Sons, Inc. USA 1976

Gráficos de los datos experimentales, de la reacción de HYD de naftaleno libre de venenos de reacción, tomados a 8 horas para el diseño factorial  $3^k$  ( $3^2$ ), es decir, dos factores a tres niveles.

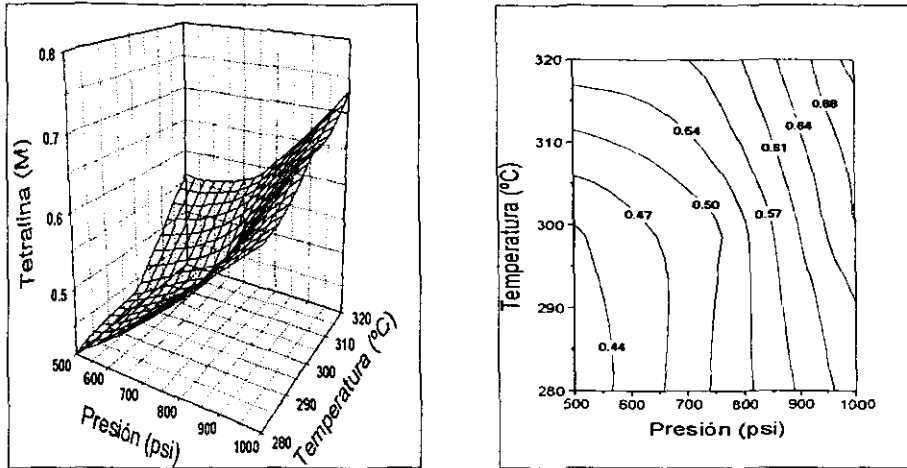


Figura 3.49. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina libre de venenos de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

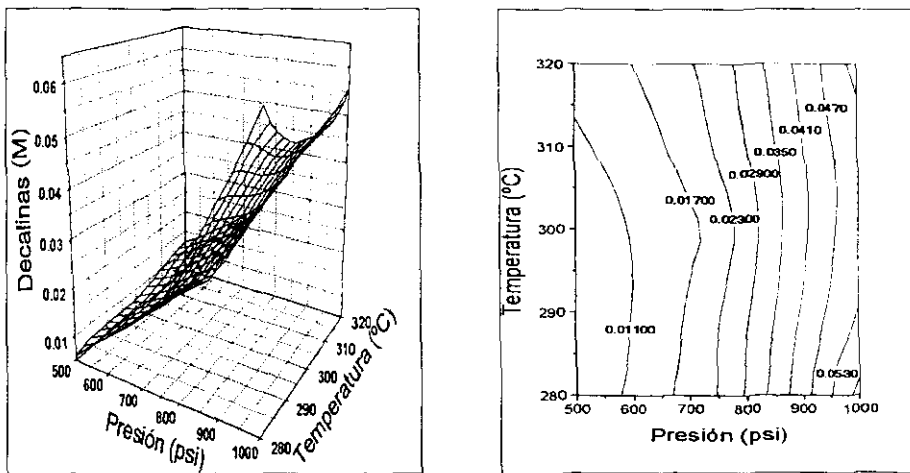


Figura 3.50. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales libre de venenos de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

### 3.17 Ajuste de datos

Las tablas 3.8 y 3.9 muestran el ajuste de parámetros del diseño experimental de los modelos estadístico e industrial. Se ajustaron las concentraciones, a 8 horas de reacción, de tetralina y decalinas totales en función de la presión y temperatura.

	Efectos						Coef. Corr.
	Cte.	A:P	B:T	AB	AA	BB	R <sup>2</sup>
Tet.	0.5054	0.2143	0.1095	-0.0255	0.0903	0.0710	0.9728
Decas	1.9E-2	4.8E-2	1.1E-3	-6 E-3	2.1E-2	1.0E-2	0.9962

Tabla 3.8. - Efectos estadísticos y coeficiente de correlación de las variables de respuesta.

Expto.	P		T		Valor Tetralina (M)			Valor Decalinas(M)		
	(psi)	u c	(°C)	u c	Exptl.	Predic.	Res.	Exptl.	Predic.	Res.
1	500	-1	280	-1	0.4096	0.4115	-0.0019	0.0057	0.0065	-0.0007
2	750	0	280	-1	0.5106	0.4862	0.0245	0.0226	0.0231	-0.0005
3	1000	1	280	-1	0.6286	0.6512	-0.0226	0.0618	0.0606	0.0012
4	500	-1	300	0	0.4291	0.4434	-0.0143	0.0074	0.0051	0.0023
5	750	0	300	0	0.4926	0.5054	-0.0128	0.0179	0.0186	-0.0007
6	1000	1	300	0	0.6848	0.6577	0.0271	0.0514	0.0530	-0.0016
7	500	-1	320	1	0.5626	0.5464	0.0162	0.0123	0.0139	-0.0016
8	750	0	320	1	0.5840	0.5957	-0.0117	0.0254	0.0242	0.0012
9	1000	1	320	1	0.7307	0.7352	-0.0045	0.0557	0.0554	0.0004

Tabla 3.9. - Tabla de análisis de residuos para las variables de respuesta.

### 3.18 Modelo Industrial

(Construcción de las figuras 3.55 y 3.56)

- Tetralina como variable de respuesta:

$$Y = 7.1868 + 0.0001 * X_p - 0.0486 * X_T - 2.5E - 6 * X_p X_T + 7.2E - 7 * X_{pp}^2 + 0.0001 X_{TT}^2$$

- Decalinas totales como variable de respuesta:

$$Y = 1.0204 + 3.5E - 5 * X_p - 7.0E - 3 * X_T - 6.3E - 7 * X_p X_T + 1.7E - 7 * X_{pp}^2 + 1.3E - 5 X_{TT}^2$$

### 3.19 Modelo Estadístico

(Construcción de las figuras 3.57 y 3.58)

- Tetralina como variable de respuesta:

$$Y = 0.5054 + 0.1071 * X_p + 0.0548 * X_T - 0.0127 * X_p X_T + 0.0452 * X_{pp}^2 + 0.0355 X_{TT}^2$$

- Decalinas totales como variable de respuesta:

$$Y = 0.0186 + 0.0239 * X_p + 0.0005 * X_T - 0.0032 * X_p X_T + 0.0104 * X_{pp}^2 + 0.0050 X_{TT}^2$$

### 3.20 Pruebas de Diagnóstico

Las figuras 3.51 y 3.52 muestran la estimación del error cometido mediante el modelo estadístico cuadrático  $3^k$  ( $3^2$ ) en la conversión de Tetralina libre de venenos de reacción. Puntos tomados a 8 horas de reacción.

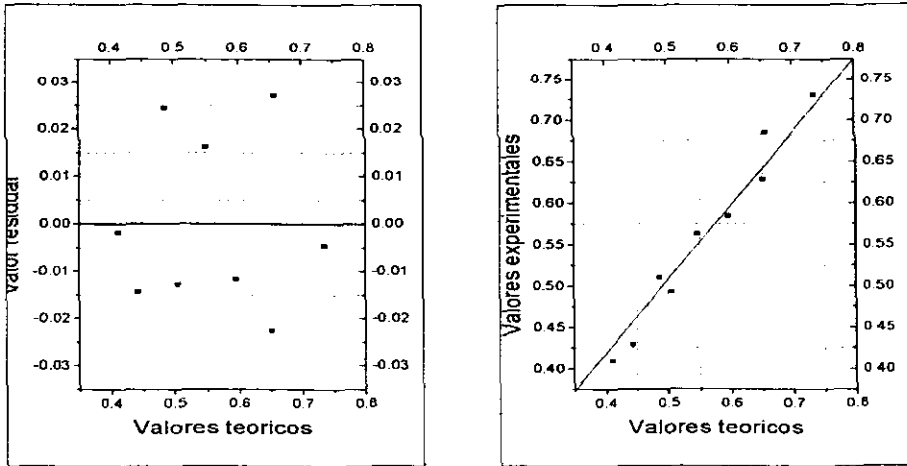


Figura 3.51. - a) Gráficos de los valores residuales frente a los teóricos y b) de los valores experimentales frente a los teóricos empleando Tetralina como variable de respuesta.

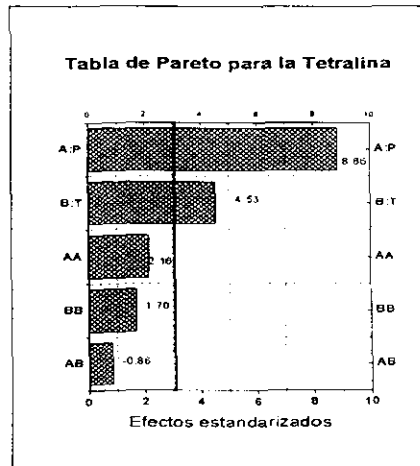


Figura 3.52. - Tabla estandarizada de Pareto para la Tetralina.

Las figuras 3.53 y 3.54 muestran la estimación del error cometido mediante el modelo estadístico cuadrático  $3^k$  ( $3^2$ ) en la conversión de Decalinas totales, libre de venenos de reacción. Puntos tomados a 8 horas de reacción.

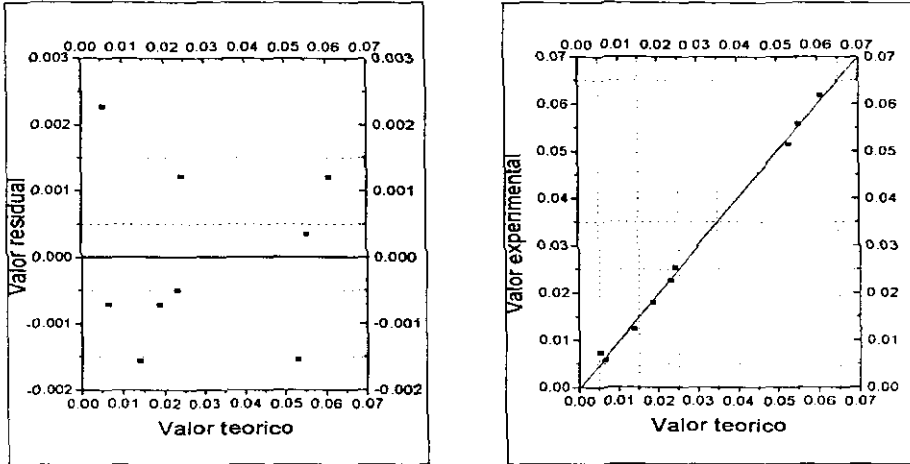


Figura 3.53. - a) Gráficos de los valores residuales frente a los teóricos y b) de los valores experimentales frente a los teóricos empleando Decalinas totales como variable de respuesta.

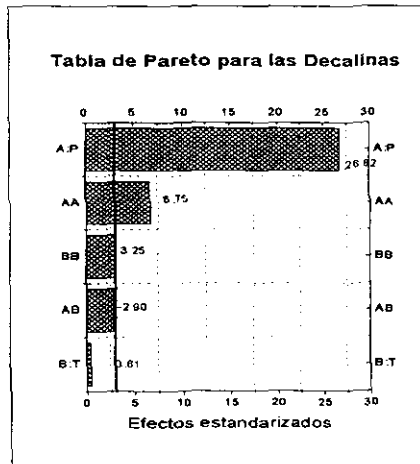


Gráfico 3.54. - Tabla estandarizada de Pareto para las Decalinas totales.

Gráficos de los datos generados por el modelo industrial cuadrático ajustado en la sección 3.18 para la reacción de HYD de naftaleno libre de venenos. Los valores muestran la simulación a 8 horas de reacción para el diseño factorial  $3^k$  ( $3^2$ ), es decir, dos factores a tres niveles.

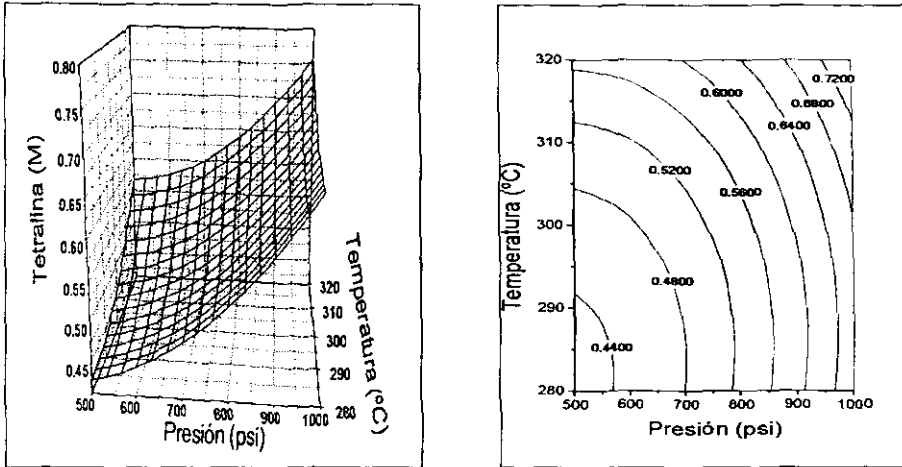


Figura 3.55. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina libre de venenos de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

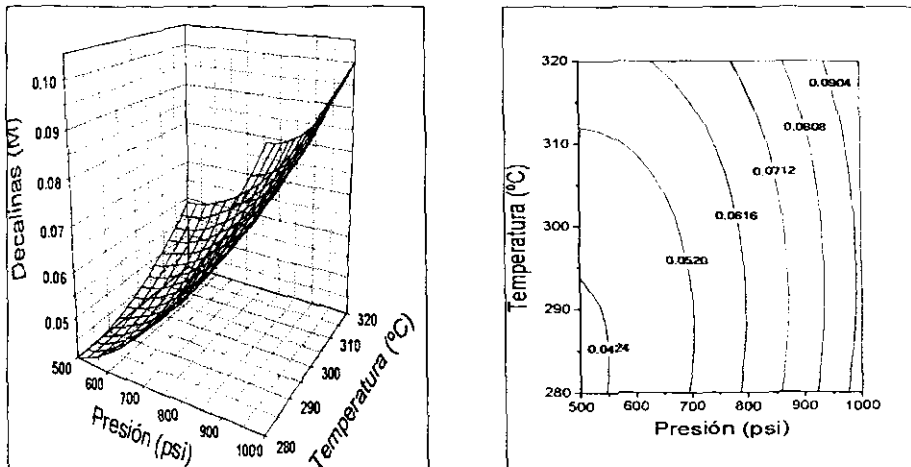


Figura 3.56. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales libre de venenos de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

Gráficos de los datos generados por el modelo estadístico cuadrático ajustado en la sección 3.19 para la reacción de HYD de naftaleno libre de venenos. Los valores muestran la simulación a 8 horas de reacción para el diseño factorial  $3^k$  ( $3^2$ ), es decir; dos factores a tres niveles.

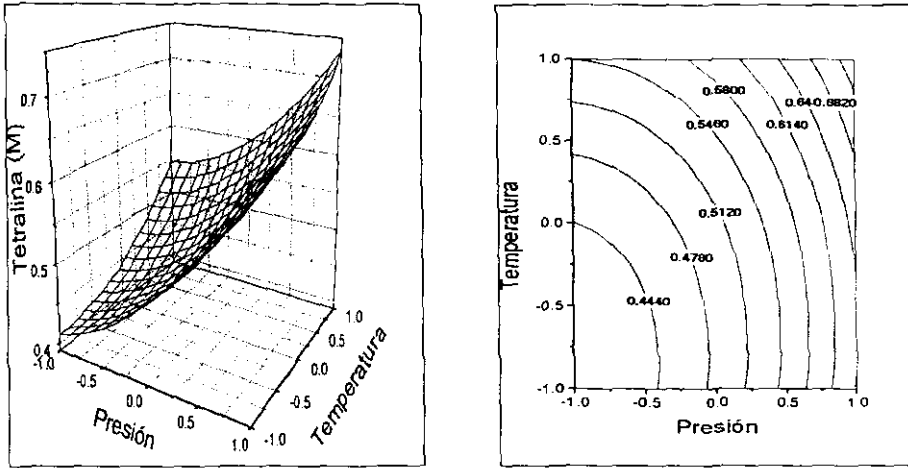


Figura 3.57. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Tetralina libre de venenos de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

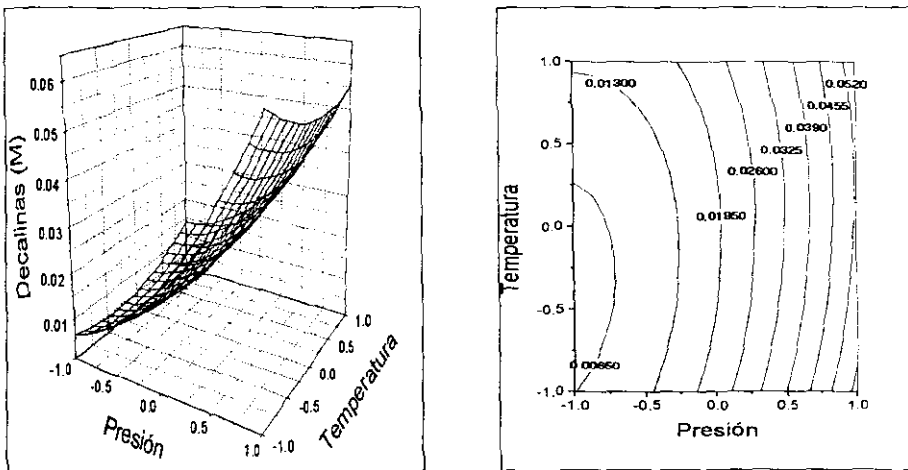


Figura 3.58. - a) Superficie de respuesta y b) Curvas de Nivel de la conversión de Decalinas totales libre de venenos de reacción para el comportamiento Temperatura contra Presión.

## Análisis de Resultados

Las ecuaciones 3.18 y 3.19 contienen dos términos cuadráticos como resultado del incremento de un nivel. Las variables de respuesta se encuentran en función de dos factores estudiados a tres niveles de experimentación. Se observa que al adicionar un tercer nivel en los experimentos, los modelos siguen siendo consistentes ya que los coeficientes de correlación son cercanos a la unidad.

Los resultados de la tabla de residuos 3.9 y sus gráficos correspondientes (Figuras 3.51 y 3.53) no muestran tendencias apreciables en las variables de respuesta, sin embargo, existen ligeras desviaciones en los valores obtenidos. Adicionalmente, los gráficos de predicción de los valores teóricos muestran que éstos se encuentran en la vecindad de los valores experimentales, dando con esto consistencia en la robustez de los modelos ajustados por el diseño de superficie de respuesta.

Los gráficos de las figuras 3.55 a 3.58 fueron generados por medio de las ecuaciones anteriores y muestran que el diseño de experimentos de superficie de respuesta contiene efectos de curvatura que son fácilmente observados por la incorporación de un punto central en los niveles explorados. Esto complementa la información obtenida por la región en estudio descrita por los modelos factoriales lineales del tipo  $2^k$ . En este punto se decidió que no es conveniente, desde el punto de vista económico, la adquisición de datos para ampliar la región experimental estudiada, ya que ambos modelos de primer y segundo orden predicen de manera adecuada el comportamiento del sistema de reacción.

Los gráficos correspondientes a las tablas de Pareto 3.52 y 3.54 indican una tendencia similar a las respuestas obtenidas mediante los modelos lineales. Se aprecia que la Presión sigue siendo el efecto más importante en las reacciones libres de veneno de reacción.

## Conclusiones del Capítulo

- ◆ Se obtuvo el menor número de experimentos para efectuar la reacción prueba de HYD de naftaleno y determinar los efectos de las variables estudiadas debido a la incursión del Diseño de Experimentos.
- ◆ El esquema experimental obtenido conjunta las ideas teóricas del diseño de experimentos y las etapas experimentales elegidas para evaluar el comportamiento de la reacción de hidrogenación.
- ◆ Los resultados del diseño experimental se presentan para valores obtenidos a 8 horas de reacción debido a que no hay comportamientos fuera de este patrón a tiempos diferentes de reacción.
- ◆ El ajuste de los modelos Estadístico e Industrial del diseño de experimentos  $2^k$  muestra coeficientes de correlación iguales a la unidad debido a que dichos modelos fueron construidos con dos puntos experimentales.
- ◆ Los modelos matemáticos obtenidos por el diseño experimental son exclusivamente válidos dentro de la región experimental explorada.
- ◆ En la reacción envenenada por azufre, la presión es el efecto más significativo a 8 horas de reacción. Tal vez se debe a que a tiempos de reacción largos, la presencia de azufre en



exceso, bloquea a los sitios catalíticos y no permite el rápido o el completo consumo de hidrógeno por los reactantes.

- ◆ En la reacción envenenada por nitrógeno el efecto de la temperatura es el más importante a tiempos de reacción de 8 horas. Posiblemente la incursión de éste reactante presenta un máximo de envenenamiento a tiempos de reacción cortos.
- ◆ A pesar del aumento de nivel ( $2^k$  a  $3^k$ ) de la reacción catalítica libre de venenos de reacción se observa un comportamiento similar en los resultados experimentales, debido a que no existen efectos de curvatura muy pronunciados.
- ◆ Los puntos experimentales quedan ligeramente mejor descritos por el ajuste de las ecuaciones cuadráticas que por los modelos de primer orden, debido al mayor número de constantes ajustadas.
- ◆ Aunque el coeficiente de correlación de los modelos cuadráticos difiere de la unidad su ajuste en el diseño es muy aceptable.
- ◆ Los modelos de primer y segundo orden predicen adecuadamente el comportamiento del sistema de reacción libre de venenos, por lo tanto, desde el punto de vista económico, no es necesario ampliar la región experimental estudiada.
- ◆ Los resultados del modelo del diseño experimental de las reacciones envenenadas indica que aumentar el número de experimentos de 8 a 27 no proporciona mayor información de los efectos de las variables del proceso.
- ◆ Los modelos lineales y cuadráticos validan, tanto los efectos entre las variables como la reproducibilidad de los resultados experimentales.

## Capítulo 4

# CINÉTICA DE REACCIÓN

### Resumen del Capítulo

El presente capítulo está dedicado a la recopilación, ajuste y discusión de los resultados experimentales más relevantes de la reacción de hidrogenación de naftaleno, con la finalidad de mostrar el procedimiento de obtención de los parámetros cinéticos de la reacción en cuestión, considerando un comportamiento de pseudo primer orden. En la simulación del modelo cinético se considera un esquema de reacción consecutivo de primer orden.

Los datos experimentales fueron obtenidos a partir de un reactor intermitente, el equipo de reacción permitió una reproducibilidad mayor al 90% lo cual implica que los datos se encuentran dentro del estricto error experimental.

Los gráficos generados muestran como variable independiente al tiempo de reacción, que va desde un tiempo cero hasta después de 8 horas de reacción. Las variables dependientes son la concentración molar de tetralina y decalinas totales.

Un resumen de los valores experimentales y ajustados se proporciona de manera tabular, así como los gráficos más relevantes en la simulación de los modelos resultantes.

Debido a que los puntos experimentales mostraron dispersión en la tabulación de sus valores se ajustaron dichos datos, mediante un polinomio de quinto orden, para suavizar la tendencia de los puntos experimentales.

Estructura del capítulo:

- ♦ Gráficos del resumen de los resultados experimentales de la reacción de HYD de naftaleno a partir de la ruta proporcionada por el diseño experimental.
- ♦ Solución al modelo cinético mediante la consideración de que la segunda reacción de hidrogenación es muy lenta con respecto a la primera reacción.
- ♦ Tablas de las constantes cinéticas experimentales y predichas.
- ♦ Simulación del modelo cinético propuesto.
- ♦ Solución del modelo cinético mediante la consideración de que tanto la primera como la segunda reacción de hidrogenación son importantes.

La evaluación de los modelos consistió en el ajuste de las constantes cinéticas para cada reacción.

En el capítulo se muestra de manera gráfica el resumen de los datos experimentales para la reacción de HYD de naftaleno bajo las condiciones de reacción más ligeras y más severas. Es decir, para las condiciones de presión y temperatura más bajas y más elevadas, las cuales son:  $P=500$  psi,  $T=280^{\circ}\text{C}$  y  $P=1000$  psi,  $T=320^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. También se muestra la reacción de hidrogenación en ausencia de venenos de reacción, denominada reacción limpia, así como la variación de la concentración de los venenos presentes en la reacción. Los venenos sulfurados consistieron en la adición de tiofeno a la mezcla de reacción y para los venenos nitrogenados se empleó una solución de piridina.

#### 4.0 Consideraciones Experimentales

Detalles en las condiciones experimentales se presentan en el capítulo dos, sin embargo a manera de síntesis; se muestra el siguiente planteamiento en el modelo de reacción:

El sistema de reacción empleado, para evaluar la reacción de HYD de naftaleno, consistió en un reactor intermitente, con temperatura controlada y aproximación a un comportamiento isotérmico y adiabático. La agitación de la mezcla reaccionante se mantuvo constante a lo largo de la experimentación. Como se mencionó en el capítulo dos, la velocidad de agitación fue lo suficientemente alta y el tamaño de partícula del catalizador fue lo suficientemente pequeña para evitar evaluar propiedades de transporte en el catalizador. El volumen de reacción y la masa del catalizador se establecieron a partir de experiencias experimentales previas efectuadas en el laboratorio de la Unidad en Catálisis (UNICAT) de la UNAM. La cantidad de hidrógeno en el reactor se mantuvo en exceso para considerarla prácticamente constante y la reversibilidad de la reacción de HYD fuera despreciable. Los cambios de volumen en la fase líquida de la reacción fueron despreciados y se consideró densidad constante.

La presión total del sistema de reacción careció de un equipo de control, sin embargo, fue monitoreada a lo largo de la reacción y se permitió una caída de presión total máxima de 15%. Por tanto, se consideró estar dentro del límite experimental.

Las características del catalizador se proporcionan en el "Apéndice A". Se considera que la textura y características del catalizador no cambiaron a lo largo de la evaluación de la reacción química debido a que la sulfuración del mismo se efectuó a  $500^{\circ}\text{C}$ . Por tanto, se excluyen efectos de sinterización del catalizador. Así mismo se empleó el mismo lote de catalizador para obtener resultados confiables. Para cada determinación experimental se utilizó una carga de reactivos y de catalizador nueva.

Las pruebas de actividad catalítica fueron evaluadas en ausencia de catalizador y se encontró que no hubo conversión de productos en el rango de experimentación evaluado, por tanto; la reacción de HYD de naftaleno es catalizada exclusivamente por el catalizador empleado. Las experimentaciones se efectuaron de manera aleatoria para minimizar el error experimental.

Los balances de materia de los reactivos de entrada y salida se efectuaron para todos los experimentos. En la reacción libre de venenos se encontró un error de reproducibilidad experimental menor al 10%. Aunque para la reacción envenenada los balances se evaluaron sin considerar la fracción molar del veneno presente, los errores encontrados fueron menores al 10%.

Se consideró que a partir de la conversión de naftaleno se obtuvieron tres productos hidrogenados en todos los casos de experimentación. Sin embargo, la conversión de naftaleno y la cantidad de los productos obtenidos estuvieron en función de las condiciones de experimentación. La reacción fue secuencial, en donde la hidrogenación de naftaleno formó tetralina y su subsecuente hidrogenación dio origen a los isómeros *cis* y *trans* decalina. Estos últimos se consideraron como una cantidad total de productos de reacción debido a su baja concentración comparada con la de la tetralina presente durante la experimentación.

#### 4.1 Resultados experimentales, para la reacción de HYD de naftaleno

<i>Reacción de HYD de naftaleno</i>	<i>Niveles a estudiar</i>	<i>Combinaciones</i>
libre de venenos de reacción	P1, P2, P3 y T1, T2, T3	9
Azufre como veneno de reacción	P1, P3, T1, T3 y S1, S2	8
Nitrógeno como veneno de reacción	P1, P3, T1, T3 y N1, N2	8
Competencia entre venenos de reacción	P3, T3 y S1, N1 y S3, N3	2

Tabla 4.1. - Región experimental para la evaluación de la reacción de HYD de naftaleno

El resumen de los resultados experimentales de la reacción de HYD de naftaleno libre de venenos se muestra en el gráfico de la figura 4.2, en él se aprecia el logaritmo natural de la conversión de naftaleno bajo condiciones de reacción extremas denominadas: ligeras (P1T1), severas (P3T3) e intermedias (P1T3 y P3T1). A partir del gráfico se observa que no existen tendencias fuera de lo esperado en el desarrollo de la reacción hacia la formación de tetralina.

Los resultados de las reacciones limpias y envenenadas, a condiciones de operación extremas, se muestran en los gráficos 4.3 (P1T1) y 4.6 (P3T3), mientras que las reacciones evaluadas a condiciones de operación intermedias se muestran en las figuras 4.4 (P1T3) y 4.5 (P3T1).

En el gráfico de la figura 4.6 se muestran los resultados de la reacción envenenada en un tercer nivel de veneno denominados S3 y N3; los cuales son azufre y nitrógeno, respectivamente, así como la adición simultánea de venenos combinados, denominados S1N1 y S2N2.

Los valores de la concentración de naftaleno en función del tiempo de reacción se muestran de manera tabular en el Apéndice B

En la figura 4.1 se muestran los resultados experimentales más representativos para la reacción de HYD de naftaleno:

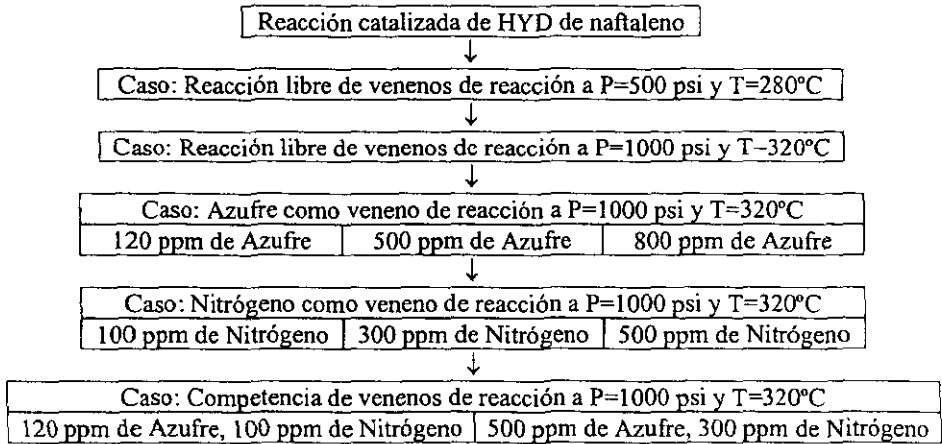


Figura 4.1. - Resumen de gráficos para la HYD de naftaleno.

### 4.1.1 Conversión de naftaleno

Las figuras 4.2 a 4.6 presentan los gráficos de los valores experimentales de la conversión de naftaleno en función del tiempo de reacción para la reacción de HYD de naftaleno:

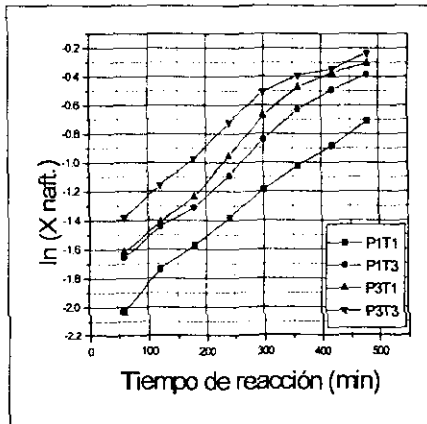


Figura 4.2. - Reacción limpia

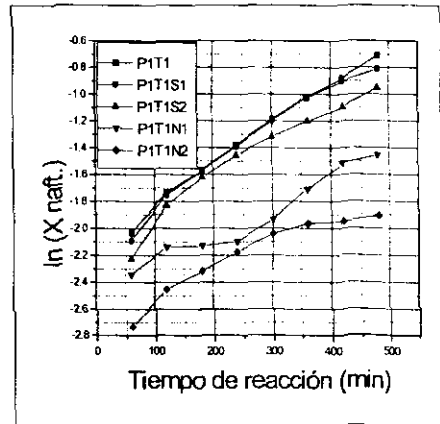


Figura 4.3. - Reacción a P1T1

Las figuras 4.2 y 4.3 muestran el comportamiento *Conversión de naftaleno contra tiempo de reacción* a diferentes niveles de presión y temperatura de operación. La figura 4.2 muestra la reacción limpia, mientras que la 4.3 presenta diferentes niveles de veneno en la reacción a P1T1.

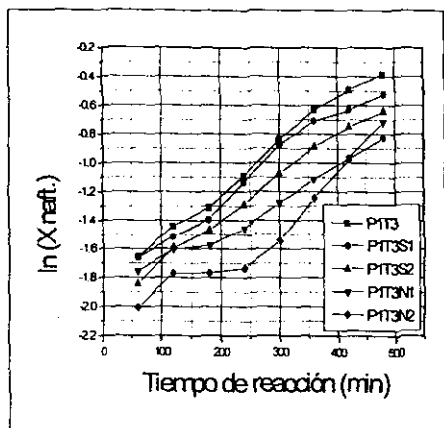


Figura 4.4. - reacción a P1T3

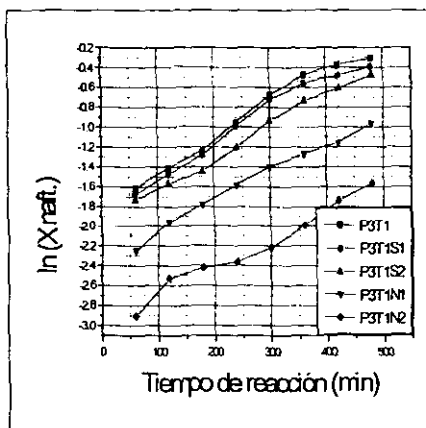


Figura 4.5. - Reacción a P3T1

Las figuras 4.4 y 4.5 muestran el comportamiento *Conversión de naftaleno contra tiempo de reacción* a diferentes niveles de presión, temperatura y veneno de reacción. La figura 4.4 muestra los niveles P1T3, mientras que la figura 4.5 presenta el caso P3T1.

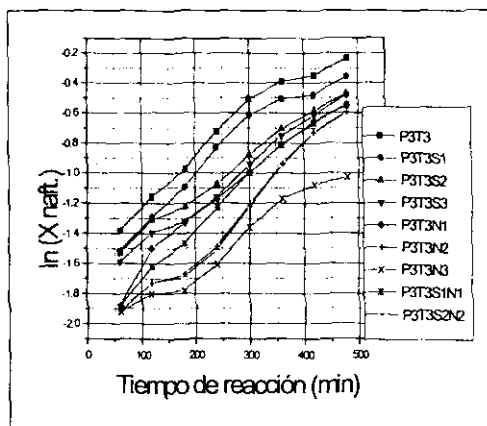


Figura 4.6. - Reacción a P3T3

La figura 4.6 muestra el comportamiento *Conversión de naftaleno contra tiempo de reacción* a diferentes niveles de veneno en la reacción, manteniendo P3T3 constante.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

### 4.1.2 HYD de Naftaleno en Ausencia de Venenos de Reacción

La figura 4.7 muestra la tendencia experimental de la reacción libre de venenos bajo condiciones de reacción extremas altas, debido a ello se espera un máximo de conversión.

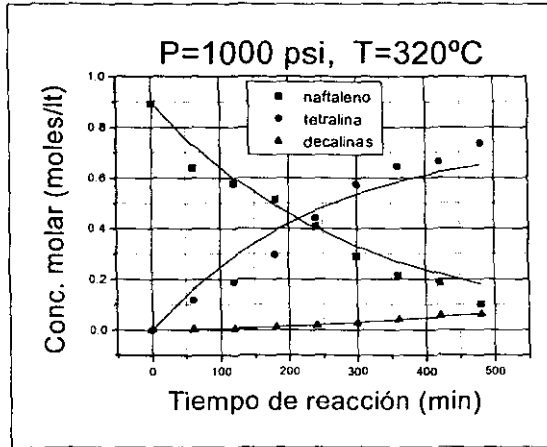


Figura 4.7. - Perfiles de concentración de la reacción de HYD sin envenenar

### 4.1.3 HYD de Naftaleno en Presencia de Venenos de Reacción

Las figuras 4.8 a 4.11 muestran los perfiles de concentración obtenidos para la reacción de HYD de naftaleno en presencia de azufre y nitrógeno como veneno de reacción.

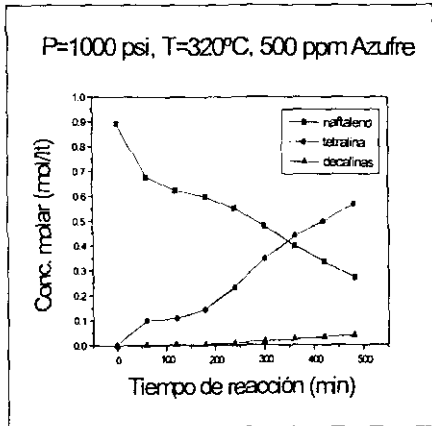


Figura 4.8. - Reacción a P3T3S2

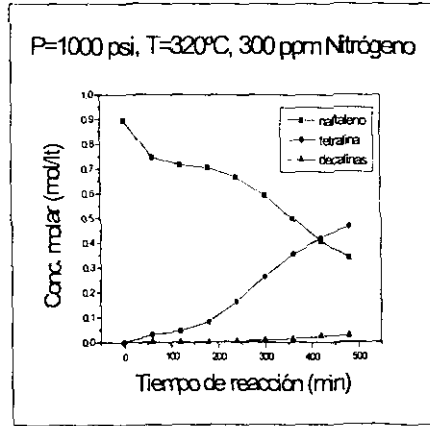


Figura 4.9. - Reacción a P3T3N2

En las figuras 4.8 y 4.9 se muestra y compara el efecto del veneno adicionado en la reacción de HYD de naftaleno en función del tiempo de reacción.

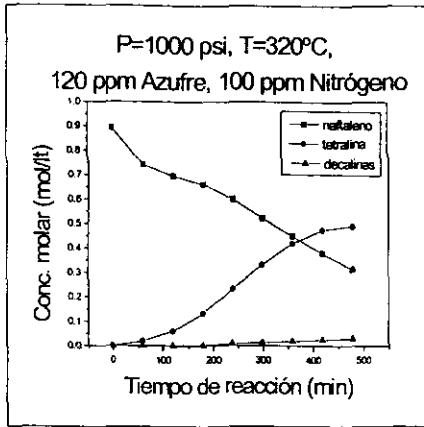


Figura 4.10. - Reacción a P3T3S1N1

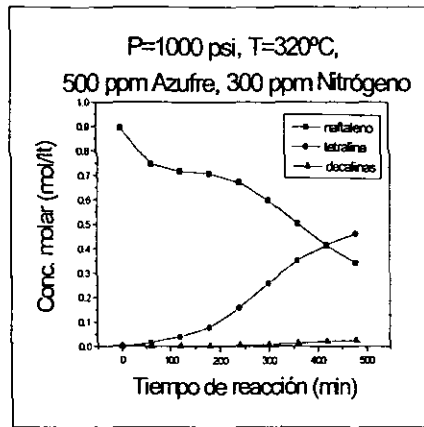


Figura 4.11. - Reacción a P3T3S2N2

En las figuras 4.10 y 4.11 se compara la tendencia experimental de la reacción de HYD de naftaleno a dos concentraciones simultáneas de azufre y nitrógeno en función del tiempo de reacción.

## 4.2 Hipótesis: $k_1 \gg k_2$

El comportamiento de las curvas del gráfico 4.7 de los valores experimentales sugiere como primera aproximación, que la resolución de las ecuaciones diferenciales del balance de materia desarrollado en el capítulo dos; considere a la primera reacción de hidrogenación mucho más rápida que la segunda, permitiendo así que  $k_1 \gg k_2$ .

Cuando  $k_1 \gg k_2$ , la ecuación 2.6 se aproxima a la siguiente expresión:

$$C_{dt} = C_{no}(1 - EXP(-k_2 * t)) \tag{Ecuación 4.1}$$

La ecuación anterior expresa la concentración de decalinas totales en función de la concentración inicial de naftaleno, constante de velocidad de la segunda reacción de hidrogenación y el tiempo de reacción.

### 4.2.1 Determinación Cinética

La determinación de las constantes cinéticas para la reacción de hidrogenación de naftaleno se obtuvo a partir de la solución del balance de materia expresado por medio del sistema de ecuaciones, mostrado en el capítulo dos, suponiendo una reacción irreversible, elemental y de pseudo primer orden con respecto al hidrógeno para un reactor intermitente.



El método numérico empleado fue el ajuste de datos por técnicas de mínimos cuadrados no lineales<sup>32,33</sup>.

El efecto de la presión de hidrógeno en la constante de velocidad de reacción se estimó a partir de la ecuación empírica de ley de potencia para la aproximación cinética de pseudo primer orden con respecto a la cantidad de hidrógeno presente en la mezcla de reacción. La funcionalidad del hidrógeno se determinó mediante el gráfico de los valores experimentales de la ecuación 4.4<sup>34</sup>.

$$k_n' = k_n f_n(P_{H_2}) \quad \text{Ecuación 4.2}$$

$$f_n(P_{H_2}) = P_{H_2}^{a_n} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

$$\ln(k_n') = \ln(k_n) + a_n(P_{H_2}) \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Mediante el gráfico de la ecuación de Arrhenius se determinó la energía de activación ( $E_{act}$ ) y el factor preexponencial ( $A_0$ ) en función de la temperatura de la reacción de HYD de naftaleno. Los resultados obtenidos se reportan en la figura 4.13.

$$k_{n1} = A_{01} * \text{Exp}(-E_{act} / RT_K) \quad \text{Ecuación 4.5}$$

En el caso de la constante de reacción bajo condiciones de envenenamiento se introdujo el término de desactivación por envenenamiento de acuerdo a la discusión hecha por Froment<sup>35</sup>:

$$k_{n1}' = \phi_1 * k_{n1} * P_{H_2}^{a_n} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

En donde  $\phi_1$  es la expresión de envenenamiento en función de la cantidad inicial de veneno presente en el medio de reacción, en ausencia de venenos éste término vale la unidad.

En el balance de sitios catalíticos activos mencionados por Smith<sup>36</sup> se asume que éstos están en función de la cantidad de venenos presentes en el medio reaccionante mediante la siguiente identidad:

$$\phi_1 = f_n(C_{\text{Veneno}}, A_0 \text{ Limpia}) \quad \text{Ecuación 4.7}$$

<sup>32</sup> Hanna and Sandal. "Computational Methods In Chemical Engineering". Prentice Hall International series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. USA 1995

<sup>33</sup> Bard J. "Nonlinear Parameter Estimation". Academic Press, Inc (London). Printed in USA 1972

<sup>34</sup> Parmaliana et al. "A Kinetic Study of Low Temperature Hydrogenation of Benzene over Monolithic-Supported Platinum Catalyst". Applied Catalysis. 12, 49-57, 1984.

<sup>35</sup> Froment & Bischoff. "Chemical Reactor Analysis and Design", Cap 5, John Wiley & Sons. USA 1979

<sup>36</sup> J.M.Smith. "Ingeniería de la Cinética Química". McGraw Hill. México 1992

Donde:  $C_{\text{Veneno}}$  = Concentración de Veneno

$A_{0 \text{ Limpia}}$  = Factor preexponencial de Arrhenius de la reacción limpia

Desarrollando la ecuación 4.6 e introduciendo el balance de sitios catalíticos activos mencionados en la ecuación 4.7 se obtiene la expresión de la constante de velocidad de reacción en función de la cantidad de venenos adicionados:

$$k_{n1}' = [\phi_1 * A_{0 \text{ Limpia}}] * \text{Exp}(-E_{\text{act}1} / RT_{\kappa}) * P_{H_2}^{a_n} \quad \text{Ecuación 4.8}$$

Inicialmente se eligió una expresión de envenenamiento del tipo LHHW que considera adsorción competitiva entre dos sitios activos diferentes:

$$\phi = \frac{k * C_{\text{Veneno}}^n}{(1 + K_{\text{Veneno}} * C_{\text{Veneno}}^n)^2} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Donde:  $K_{\text{Veneno}}$  = Constante de adsorción del Veneno

$C_{\text{Veneno}}^n$  = Concentración de Veneno a la enésima potencia

Las figuras 4.12 y 4.13 muestran la funcionalidad del hidrógeno y la de los valores cinéticos de Arrhenius, respectivamente, para la reacción de HYD de naftaleno sin envenenar.

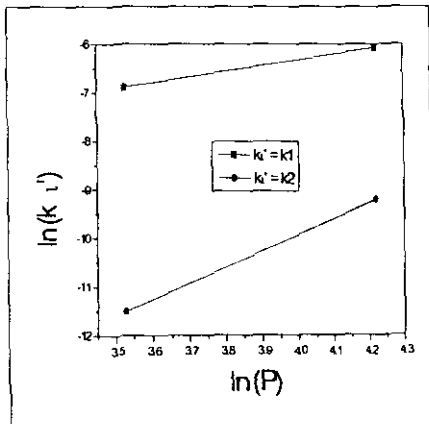


Figura 4.12. - Gráfico de la ecuación 4.4

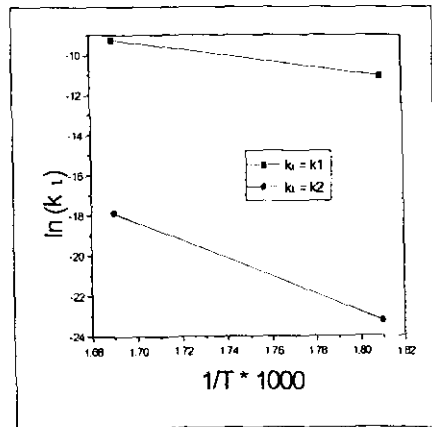


Figura 4.13. - Gráfico de la ecuación 4.5

Mediante el gráfico de la ecuación 4.4 (figura 4.12) se obtiene el valor de la pendiente y de la ordenada al origen para determinar la funcionalidad del hidrógeno en la reacción. Similarmente, a partir de la figura 4.13, se obtiene el valor de la energía de activación y del factor preexponencial de Arrhenius.

El resumen de los valores obtenidos a partir de las figuras 4.12 y 4.13 se muestra en la tabla 4.2:

Nivel	1ª reacción de HYD			2ª reacción de HYD		
	a <sub>1</sub>	Ao <sub>1</sub> , kcal/mol	E act <sub>1</sub> , kcal/mol	a <sub>2</sub>	Ao <sub>2</sub> , kcal/mol	E act <sub>2</sub> , kcal/mol
P's,T1	1.18	9.24E+06	29.73 ± 1.56	3.32	9.62E+24	88.65 ± 3.92
P's,T3	0.83			2.12		

Tabla 4.2. - Orden de reacción de hidrógeno, constante de Arrhenius y Energía de Activación para la primera y segunda reacción de HYD de naftaleno, respectivamente.

La tabla 4.3 muestra la predicción y el error obtenido mediante los valores tabulados en la tabla 4.2.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T1	0.00102	0.00105	3.30	0.00001	0.00001	10.17
P1T3	0.00178	0.00189	6.31	0.00003	0.00004	20.00
P3T1	0.00231	0.00239	3.30	0.00010	0.00011	10.18
P3T3	0.00316	0.00336	6.31	0.00013	0.00016	20.00

Tabla 4.3. - Constantes cinéticas experimentales y predichas para las reacciones en ausencia de venenos de reacción.

### 4.2.2 Evaluación del modelo

La evaluación del modelo cinético consistió en el ajuste, reproducción, interpolación y extrapolación de los datos experimentales.

El orden de reacción de la concentración de hidrógeno a condiciones de reacción intermedias se obtuvo por medio del ajuste de los exponentes a<sub>n</sub>. En la primera reacción se uso el promedio aritmético de la ecuación 4.10 y en la segunda el promedio de la ecuación 4.10a.

$$a_{n_2}(T_2) = 0.5 * [a_{n_1}(T_1) + a_{n_3}(T_3)] \quad \text{Ecuación 4.10}$$

$$a_{n_2}(T_2) = [a_{n_1}(T_1) * a_{n_3}(T_3)]^2 \quad \text{Ecuación 4.10a}$$

La tabla 4.4 muestra los valores experimentales y predichos de la constante de velocidad de reacción a niveles intermedios de experimentación para la reacción en ausencia de venenos. El ajuste se efectuó a partir de los valores presentados en la tabla 4.2.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T2	0.00117	0.00122	4.43	0.00001	0.00002	>20%
P2T2	0.00156	0.00180	15.30	0.00004	0.00005	>20%
P3T2	0.00270	0.00237	12.35	0.00010	0.00011	8.30
P2T1	0.00141	0.00170	20.54	0.00004	0.00004	5.92
P2T3	0.00202	0.00265	>20%	0.00005	0.00008	>20%

Tabla 4.4. - Valores intermedios de la reacción de HYD de naftaleno sin envenenar.

La ecuación 4.11 muestra la reparametrización de la ecuación 4.6. El término  $1-\phi$  se introdujo con la finalidad de que el término de envenenamiento fuera consistente en la evaluación de la reacción libre de venenos, los resultados se muestran en la tabla 4.5.

$$\phi = 1 - \varphi$$

Ecuación 4.11

Donde: la unidad representa a los sitios activos disponibles y el segundo término muestra la gradual disminución de dichos sitios por efecto de envenenamiento,  $\varphi$  es la función de envenenamiento reparametrizada.

Los valores empleados en el modelo de LHHW para la determinación de las constantes cinéticas de la reacción de HYD de naftaleno se muestran en la tabla 4.5.

	1ª reacción de HYD	2ª reacción de HYD
P1T1V1's	$\phi = 1 - \frac{0.00128 * C_S + 0.01037 * C_{N_2}}{(1 + 0.00081 * C_S + 0.00339 * C_{N_2})^2}$	$\phi = 1 - \frac{0.00060 * C_S + 0.01520 * C_{N_2}}{(1 - 0.00040 * C_S + 0.00460 * C_{N_2})^2}$
P1T3V1's	$\phi = 1 - \frac{0.00203 * C_S + 0.00740 * C_{N_2}}{(1 + 0.00136 * C_S + 0.00316 * C_{N_2})^2}$	$\phi = 1 - \frac{0.00620 * C_S + 0.00830 * C_{N_2}}{(1 + 0.00410 * C_S + 0.00580 * C_{N_2})^2}$
P3T1V1's	$\phi = 1 - \frac{0.00296 * C_S + 0.01346 * C_{N_2}}{(1 + 0.00225 * C_S + 0.00407 * C_{N_2})^2}$	$\phi = 1 - \frac{0.00270 * C_S + 0.01670 * C_{N_2}}{(1 + 0.00220 * C_S + 0.00440 * C_{N_2})^2}$
P3T3V1's	$\phi = 1 - \frac{0.00566 * C_S + 0.00865 * C_{N_2}}{(1 + 0.00300 * C_S + 0.00359 * C_{N_2})^2}$	$\phi = 1 - \frac{0.00610 * C_S + 0.01130 * C_{N_2}}{(1 + 0.00310 * C_S + 0.00450 * C_{N_2})^2}$

Tabla 4.5. - Modelos de desactivación por envenenamiento.

Las constantes de velocidad de reacción y el error se muestran en las tablas 4.6 y 4.7.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T1S1	0.00089	0.00092	3.29	0.00001	0.00001	10.17
P1T3S1	0.00146	0.00155	6.27	0.00002	0.00002	19.93
P3T1S1	0.00180	0.00186	3.38	0.00008	0.00009	10.21
P3T3S1	0.00200	0.00213	6.29	0.00008	0.00010	19.93
P1T1S2	0.00069	0.00071	3.20	0.00001	0.00001	10.23
P1T3S2	0.00114	0.00121	6.29	0.00002	0.00002	19.91
P3T1S2	0.00155	0.00160	3.50	0.00007	0.00008	10.20
P3T3S2	0.00173	0.00184	6.26	0.00007	0.00008	19.82

Tabla. 4.6. - Constantes cinéticas de las reacciones envenenadas por azufre.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T1N1	0.00043	0.00044	3.31	2.90E-06	3.20E-06	10.20
P1T3N1	0.00102	0.00108	6.25	0.00002	0.00002	20.00
P3T1N1	0.00074	0.00076	3.22	0.00002	0.00002	10.21
P3T3N1	0.00168	0.00179	6.31	0.00006	0.00007	19.94
P1T1N2	0.00024	0.00025	3.31	2.02E-06	2.23E-06	10.26
P1T3N2	0.00074	0.00079	6.11	0.00002	0.00002	19.98
P3T1N2	0.00042	0.00043	3.07	0.00001	0.00001	10.18
P3T3N2	0.00126	0.00134	6.23	0.00005	0.00006	19.82

Tabla. 4.7. - Constantes cinéticas de las reacciones envenenadas por nitrógeno.

Aunque los valores ajustados por el modelo de LHHW simulan el comportamiento de la reacción de HYD de naftaleno en un rango comprendido entre 10 y 20 % de error, se procedió a un segundo ajuste de valores mediante la siguiente aproximación del modelo de Freundlich:

$$\phi = 1 - b * C_{\text{Veneno}}^c \quad \text{Ecuación 4.12}$$

Donde: la unidad representa a los sitios activos disponibles, el segundo término muestra la gradual disminución de dichos sitios por efecto de envenenamiento, b y c son constantes a determinar y  $C_{\text{Veneno}}$  es la cantidad de veneno adicionado.

La tabla 4.8 muestra el valor de las constantes ajustadas por medio de la extensión del modelo clásico de Freundlich. Los polinomios resultantes simulan el comportamiento de la primera y segunda reacción de HYD de naftaleno a dos niveles de concentración de venenos.

	1ª reacción de HYD	2ª reacción de HYD
P1T1V1's	$\phi = 1 - 0.00560 * C_S^{0.65276} - 0.17948 * C_{N_2}^{0.25412}$	$\phi = 1 - 0.00020 * C_S^{1.23056} - 0.43491 * C_{N_2}^{0.10634}$
P1T3V1's	$\phi = 1 - 0.01758 * C_S^{0.48568} - 0.11466 * C_{N_2}^{0.28550}$	$\phi = 1 - 0.33333 * C_S^{2.18 * 10^{-16}} - 0.33333 * C_{N_2}^{-1.01 * 10^{-16}}$
P3T1V1's	$\phi = 1 - 0.05792 * C_S^{0.27951} - 0.31230 * C_{N_2}^{0.16885}$	$\phi = 1 - 0.05132 * C_S^{0.28411} - 0.44498 * C_{N_2}^{0.12738}$
P3T3V1's	$\phi = 1 - 0.18194 * C_S^{0.14662} - 0.16435 * C_{N_2}^{0.22740}$	$\phi = 1 - 0.20865 * C_S^{0.12775} - 0.30766 * C_{N_2}^{0.12154}$

Tabla 4.8. - Modelos de desactivación por envenenamiento.

Los polinomios de la tabla 4.8 fueron empleados como segunda aproximación para el ajuste y predicción de las constantes de velocidad de reacción.

Los valores de las tablas 4.9 y 4.10 muestran la constante de velocidad de reacción experimental y predicha, en presencia de venenos, a niveles de experimentación extremos.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T1S1	0.00089	0.00092	3.30	0.00001	1.02E-05	10.34
P1T3S1	0.00146	0.00155	6.30	0.00002	0.00002	20.00
P3T1S1	0.00180	0.00186	3.30	0.00008	0.00009	10.18
P3T3S1	0.00200	0.00213	6.31	0.00008	0.00010	20.00
P1T1S2	0.00069	0.00071	3.30	0.00001	6.40E-06	11.72
P1T3S2	0.00114	0.00121	6.29	0.00002	0.00002	20.00
P3T1S2	0.00155	0.00160	3.30	0.00007	0.00008	10.18
P3T3S2	0.00173	0.00184	6.31	0.00007	0.00008	20.00

Tabla 4.9. - Constantes cinéticas de las reacciones envenenadas por azufre.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T1N1	0.00043	0.00044	3.30	2.90E-06	3.20E-06	10.18
P1T3N1	0.00102	0.00108	6.30	0.00002	0.00002	20.00
P3T1N1	0.00074	0.00076	3.31	0.00002	0.00002	10.17
P3T3N1	0.00168	0.00179	6.31	0.00006	0.00007	20.00
P1T1N2	0.00024	0.00025	3.30	2.02E-06	2.23E-06	10.18
P1T3N2	0.00074	0.00079	6.30	0.00002	0.00002	20.00
P3T1N2	0.00042	0.00043	3.32	0.00001	8.79E-06	10.13
P3T3N2	0.00126	0.00134	6.31	0.00005	0.00006	20.00

Tabla 4.10. - Constantes cinéticas de las reacciones envenenadas por nitrógeno.

Los valores correspondientes al factor preexponencial de Arrhenius para las reacciones envenenadas fueron determinados a partir del balance de sitios catalíticos activos y de la expresión de envenenamiento seleccionada.

Las tablas 4.11 y 4.12 muestran el efecto de los venenos en el factor preexponencial de Arrhenius manteniendo la energía de activación invariable a lo largo de la reacción.

Nivel	P1T1S1	P1T3S1	P3T1S1	P3T3S1	P1T1S2	P1T3S2	P3T1S2	P3T3S2
Ao <sub>1</sub>	8.06E+06	7.57E+06	7.20E+06	5.84E+06	6.25E+06	5.91E+06	6.20E+06	5.05E+06
Ao <sub>2</sub>	8.91E+24	6.41E+24	7.70E+24	5.92E+24	5.51E+24	6.41E+24	6.74E+24	5.18E+24

Tabla 4.11. - Factor preexponencial de Arrhenius para la reacción envenenada por azufre.

Nivel	P1T1N1	P1T3N1	P3T1N1	P3T3N1	P1T1N2	P1T3N2	P3T1N2	P3T3N2
Ao <sub>1</sub>	3.89E+06	5.30E+06	2.96E+06	4.91E+06	2.17E+06	3.84E+06	1.68E+06	3.68E+06
Ao <sub>2</sub>	2.79E+24	6.41E+24	1.92E+24	4.44E+24	1.95E+24	6.42E+24	7.68E+23	3.70E+24

Tabla 4.12. - Factor preexponencial de Arrhenius para la reacción envenenada por nitrógeno.

A partir de los dos modelos de envenenamiento propuestos, mostrados en la tabla 4.5 y 4.8, y de los resultados predichos, mostrados en las tablas 4.6, 4.7 y 4.9, 4.10, respectivamente; se observa que ambos modelos predicen los resultados experimentales con un margen de error muy cercano, lo cual indica que para el ajuste cinético es posible emplear cualquiera de los modelos obtenidos. Por lo tanto para evaluar la cinética de la reacción, bajo la hipótesis desarrollada, se empleará el modelo más sencillo ya que es consistente aun bajo las restricciones impuestas en la reacción de hidrogenación.

### 4.2.3 Simulación de la Reacción de HYD de naftaleno

Mediante el análisis de Levenspiel<sup>37</sup> se determina el punto de concentración máxima del primer paso de reacción y el tiempo en el que ésta es alcanzada. El análisis mostrado es para una reacción que presenta un esquema consecutivo de primer orden, las ecuaciones que asocian los valores de las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  son las siguientes:

$$C_{t,m\acute{a}xima} = C_{n0} \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \tag{Ecuación 4.13}$$

$$t_{m\acute{a}ximo} = \left( \frac{\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{(k_2 - k_1)} \right) \tag{Ecuación 4.14}$$

Donde:  $C_{m\acute{a}xima}$  = Concentración máxima de tetralina.

$t_{m\acute{a}ximo}$  = tiempo en el que se obtiene la cantidad máxima de tetralina.

A partir de las ecuaciones anteriores se obtienen los valores de:  $C_{m\acute{a}xima} = 0.76944$  M al tiempo de reacción  $t_{m\acute{a}ximo} = 16:00$  hrs.

Las figuras 4.14 y 4.15 muestran los gráficos de los valores experimentales y predichos para la reacción de HYD de naftaleno en ausencia de venenos de reacción. La concentración de reactantes contra tiempo de reacción es observada y la obtención de la concentración máxima de tetralina se hizo a partir de las ecuaciones 4.13 y 4.14.

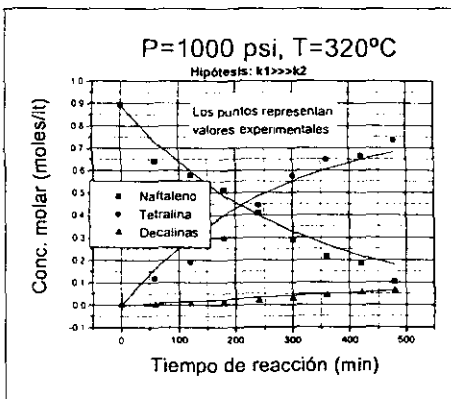


Figura 4.14. - Perfiles para todas las especies

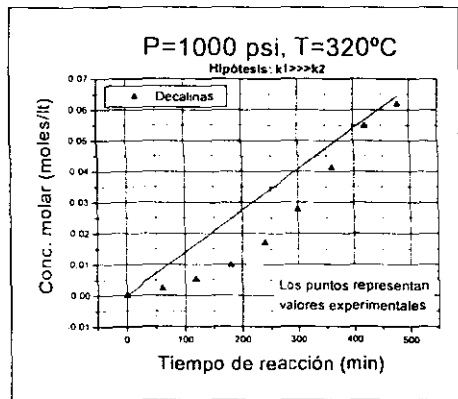


Figura 4.15. - Perfiles para las decalinas

El detalle del comportamiento de la segunda reacción de hidrogenación se muestra en el gráfico de la curva de producción de tetralinas totales de la figura 4.15.

<sup>37</sup> *Ibid.* Levenspiel O. (1962)



## Análisis de Resultados

En las figuras 4.2 a 4.6 se observa, para los gráficos de todas las reacciones, un incremento en la conversión de naftaleno en función tanto del aumento de la temperatura de reacción como de la presión total del sistema. Este comportamiento es el esperado ya que a condiciones de reacción más severas, el contacto entre reactantes es mayor, lo cual favorece la producción de una mayor cantidad de productos de reacción. Para las reacciones envenenadas se observa que: la conversión de naftaleno disminuye al aumentar la cantidad de venenos en el medio reaccionante, que al aumentar la concentración de venenos, la cantidad de productos de tetralina y decalinas se ve disminuida y que el tiempo de obtención de los mismos aumenta. Esto se debe posiblemente a que la molécula de veneno compite por los sitios activos del catalizador para consecuentemente depositarse en ellos.

La figura 4.7 muestra los perfiles de concentración experimentales de la reacción de HYD de naftaleno contra el tiempo de reacción a 1000psi y 320°C. Los gráficos de las reacciones a diferentes condiciones de reacción mostraron que el aumento de presión y temperatura no solo proporciona una mayor cantidad de productos sino que estos aparecen a un menor tiempo de reacción, lo cual se debe a que a condiciones de operación más severas aumenta la colisión entre las moléculas de reactantes y consecuentemente se obtiene una mayor descomposición de éstos para propiciar una mayor formación de los productos de reacción. También se aprecia que a tiempos de reacción largos se produce una cantidad de tetralina muy superior a la de decalinas totales. Por ello, el balance de materia se estimó bajo la consideración de que la velocidad de reacción está determinada por  $k_2$  o bien, por el segundo paso de hidrogenación de la reacción de HYD de naftaleno.

En los casos de envenenamiento mostrados en las figuras 4.8 y 4.9 se observa una menor actividad catalítica para las reacciones envenenadas por nitrógeno que para las envenenadas por azufre. Lo cual, tal vez, es debido a que el nitrógeno es una base que se quimisorbe fuertemente sobre los sitios ácidos activos, dando como resultado un bloqueo de estos y una fuerte disminución en la actividad catalítica. Por otra parte, la reacción envenenada por azufre no muestra una disminución tan severa en la actividad catalítica, tal vez, debido a que el sulfuro es el precursor de la forma activa del catalizador.

Con la finalidad de observar el comportamiento de la reacción de HYD de naftaleno a diferentes concentraciones de venenos de reacción se introdujeron valores de 100, 300 y 500 ppm de nitrógeno y de 120, 500 y 800 ppm de azufre. Se observó que la reacción envenenada por nitrógeno dificulta más los pasos de hidrogenación de naftaleno que la reacción envenenada por azufre, también pudo observarse que a cargas de venenos superiores, la reacción envenenada por azufre presentó un desplazamiento en el aumento del tiempo de obtención de los productos de reacción, a diferencia de la reacción envenenada por nitrógeno que sufrió un desplazamiento mucho más severo.

Adicionalmente se efectuaron las reacciones de hidrogenación en presencia de la adición simultánea de venenos de reacción, los cuales se proporcionan en las figuras 4.10 y 4.11. En los resultados no se aprecian cambios importantes en la tendencia de las curvas. A diferencia del severo efecto de envenenamiento esperado por la adición de venenos a concentraciones elevadas, especialmente por nitrógeno, se observó que a mayor cantidad total de venenos, la conversión de naftaleno, la producción de tetralina y decalinas totales disminuyó ligeramente, este comportamiento posiblemente se debe a las siguientes causas:

- A mayor relación azufre/nitrógeno es probable que la molécula de nitrógeno sea inestable y por ello ésta disminuye su efecto inhibitor sobre la reacción.
- El catalizador sulfurado se encuentra en su forma activa y el posible exceso de azufre en la solución podría contrarrestar ligeramente al efecto inhibitor del nitrógeno y así inducir una reactivación del catalizador.
- Si la relación estequiométrica azufre/nitrógeno de la figura 4.10 es mucho menor que la de la 4.11 daría como resultado una mayor concentración de nitrógeno libre en el medio de reacción. Sin embargo, este punto no es posible comprobarlo ya que no existen en la bibliografía elementos que indiquen la estequiometría ni los mecanismos de reacción de las reacciones simultáneas de hidrogenación de naftaleno y piridina.

Los valores de la tabla 4.2 indican que la reacción de hidrogenación se encuentra dentro de un régimen de control cinético puesto que las energías de activación son mayores a 10 kcal/mol. En la literatura se reportan valores de energías de activación para distintos aromáticos en diferentes catalizadores, sin embargo, existe muy poca información para estos valores en la hidrogenación de tetralina. Huang & Kang<sup>38</sup> presentan una tabla con valores de energías de activación para compuestos bencénicos comprendidos en un rango entre 11 a 34 kcal/mol, por lo tanto; los valores obtenidos se consideran válidos para simular el comportamiento de la reacción estudiada.

En el reporte bibliográfico, mencionado en el párrafo anterior, también se menciona que los valores de energía de activación de la difusión del hidrógeno en líquidos son del orden de 3 a 4 kcal/mol; por ello es posible desprestigiar el efecto de este reactivo en el líquido en el presente trabajo. Estos autores también determinaron el valor de los exponentes del modelo empírico para encontrar la funcionalidad del hidrógeno y mencionan que los valores aceptables del orden de reacción de hidrógeno se encuentran en el intervalo de 0 a 3 unidades, lo cual está alrededor de los valores encontrados en el presente estudio.

Los valores de los resultados bibliográficos de compuestos aromáticos bencénicos se tomaron como referencia de acuerdo a la discusión de Sapre & Gates<sup>39</sup>, en donde mencionan que los compuestos de naftaleno presentan valores de un orden de magnitud mayor que sus correspondientes compuestos de benceno.

<sup>38</sup> *ibid.* Huang & Kang (1995)

<sup>39</sup> Sapre & Gates. "Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reactivities and Reaction Networks". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. No.20. pags. 68-73 1981

Las tablas 4.3, 4.4, 4.6 y 4.7 muestran los valores experimentales y calculados para las constantes cinéticas. Se observa que el error cometido en la determinación de éstas últimas, para la primera reacción de HYD, se encuentra en un rango de 3 a 6% y de 10 a 20% para la segunda reacción de hidrogenación. En la tabla 4.4 se muestran cinco experimentos adicionales para poder verificar la validez de la interpolación en el ajuste de parámetros del modelo cinético obtenido. Los errores obtenidos en la primera reacción de hidrogenación indican que se puede considerar al modelo como aceptable, sin embargo; la magnitud de los errores en la segunda reacción indica lo contrario; así que debido a los resultados obtenidos en la tabla 4.4, se procederá a reajustar el modelo y determinar los parámetros cinéticos sin despreñar la magnitud de la constante de velocidad de reacción de ninguna de las dos reacciones.

La tabla 4.5 muestra los coeficientes de los modelos obtenidos para expresar la función de desactivación por envenenamiento en los dos pasos de hidrogenación de la reacción de HYD. El modelo de Langmuir que mejor ajustó el comportamiento de envenenamiento es el consistente en la competencia entre el veneno y las especies químicas de la reacción de HYD por su adsorción en dos sitios activos adyacentes. Los modelos de envenenamiento presentan un significado físico ya que para las constantes de adsorción se ajustaron valores positivos, además de que éstas últimas disminuyen al aumentar la temperatura de reacción. Las tablas 4.6 y 4.7 muestran: los resultados experimentales, predichos y el error obtenido en las determinaciones cinéticas evaluadas. Se observa que la conversión de naftaleno disminuye al aumentar la cantidad de venenos en el medio reaccionante, lo cual se explica por que la cantidad de sitios activos disminuye por envenenamiento de las especies sulfuradas y nitrogenadas.

En la tabla 4.8 se muestran los valores de los coeficientes de la extensión del modelo de Freundlich para la desactivación por envenenamiento. El ajuste del modelo se hizo con la finalidad de determinar el modelo que predijera los resultados experimentales con un menor margen de error. Las tablas 4.9 y 4.10 contienen los valores experimentales, predichos y el error obtenido en la determinación de las constantes cinéticas. Se observa que el error aumentó ligeramente con relación al obtenido por el modelo de LHHW. Los valores de los exponentes del modelo de Freundlich son menores a la unidad excepto para el caso P1T1, lo cual es debido a que los valores experimentales son muy pequeños a estas condiciones de reacción y esto representa dificultad en la determinación de los valores cinéticos apropiados; sin embargo el modelo de Freundlich es consistente.

Las tablas 4.11 y 4.12 muestran los valores del factor preexponencial de Arrhenius. Los valores no presentan una tendencia clara al aumentar los niveles de presión y temperatura de la reacción, sin embargo disminuyen ligeramente el número de Arrhenius conforme aumenta el valor de las variables de operación y la cantidad de veneno agregado.

Por medio de las ecuaciones 4.13 y 4.14 se obtuvo el tiempo de reacción de producción máxima de tetralina, sin embargo, la certidumbre del modelo no fue verificada experimentalmente. En las figuras 4.14 y 4.15 se observan los perfiles de concentración experimentales y predichos para la reacción limpia a P3T3, se observa que los puntos experimentales y predichos presentan una ligera dispersión en el gráfico, especialmente para la segunda reacción de hidrogenación.

### 4.3 Hipótesis: $k_1$ y $k_2$ son importantes

El análisis cinético desarrollado en la siguiente sección considera que tanto la primera como la segunda reacción de HYD son importantes, la aproximación es la siguiente:

$$Cdt = Cno \left( 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} \text{EXP}(-k_1 * t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \text{EXP}(-k_2 * t) \right) \quad \text{Ecuación 2.6}$$

#### 4.3.1 Determinación Cinética

Las figuras 4.16 y 4.17 muestran los gráficos de la funcionalidad del hidrógeno y de los valores cinéticos de la reacción de HYD de naftaleno a partir de los valores experimentales, respectivamente.

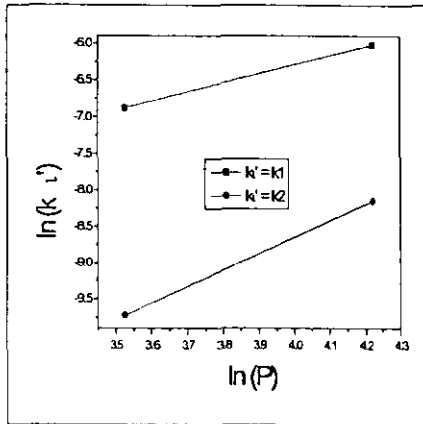


Figura 4.16 Gráfico de la ecuación 4.4

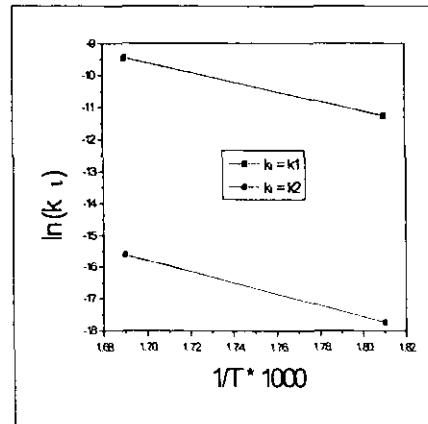


Figura 4.17 gráfico de la ecuación 4.5

Las figuras 4.16 y 4.17 se construyen con los valores obtenidos a partir de la segunda hipótesis. La funcionalidad del hidrógeno en la reacción es determinada por la figura 4.16 y el valor de la energía de activación y factor preexponencial de Arrhenius por la figura 4.17. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.13.

Nivel	1ª reacción			2ª reacción		
	$a_1$	$Ao_1$ , kcal/mol	$E \text{ act}_1$ , kcal/mol	$a_2$	$Ao_2$ , kcal/mol	$E \text{ act}_2$ , kcal/mol
P's,T1	1.24	7.54E+06	29.73 ± 1.41	2.27	1.76E+06	35.26 ± 2.57
P's,T3	0.89			1.78		

Tabla 4.13. - Orden de reacción de hidrógeno, constante de Arrhenius y Energía de Activación para la primera y segunda reacción de HYD de naftaleno, respectivamente.

Los valores de predicción y error de la reacción de HYD de la tabla 4.14 se obtuvieron a partir de los valores de la tabla 4.13:

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T1	0.00103	0.00106	3.29	0.00006	0.00006	3.95
P1T3	0.00180	0.00191	6.29	0.00009	0.00010	7.52
P3T1	0.00243	0.00251	3.29	0.00029	0.00030	3.95
P3T3	0.00333	0.00354	6.29	0.00031	0.00033	7.53

Tabla 4.14. - Constantes cinéticas experimentales y predichas para las reacciones limpias.

### 4.3.2 Evaluación del modelo

La evaluación del modelo cinético consistió tanto en la reproducción de datos así como la interpolación y extrapolación de los mismos a tiempos de reacción largos.

Los valores experimentales y predichos, para la interpolación de datos, muestran los niveles intermedios de experimentación en ausencia de venenos. La funcionalidad del hidrógeno en la reacción, a condiciones de P2, fue obtenida por el ajuste de los exponentes  $a_i$ , mediante el promedio aritmético mostrado en la ecuación 4.10.

La tabla 4.15 muestra los valores experimentales y predichos por medio del modelo cinético libre de venenos de reacción. Los valores de la interpolación fueron obtenidos a partir de las constantes de la tabla 4.13.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T2	0.00119	0.00147	>20%	0.00008	0.00008	0.84
P2T2	0.00161	0.00227	>20%	0.00016	0.00018	14.77
P3T2	0.00283	0.00308	8.74	0.00028	0.00033	17.55
P2T1	0.00146	0.00176	20.41	0.00017	0.00016	7.81
P2T3	0.00208	0.00274	>20%	0.00016	0.00020	>20%

Tabla 4.15. - Valores interpolados de la reacción de HYD de naftaleno libre de venenos.

La función de envenenamiento fue modelada para la primera reacción por un modelo de LHHW y la segunda por un modelo de Freundlich. La determinación de los coeficientes del modelo de LHHW, para la segunda reacción de hidrogenación, fue descartada debido a que por lo menos alguno de ellos presentó valores negativos. El resumen de los resultados se muestra en la tabla 4.16, los valores obtenidos se ajustaron de acuerdo a los modelos reparametrizados.

La tabla 4.16 muestra los modelos de desactivación para la primera y segunda reacción de HYD de naftaleno:

	1ª reacción de HYD	2ª reacción de HYD
P1T1V1's	$\phi = 1 - \frac{0.00127 * C_S + 0.01027 * C_{N_2}}{(1 + 0.00081 * C_S + 0.00339 * C_{N_2})^2}$	$\phi = 1 - 2.67 * 10^{-12} * C_S^{4.0} - 0.33333 * C_{N_2}^{-4.0} * 10^{-17}$
P1T3V1's	$\phi = 1 - \frac{0.00202 * C_S + 0.00725 * C_{N_2}}{(1 + 0.00140 * C_S + 0.00310 * C_{N_2})^2}$	$\phi = 1 - 1.53 * 10^6 * C_S^{-3.0} + 0.04061 * C_{N_2}^{0.36907}$
P3T1V1's	$\phi = 1 - \frac{0.00290 * C_S + 0.01369 * C_{N_2}}{(1 + 0.00220 * C_S + 0.00411 * C_{N_2})^2}$	$\phi = 1 - 5434.69 * C_S^{-2.5} - 0.0234 * C_{N_2}^{0.58423}$
P3T3V1's	$\phi = 1 - \frac{0.00571 * C_S + 0.00880 * C_{N_2}}{(1 + 0.00302 * C_S + 0.00632 * C_{N_2})^2}$	$\phi = 1 - 0.33873 * C_S^{-0.2016} + 0.12904 * C_{N_2}^{0.12152}$

Tabla 4.16. - Modelos de desactivación por envenenamiento.

Los polinomios de la tabla 4.16 se emplearon para predecir las constantes de velocidad de reacción de las tablas 4.17 y 4.18. Las tablas muestran los valores de la constante de velocidad de reacción experimental y predicha para la reacción de HYD bajo la segunda hipótesis.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T1S1	0.00090	0.00093	3.25	0.00006	0.00006	3.89
P1T3S1	0.00148	0.00157	6.30	0.00001	0.00001	12.15
P3T1S1	0.00190	0.00196	3.33	0.00028	0.00029	3.96
P3T3S1	0.00210	0.00223	6.32	0.00027	0.00029	7.53
P1T1S2	0.00070	0.00072	3.09	0.00005	0.00005	3.95
P1T3S2	0.00117	0.00124	6.37	0.00012	0.00010	20.34
P3T1S2	0.00163	0.00168	3.35	0.00029	0.00030	3.85
P3T3S2	0.00182	0.00194	6.34	0.00028	0.00030	7.53

Tabla 4.17. - Constantes cinéticas experimentales y predichas para la reacción de HYD de naftaleno en presencia de azufre como veneno de reacción.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T1N1	0.00044	0.00045	3.29	0.00004	0.00004	3.95
P1T3N1	0.00104	0.00110	6.24	0.00011	0.00012	7.52
P3T1N1	0.00076	0.00078	3.16	0.00019	0.00020	3.94
P3T3N1	0.00175	0.00186	6.31	0.00024	0.00026	7.52
P1T1N2	0.00025	0.00026	3.27	0.00004	0.00004	3.95
P1T3N2	0.00075	0.00080	6.14	0.00012	0.00013	7.52
P3T1N2	0.00043	0.00044	2.93	0.00010	0.00010	3.92
P3T3N2	0.00131	0.00139	6.26	0.00023	0.00025	7.53

Tabla 4.18. - Constantes cinéticas experimentales y ajustadas para las reacciones en presencia de nitrógeno como veneno de reacción.

La tabla 4.19 muestra un resumen de los modelos de Freundlich evaluados para la primera y segunda reacción de hidrogenación.

Mediante el empleo de la aproximación de Freundlich se plantean modelos similares a los obtenidos en la primer hipótesis.

	1ª reacción de HYD	2ª reacción de HYD
P1T1V1's	$\phi = 1 - 0.00554 * C_S^{0.65278} + 0.17775 * C_{N_2}^{0.2541}$	$\phi = 1 - 2.67 * 10^{-12} * C_S^{4.0} - 0.33333 * C_{N_2}^{-4.0 * 10^{-17}}$
P1T3V1's	$\phi = 1 - 0.01832 * C_S^{0.47465} + 0.10892 * C_{N_2}^{0.29421}$	$\phi = 1 - 1.53 * 10^6 * C_S^{-3.0} + 0.04061 * C_{N_2}^{0.36907}$
P3T1V1's	$\phi = 1 - 0.05481 * C_S^{0.28850} + 0.32271 * C_{N_2}^{0.16415}$	$\phi = 1 - 5434.69 * C_S^{-2.5} - 0.0234 * C_{N_2}^{0.58423}$
P3T3V1's	$\phi = 1 - 0.18564 * C_S^{0.14371} + 0.16941 * C_{N_2}^{0.22363}$	$\phi = 1 - 0.33873 * C_S^{-0.2016} + 0.12904 * C_{N_2}^{0.12152}$

Tabla 4.19. - Modelos de desactivación por envenenamiento.

Las tablas 4.20 y 4.21 muestran los valores experimentales y predichos de las constantes de velocidad para la reacción envenenada por azufre y nitrógeno, respectivamente.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T1S1	0.00090	0.000930	3.30	0.00006	0.000062	3.89
P1T3S1	0.00148	0.001573	6.29	0.00001	0.000011	12.15
P3T1S1	0.00190	0.001962	3.29	0.00028	0.000291	3.96
P3T3S1	0.00210	0.002232	6.29	0.00027	0.000290	7.53
P1T1S2	0.00070	0.000723	3.33	0.00005	0.000052	3.95
P1T3S2	0.00117	0.001244	6.30	0.00012	0.000096	20.34
P3T1S2	0.00163	0.001684	3.29	0.00029	0.000301	3.85
P3T3S2	0.00182	0.001934	6.29	0.00028	0.000301	7.53

Tabla 4.20. - Constantes cinéticas experimentales y predichas para las reacciones en presencia de azufre como veneno de reacción.

Nivel	k1			k2		
	Exptl.	Predicho	% Error	Exptl.	Predicho	% Error
P1T1N1	0.00044	0.000454	3.29	0.00004	0.000042	3.95
P1T3N1	0.00104	0.001105	6.29	0.00011	0.000118	7.52
P3T1N1	0.00076	0.000785	3.29	0.00019	0.000197	3.94
P3T3N1	0.00175	0.00186	6.29	0.00024	0.000258	7.52
P1T1N2	0.00025	0.000258	3.30	0.00004	0.000042	3.95
P1T3N2	0.00075	0.000797	6.29	0.00012	0.000129	7.52
P3T1N2	0.00043	0.000444	3.28	0.00010	0.000104	3.92
P3T3N2	0.00131	0.001392	6.29	0.00023	0.000247	7.53

Tabla 4.21. - Constantes cinéticas experimentales y predichas para las reacciones en presencia de nitrógeno como veneno de reacción.

Las tablas 4.22 y 4.23 muestran el efecto de los venenos de reacción en el factor preexponencial de Arrhenius.

Nivel	P1T1S1	P1T3S1	P3T1S1	P3T3S1	P1T1S2	P1T3S2	P3T1S2	P3T3S2
Ao <sub>1</sub>	6.59E+06	6.20E+06	5.90E+06	4.76E+06	5.13E+06	4.90E+06	5.06E+06	4.12E+06
Ao <sub>2</sub>	1.76E+06	1.95E+05	1.70E+06	1.53E+06	1.46E+06	2.34E+06	1.76E+06	1.59E+06

Tabla 4.22. - Factor preexponencial de Arrhenius para la reacción envenenada por azufre.



Nivel	P1T1N1	P1T3N1	P3T1N1	P3T3N1	P1T1N2	P1T3N2	P3T1N2	P3T3N2
Ao <sub>1</sub>	3.22E+06	4.36E+06	2.36E+06	3.96E+06	1.83E+06	3.15E+06	1.34E+06	2.97E+06
Ao <sub>2</sub>	1.17E+06	2.15E+06	1.15E+06	1.36E+06	1.17E+06	2.34E+06	6.06E+05	1.30E+06

Tabla 4.23. - Factor preexponencial de Arrhenius para la reacción envenenada por nitrógeno.

### 4.3.3 Simulación de la Reacción de HYD de Naftaleno

Las figuras 4.18 y 4.19 muestran los gráficos de los valores experimentales y predichos para la reacción de HYD de naftaleno en ausencia de venenos de reacción. La concentración de reactantes contra tiempo de reacción es observada.

La obtención de la concentración máxima de tetralina y del tiempo, al cual ésta es alcanzada, se hizo a partir de las ecuaciones 4.13 y 4.14. Los valores resultantes fueron los siguientes:  $C_{m\acute{a}xima} = 0.69878$  M, tiempo máximo de reacción  $t_{m\acute{a}ximo} = 12:00$  hrs.

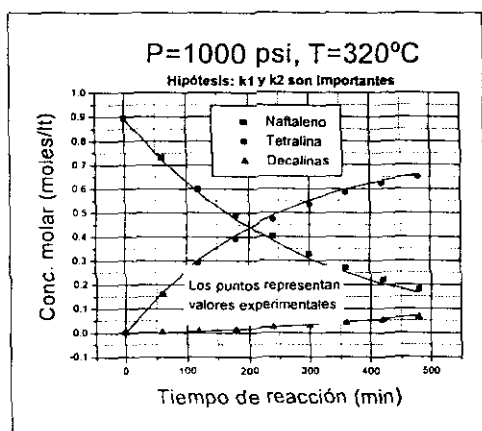


Figura 4.18. - Perfiles para todas las especies

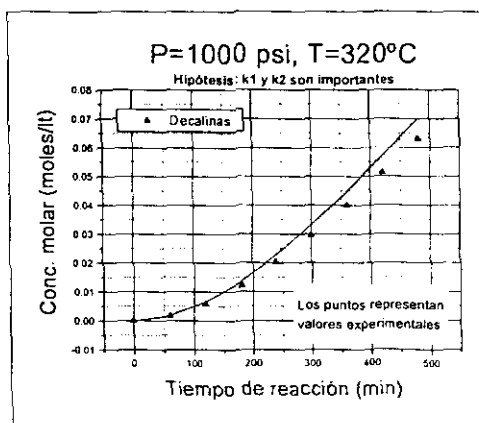


Figura 4.19. - Perfiles para las decalinas

El detalle del comportamiento de la segunda reacción de hidrogenación se muestra en el gráfico de la curva de producción de tetralinas totales de la figura 4.19.

## Análisis de Resultados

La presente sección muestra los resultados del modelo de la ecuación 2.6 para el ajuste, interpolación y predicción de los perfiles de concentración de los valores cinéticos obtenidos experimentalmente. El análisis anterior se comparará con los resultados obtenidos por los de la ecuación 4.1 para evaluar la bondad de los modelos cinéticos propuestos.

En la tabla 4.13 se presentan los valores cinéticos obtenidos para la ecuación de Arrhenius y para los valores de los coeficientes que describen la funcionalidad del hidrógeno en la reacción. En los resultados cinéticos se observa que los valores de la segunda reacción de hidrogenación disminuyen con relación a los ajustados por el modelo de la primer hipótesis. El valor del factor preexponencial y de la energía de activación disminuyen sustancialmente, esto se debe a que el peso del ajuste no recae exclusivamente en el valor de una sola constante. En cuanto a la funcionalidad del hidrógeno en la reacción se observa que el valor de los coeficientes disminuye, para el segundo paso de la segunda reacción, a números menores a las tres unidades, lo cual hace que los resultados de nuestro modelo sean consistentes con aquellos encontrados en la bibliografía por Huang & Kang<sup>40</sup>.

Se aprecia que el error estimado en las tablas 4.14 y 4.15, para los valores de la segunda reacción de HYD, disminuye con relación al error obtenido por el modelo de la suposición de  $k_1 \gg k_2$ . Esta disminución se aprecia a partir de que el primer modelo presenta un error máximo de 20%, mientras que el segundo modelo muestra un 8%. Aquí se puede decir que ambos modelos ajustan los valores dentro de un menor margen de error.

En la tabla 4.15 se muestran los resultados de la evaluación del modelo cinético en rangos experimentales intermedios al ajuste. Las constantes de velocidad de reacción predichas para la primera reacción de hidrogenación presentan una mayor desviación que las del segundo paso de hidrogenación. Esto es contrario a lo obtenido por el modelo de la primera suposición.

La tabla 4.16 presenta las funciones de desactivación para las reacciones envenenadas. El modelo que mejor describió el envenenamiento para la primera reacción de hidrogenación fue el de Langmuir a diferencia de la segunda hidrogenación que quedó mejor descrita por un modelo de Freundlich, el cual se empleó después de evaluar varias expresiones de envenenamiento propuestas en la literatura<sup>41</sup>. La razón por la que el modelo de Langmuir no ajustó a la segunda reacción de HYD envenenada posiblemente se debe a que el modelo de LHHW es más impreciso por ser un modelo hiperbólico con superficies de respuesta de contornos elipsoidales que hacen que la región de confianza para la estimación de parámetros, como la suma de cuadrados, sea muy plana en la región en la que se encuentra el mínimo de la función, lo cual repercute en una gran imprecisión del modelo.

En la tabla 4.16 también se muestra que las constantes de adsorción del modelo de LHHW presentaron un comportamiento contrario al esperado en función de la temperatura, debido a ello se determinaron las constantes de la tabla 4.19 para ajustar el modelo de envenenamiento para la primera y segunda reacción de hidrogenación por un modelo de Freundlich.

<sup>40</sup> *Ibid.* Huang & Kang (1995)

<sup>41</sup> Dumez & Froment. Dehydrogenation of 1-Butene into Butadiene. Kinetics, Catalyst Coking, and Reactor Design. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., Vol. 15, No.2, 1976

Los valores de las tablas 4.20 y 4.21 fueron obtenidos a partir del modelo de Freundlich. Los errores en la determinación de las constantes de velocidad de reacción no varían significativamente de los valores presentados en las tablas 4.17 y 4.18, sin embargo, el valor de las constantes de éste último modelo fueron más sencillos en su determinación.

Las tablas 4.22 y 4.23 muestran los valores del factor preexponencial de Arrhenius en condiciones de envenenamiento. Se observa que no hay una tendencia clara en los valores obtenidos en función del aumento de: presión, temperatura ni cantidad de veneno en la mezcla de reacción, sin embargo, parece existir una ligera tendencia a disminuir el valor del número de Arrhenius al aumentar la cantidad de veneno en la reacción. Lo cual indica que, de acuerdo al balance de sitios activos, la reacción disminuye su capacidad de reaccionar debido a la disminución de dichos sitios activos. Es de observarse que la magnitud del valor del factor preexponencial es similar para todos los casos de reacción en la segunda hipótesis propuesta, mientras que los valores encontrados para la reacción ajustada por el modelo de la primera hipótesis son mucho mayores en todos los casos de la segunda reacción de hidrogenación. Por lo tanto, los valores ajustados mediante la hipótesis en donde se plantea que el paso lento de la reacción es el que la controla debe descartarse, ya que todo el peso de los cálculos recae en la primera reacción de hidrogenación.

Las curvas de las figuras 4.18 y 4.19 muestran los valores experimentales y las predicciones del modelo seleccionado. Se observa que los puntos de los gráficos 4.14 y 4.15 presentan una mayor dispersión en los valores obtenidos con respecto a los encontrados con los valores del modelo de la segunda suposición (figuras 4.18 y 4.19). Por otra parte, se puede apreciar que la curva de producción de tetralinas totales también queda mejor descrita para el modelo de la segunda suposición. Al comparar las figuras de la simulación de la reacción, por los modelos de la primera y segunda suposición, se observa que la cantidad en el consumo de tetralina es ligeramente menor para el modelo de la primer hipótesis, así como su consiguiente producción de decalinas totales.

Las predicciones en la cantidad máxima de tetralina y su correspondiente tiempo de reacción determinado por las ecuaciones 4.13 y 4.14 indican que existe una apreciable disminución en el tiempo de reacción, sin embargo, el valor de la cantidad máxima de tetralina no varía demasiado por la predicción de ambos modelos. Como se mencionó con anterioridad, la extrapolación de la cantidad de tetralina obtenida no se verificó experimentalmente, por lo que no fue posible validar los modelos en esta etapa experimental.

## Discusión General

Las constantes de velocidad de reacción, el orden de reacción con respecto al hidrógeno y las funciones de envenenamiento del tipo LHHW y Freundlich fueron calculadas para un modelo de ley de potencia de pseudo primer orden para la reacción de hidrogenación de naftaleno.

- ◆ El error encontrado en el ajuste de datos para las reacciones libres de venenos disminuyó para el modelo de la segunda hipótesis en el segundo paso de hidrogenación, mientras que para la primera reacción de hidrogenación el error encontrado por ambos modelos se encuentra en el mismo orden de magnitud. Por tanto, el modelo que aparentemente mejor describe el comportamiento cinético para las reacciones sin envenenar es el de Freundlich ajustado bajo la segunda hipótesis planteada.
- ◆ El modelo que mejor describió la interpolación de la cinética de la reacción de hidrogenación libre de venenos, en el primer paso de hidrogenación, fue el de la primer hipótesis. Contrariamente a lo anterior, el modelo que mejor ajustó la interpolación para la segunda reacción de hidrogenación, fue el de la segunda hipótesis. Por tanto, se propone que antes de emplear alguno de los modelos de interpolación de datos de las reacciones sin envenenar será necesario estudiar el comportamiento de los modelos en puntos intermedios o bien disminuir el rango experimental en la interpolación de valores.
- ◆ En las reacciones envenenadas por azufre y nitrógeno el modelo cinético aproximado por la segunda hipótesis ajusta los valores experimentales, de ambos pasos de hidrogenación, con errores menores al 8% en el rango experimental estudiado, excepto en dos puntos que tal vez se deben a errores experimentales.
- ◆ La interpolación de valores para la reacción envenenada no fue obtenida debido a que el error encontrado, para la interpolación de valores de la reacción libre de venenos, proporcionó errores mayores al 20%.
- ◆ El orden de magnitud del factor preexponencial de Arrhenius, para el modelo de la segunda suposición, se encuentra en el orden de magnitud para ambos pasos de hidrogenación de la reacción. Los valores de la energía de activación y el orden de reacción con respecto al hidrógeno, para el modelo de la segunda hipótesis, se encuentran en el orden de magnitud de los reportados en bibliografía, esto confiere robustez al modelo resultante.
- ◆ La extrapolación de valores a tiempos de reacción largos por el modelo de la segunda hipótesis permite obtener un máximo de tetralina en un menor tiempo de reacción, sin embargo es necesario obtener de manera experimental dichos tiempos de reacción.
- ◆ Los valores de concentración máxima de tetralina y sus consiguientes tiempos de reacción fueron obtenidos para las diferentes condiciones de reacción evaluadas, sin embargo se omitieron los gráficos debido a que en todos los casos se obtuvieron los resultados esperados.

# CONCLUSIONES

Con el fin de incrementar el conocimiento de la reacción de hidrogenación de compuestos aromáticos en el combustible automotor a base Diesel, se estudió la cinética del compuesto diaromático naftaleno disuelto en n-hexadecano sobre el catalizador industrial IMP-DSD-3+ formulado por NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mediante el empleo de un reactor intermitente.

La influencia de la presión, temperatura y venenos de reacción: azufre y nitrógeno en la actividad de hidrogenación fueron descritos por medio de un esquema de reacción simple consistente en dos pasos de hidrogenación consecutivos, evaluados en un reactor intermitente.

A partir del diseño experimental se concluye lo siguiente:

- ◆ El esquema experimental desarrollado conjunta las ideas teóricas del diseño de experimentos y de las etapas experimentales elegidas para evaluar la reacción de hidrogenación.
- ◆ El estudio de los efectos de las variables de la reacción prueba de naftaleno, se obtuvo por medio del menor número de experimentos.
- ◆ Los modelos estadísticos no permitieron extrapolaciones.
- ◆ Los resultados experimentales ajustados por las ecuaciones cuadráticas son ligeramente más satisfactorios que los de sus similares de primer orden.
- ◆ Debido a que los modelos de primer y segundo orden predicen de manera adecuada el comportamiento del sistema de reacción ausente de venenos, se considera que desde el punto de vista económico no es adecuada la adquisición exponencial de datos que amplíe la región experimental estudiada.
- ◆ No se considera necesario complicar el modelo, en cuanto a las reacciones envenenadas, ya que el aumentar el número de experimentos de 8 a 27 no garantiza que el análisis de resultados proporcione mayor información sobre las variables del proceso.
- ◆ Los modelos lineales y cuadráticos expresan de manera muy satisfactoria los efectos entre las variables y la reproducibilidad de los resultados experimentales.

En cuanto a los modelos cinéticos se concluye lo siguiente:

- ◆ Los modelos cinéticos obtenidos describen el comportamiento de la reacción de HYD de naftaleno a partir de la simulación de la reacción y permite conocer más a fondo su comportamiento químico por medio de la manipulación de sus variables. Los datos bibliográficos previos son consistentes con los obtenidos del ajuste de valores experimentales, lo que permite que los modelos tengan una base teórica confiable.
- ◆ Los modelos cinéticos obtenidos por el modelo de Freundlich se consideran apropiados para simular e interpolar los datos experimentales de la reacción de HYD de naftaleno, debido a que el modelo simula el comportamiento de la reacción a varios niveles de temperatura, presión y concentración de venenos en el medio de reacción.

- ◆ El empleo de los modelos ajustados es válido para dar una primera aproximación al comportamiento cinético de la reacción, sin embargo es necesario conocer las limitaciones de cada uno.
- ◆ En cuanto a la extrapolación de los modelos propuestos para la reacción limpia, se determinó que el máximo en la concentración de tetralina es alcanzado a tiempos de reacción largos, lo que, según bibliografía, implica que paralelamente existe una sobrehidrogenación de las especies químicas que da origen a una producción alta de decalinas. Estas, además de ser especies donadoras de hidrógeno muy pobres, representan un costo excesivo en el consumo del reactante hidrógeno.

## Plan de Trabajo Futuro

- ◆ Para la reacción libre de venenos de reacción, se propone reajustar los modelos encontrados con los valores intermedios de experimentación para encontrar posibles efectos de curvatura en los modelos evaluados y analizar la energía de activación a diferentes temperaturas, ya que los ajustes se efectuaron considerando los puntos experimentales extremos.
- ◆ Para la reacción envenenada se propone efectuar experimentos intermedios a los empleados en el ajuste para poder determinar el grado de confianza en la interpolación de ambos modelos y después se propondría reajustar los valores cinéticos para estudiar la bondad del modelo en la interpolación de valores intermedios y suavizar los posibles efectos de curvatura de los modelos empleados.
- ◆ Se propone inicialmente efectuar la reacción de HYD de naftaleno libre de venenos de reacción, a tiempos de reacción largos, para determinar la predicción de los modelos y con ello establecer su veracidad. Enseguida, llevar a cabo la experimentación de la reacción en presencia de venenos a tiempos de reacción largos y evaluar la bondad del modelo en todas las condiciones experimentales.
- ◆ Se considera el modelo de Freundlich adecuado para el ajuste de datos en un mayor rango de experimentación en las diferentes variables de temperatura, presión y venenos con respecto a un modelo de LHHW, ya que la derivación de éste último requiere de un conocimiento detallado del mecanismo de reacción de la reacción en cuestión.
- ◆ Se propone desarrollar un modelo de tipo LHHW que describa la reacción de HYD de naftaleno con un conocimiento más detallado del mecanismo de reacción basado en técnicas espectrométricas de trazado y monitoreo a lo largo de la reacción, así como evaluar las constantes de adsorción de manera experimental debido a que la literatura carece de éstos valores.
- ◆ Evaluar la reacción de HYD por medio de los modelos cinéticos de Freundlich y de LHHW para obtener un conocimiento más preciso tanto del mecanismo de reacción como del reactor.
- ◆ A partir del estudio de la influencia de la adición independiente de los venenos empleados sobre la reacción de HYD de naftaleno se propone estudiar el comportamiento cinético en presencia de la adición simultánea de dichos venenos a diferentes niveles experimentales para caracterizar la aproximación cinética de un comportamiento real en un corte de Diesel.

# BIBLIOGRAFÍA

1. Conferencia sobre Ambiente y Desarrollo de las Naciones Unidas, ONU (1992).
2. Orozco, Jeffrey. "Estado del arte: la dimensión ambiental en la investigación centroamericana, los casos de Costa Rica, Nicaragua y El Salvador". Documento de Trabajo CINPE, 1996.
3. Orozco, Jeffrey y Marvin Acuña. "Costa Rica: Cambio Estructural y Ambiente en los últimos veinte años". Documento de Trabajo CINPE, 1997.
4. Martínez Ana P. y Romieu Isabelle "Efectos de la contaminación del aire en la salud" Capt. 7, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente Introducción al Monitoreo Atmosférico. Febrero 1999
5. Beaton, Bishop and Stedman, "Emission Characteristics of Mexico City Vehicles", Journal of the Air and Waste Management Association. Vol 42, No. 11, Noviembre 1992.
6. Riveros, Tejeda, Ortiz, Julián-Sánchezy Riveros-Rosas. "Hydrocarbons and Carbon Monoxide in the Atmosphere of Mexico City", Journal of the Air and Waste Management Association. Vol. 45, Diciembre 1995.
7. "Ley Orgánica de la Administración Pública Federal". Colección Porrúa. México DF. (1996)
8. Plan Nacional de Desarrollo 1995-2000, Gobierno de México (1995).
9. "Decreto: Programa para Contingencias Ambientales Atmosféricas de la Zona Metropolitana del Valle de México" Publicado en el Diario Oficial de la Federación el 17 de septiembre de 1996.
10. Martino G. "Prospects in oil refining", Bull. Soc. Chim. Fr., 131, pags. 444-451, (1994).
11. Absi-Halabi, Stanislaus and Qabazard. "Trends in catalysis research to meet future refining needs". Hydrocarbon Processing. Febrero 1997.
12. Antonymuthu Stanislaus & Barry H. Cooper. "Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review". Catalisys Review Science Engineering. 36 (1), pag. 75-123, (1994). USA.
13. Composición química del Aceite Cíclico Ligero en la refinería PEMEX de Tula Hdgo. México.
14. Datos de refinería de PEMEX proporcionados por el IMP.
15. Anabtawi, Man & Khulbe. "Hydrogenation of Pyridine over Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst". Journal of Catalysis. Vol. 63. Pags. 456-462. (1980)

16. *Ibid.* Catalisys Review Science and Technology
17. *Ibid.* Catalisys Review Science and Technology
18. Composición química del Gasóleo Ligero Atmosférico en refinería PEMEX de Salamanca Gto. México.
19. *Ibid.* Stanislaus & Cooper.
20. Tenorio López José Alfredo. "Hidrogenación de naftaleno en presencia de compuestos de nitrógeno y azufre sobre catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con titanía", Tesis a nivel maestría, Facultad de Química, UNAM. (1996)
21. Sapre & Gates. "Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reactivities and Reaction Networks", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 20, pags.68-73, (1981).
22. Huang & Kang, "Kinetic Study of Naphthalene Hydrogenation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", Ind. Eng. Chem. Res. 34, pags. 1140-1148, (1995)
23. The Merck Index 11<sup>th</sup> Edition, Centennial Edition, USA. (1989).
24. *Ibid.* Tenorio López José Alfredo. UNAM.
25. J. F. La Page, "Applied Heterogeneous Catalysis", Institute Francaise du Petrole Publications, Editions Technip, 1987.
26. Información proporcionada por el IMP, ver Apéndice A
27. *Ibid.* Huang & Kang. (1995)
28. *Ibid.* Tenorio López José Alfredo. UNAM
29. Levenspiel O. "Chemical Reactor Engineering, An Introduction to the Design of Chemical Reactors". JohnWiley and Sons, Inc. USA, 1962
30. Douglas C. Montgomery "DESIGN AND ANALYSIS OF EXPERIMENTS" 3era ed. John Wiley & Sons. Singapur (1976).
31. Box & Hunter. "Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building". John Wiley & Sons, Inc. USA 1976
32. Hanna and Sandal. "Computational Methods In Chemical Engineering". Prentice Hall International series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. USA 1995
33. Bard J. "Nonlinear Parameter Estimation". Academic Press, Inc (London). Printed in USA 1972



34. Parmaliana et al. "A Kinetic Study of Low Temperature Hydrogenation of Benzene over Monolithic-Supported Platinum Catalyst". Applied Catalysis. 12, 49-57, 1984.
35. Froment & Bischoff. "Chemical Reactor Analysis and Design", Cap 5, John Wiley & Sons. USA 1979
36. J.M.Smith. "Ingeniería de la Cinética Química". McGraw Hill. México 1992
37. *Ibid.* Levenspiel O. (1962)
38. *Ibid.* Huang & Kang (1995)
39. Sapre & Gates. "Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reactivities and Reaction Networks". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. No.20. pags. 68-73 1981
40. *Ibid.* Huang & Kang (1995)
41. Dumez & Froment. Dehydrogenation of 1-Butene into Butadiene. Kinetics, Catalyst Coking, and Reactor Design. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., Vol. 15, No.2, 1976
42. Datos obtenidos de la compañía Internacional de Catalizadores de Impregnación S.A. de C.V.  
**CICI**

## Apéndice A

# GENERALIDADES DEL CATALIZADOR

El catalizador IMP-DSD-3+ está elaborado<sup>42</sup> a partir de molibdeno, níquel y fósforo. El catalizador se encuentra soportado en  $\gamma$ -alúmina extruida trilobular. Actualmente se emplea en las refinerías de Petróleos Mexicanos de las ciudades de Cadereita, Tula, Cd. Madero y Salamanca en el hidrot ratamiento de diferentes destilados intermedios como: diesel, lubricantes y kerosinas.

En las tablas A.1 y A.2 se muestran las características químicas, físicas y mecánicas del catalizador IMP-DSD-3+, respectivamente.

<i>Propiedades Químicas</i>	
<i>Contenido metálico</i>	<i>Especificación (%peso)</i>
Molibdeno	9.5 mínimo
Níquel	2.3 mínimo
Fósforo	1.2 - 2.0
Sodio	0.06 máximo

Tabla A.1 - Propiedades Químicas del catalizador IMP-DSD-3+

<i>Propiedades Físicas</i>	
<i>Forma</i>	<i>Extruido trilobular</i>
Diámetro promedio (mm)	2.2 - 2.8
Longitud promedio (mm)	3.8 - 6.8
Pérdidas por atricción	2.8 máximo
Densidad compacta (g/cm <sup>3</sup> )	0.59 - 0.74
Resistencia a la fractura (kg/mm)	1.5 mínimo
Area específica (m <sup>2</sup> /g)	150 mínimo
Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	0.45 mínimo

Tabla A.2 - Propiedades Físicas del catalizador IMP-DSD-3+

<sup>42</sup> Datos obtenidos de la compañía Internacional de Catalizadores de Impregnación S.A. de C.V. CICI

Experiencias industriales previas:

<i>Condiciones de operación típicas en refinería</i>				
Producto	Temperatura (°C)	Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	LHSV (h <sup>-1</sup> )	Relación H <sub>2</sub> /HC
Diesel	320 - 350	45 - 60	1 - 3	50 - 60
Lubricante	330 - 380	45 - 60	1 - 3	50 - 60
Gasóleo	340 - 380	45 - 60	1 - 3	50 - 70

Tabla A.3. - Variables de operación típicas de planta del catalizador IMP-DSD-3+

<i>Venenos irreversibles</i>		
<i>Metal</i>	<i>Daño Ocasionado</i>	<i>Concentración Tolerable</i>
Sodio	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Reducción del área específica</li> <li>◆ Promoción de sinterización</li> </ul>	1,000 ppm
Arsénico	Disminución de actividad	1,000 ppm
Plomo	Disminución de actividad	3,000 ppm
Hierro	◆ Incremento en la caída de presión	5,000 ppm
	◆ Disminución de actividad	

Tabla A.4. - Características de envenenamiento irreversible reportadas para el catalizador de hidrotratamiento IMP-DSD-3+

Las especificaciones del catalizador empleado indican una distribución de poro óptima, equilibrio entre las propiedades de área, volumen de poro, densidad y alta resistencia a la fractura. Los catalizadores de hidrotratamiento de fracciones *ligeras*, *intermedias* y *pesadas* cuentan con alta selectividad a la desnitrógenación debido al efecto que imparte su contenido de fósforo en la remoción de compuestos nitrogenados.

## Apéndice B

# CONCENTRACIÓN DE NAFTALENO

min	P1T1	P1T3	P3T1	P3T3	P1T1S1	P1T1S2	P1T3S1	P1T3S2
0	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350
60	0.76259	0.70273	0.69486	0.64206	0.76998	0.78569	0.70374	0.73540
120	0.71702	0.65663	0.64959	0.57867	0.72027	0.73304	0.67348	0.69009
180	0.68557	0.62378	0.60334	0.51520	0.68672	0.69640	0.64516	0.66352
240	0.64238	0.55747	0.50849	0.40786	0.64469	0.66099	0.57221	0.61793
300	0.58842	0.46114	0.38322	0.29136	0.59154	0.62561	0.47676	0.55199
360	0.53377	0.36177	0.27174	0.21661	0.53623	0.59293	0.40143	0.48184
420	0.47988	0.28221	0.20441	0.18640	0.48878	0.55986	0.36215	0.42223
480	0.40186	0.21348	0.15784	0.10305	0.44986	0.50781	0.30088	0.36755

min	P3T1S1	P3T1S2	P3T3S1	P3T3S2	P1T1N1	P1T1N2	P1T3N1	P1T3N2
0	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350
60	0.70645	0.71714	0.67445	0.67735	0.79750	0.82851	0.72096	0.75912
120	0.66498	0.68501	0.61836	0.62328	0.77553	0.80748	0.69219	0.72339
180	0.61678	0.65923	0.55750	0.59913	0.77482	0.79514	0.68665	0.72281
240	0.52244	0.59424	0.45678	0.55180	0.77085	0.77982	0.66036	0.71718
300	0.40838	0.50198	0.35181	0.47836	0.74892	0.76360	0.61472	0.67928
360	0.32009	0.41521	0.29016	0.39971	0.71220	0.75318	0.56552	0.60583
420	0.27538	0.35079	0.27265	0.33414	0.67482	0.75074	0.51188	0.51617
480	0.21766	0.27298	0.19454	0.27100	0.65998	0.74487	0.40528	0.45513

min	P3T1N1	P3T1N2	P3T3N1	P3T3N2
0	0.89350	0.89350	0.89350	0.89350
60	0.78783	0.83881	0.74142	0.74625
120	0.75233	0.81368	0.67005	0.71595
180	0.72496	0.80496	0.62771	0.70461
240	0.68781	0.79900	0.58344	0.66719
300	0.64649	0.78478	0.52379	0.59476
360	0.61135	0.75686	0.44972	0.50135
420	0.57875	0.71849	0.37343	0.41045
480	0.51232	0.68460	0.31528	0.34133

Las tablas anteriores muestran los valores experimentales ajustados por medio de un polinomio de quinto orden para la concentración de naftaleno en función del tiempo de reacción.