



EL SABER DE MIS HIJOS  
HARÁ MI GRANDEZA

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

---

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Y METALURGIA

“MODELO CINÉTICO DE HIDROGENACIÓN DE  
BENCENO POR CATALIZADORES DE Ni-SiO<sub>2</sub>  
PROMOVIDOS POR CALCIO Y BARIO”

TESIS

para obtener el título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Presenta

**José Pablo del Castillo Valdez**

**Hermosillo, Sonora**

**Noviembre de 2020.**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## Contenido

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>3</b>
<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	<b>4</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>5</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>6</b>
<b>2. OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>7</b>
<b>3. JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>8</b>
<b>4. ANTECEDENTES .....</b>	<b>9</b>
<b>4.1. MECANISMOS DE REACCION .....</b>	<b>9</b>
<b>4.2. MECANISMOS DE REACCIÓN LHHW .....</b>	<b>9</b>
<b>4.3 TERMODINAMICA DE LA HIDROGENACIÓN DE BENCENO.....</b>	<b>11</b>
<b>4.4. HIDROGENACION DE BENCENO .....</b>	<b>12</b>
<b>5. CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES Y SISTEMA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>15</b>
<b>6. DATOS DE ACTIVIDAD CATALITICA PARA HIDROGENACIÓN DE BENCENO .....</b>	<b>17</b>
<b>7. METODOLOGÍA.....</b>	<b>19</b>
<b>8. RESULTADOS .....</b>	<b>20</b>
<b>8.1. MODELO EMPIRICO .....</b>	<b>24</b>
<b>8.2. PRIMER MODELO DERIVADO DE MECANISMO DE REACCIÓN LHHW .....</b>	<b>26</b>
<b>8.3 SEGUNDO MODELO DERIVADO DE MECANISMO DE REACCIÓN LHHW .....</b>	<b>32</b>
<b>8.4. SIMULACIÓN DE MODELO EMPIRICO .....</b>	<b>35</b>
<b>9. CONCLUSIONES .....</b>	<b>39</b>
<b>10. REFERENCIAS .....</b>	<b>41</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de sistema experimental. ....	16
Figura 2: Descripción por el empírico de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO <sub>2</sub> . ....	24
Figura 3: Descripción por el empírico de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO <sub>2</sub> -Ba. ....	25
Figura 4: Descripción por el empírico de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO <sub>2</sub> -Ca. ....	25
Figura 5: Descripción por el modelo obtenido de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO <sub>2</sub> . ....	30
Figura 6: Descripción por el modelo obtenido o de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO <sub>2</sub> -Ba. ....	31
Figura 7: Descripción por el modelo obtenido de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO <sub>2</sub> -Ca. ....	31
Figura 8: Descripción por el modelo obtenido de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO <sub>2</sub> . ....	34
Figura 9: Descripción por el modelo obtenido de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO <sub>2</sub> -Ba. ....	34
Figura 10: Descripción por el modelo obtenido de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO <sub>2</sub> -Ca. ....	35

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Entalpía de formación estandar, Energía libre de Gibbs de formación estandar y Constantes de Cp de reactivos y productos. [Himmelblau, D. M. (1997)] .....	11
Tabla 2: Constante de equilibrio para producción de ciclohexano. (Obtenidos en el programa ThermoSolver 2003) .....	11
Tabla 3: Entalpía de combustión. ....	12
Tabla 4: Composición de los catalizadores en porcentaje en peso.....	15
Tabla 5: Características de los catalizadores. ....	15
Tabla 6: Conversión de la reacción con flujo de hidrógeno de 150 ml/min para Ni/SiO <sub>2</sub> . 17	17
Tabla 7: Conversión de la reacción con flujo de hidrógeno de 160 ml/min para Ni/SiO <sub>2</sub> . 17	17
Tabla 8: Conversión de la reacción con flujo de hidrógeno de 170 ml/min para Ni/SiO <sub>2</sub> . 18	18
Tabla 9: Concentraciones y velocidades de reacción obtenidas para el catalizador Ni/SiO <sub>2</sub> . .....	22
Tabla 10: Concentraciones y velocidades de reacción obtenidas para el catalizador .....	23
Tabla 11: Concentraciones y velocidades de reacción obtenidas para el catalizador .....	23
Tabla 12: Parámetros del modelo empírico $r = Ae - EaRTCB\beta CH\alpha$ de velocidad de reacción de hidrogenación de benceno.....	24
Tabla 13: Parámetros del modelo $r = Ae - EaRTBH221 + \alpha3B + \alpha4BH2 + \alpha5BH22$ de velocidad de reacción de hidrogenación de benceno.....	30
Tabla 14: Parámetros del modelo $r = \alpha 1BH23 - \alpha 2(C)(1 + \alpha 3B + \alpha 4H2 + \alpha 5(C))4$ de velocidad de reacción de hidrogenación de benceno.....	33
Tabla 15: Porcentaje de conversión para Ni/SiO <sub>2</sub> con distintos flujos, utilizando 50 mg y una corriente de hidrógeno saturada con benceno a 50°C.....	38
Tabla 16: Porcentaje de conversión para Ni/SiO <sub>2</sub> -Ba con distintas temperaturas, utilizando 50 mg y una corriente de hidrógeno saturada con benceno a 50°C.....	38

## RESUMEN

Este trabajo consiste en encontrar modelos que sean capaces de describir la cinética de hidrogenación de benceno con distintos catalizadores ( $Ni/SiO_2$  promovido por Bario y Calcio), usando distintos flujos de hidrógeno (150 a 170 ml/min) y diferentes temperaturas (50°C, 73°C, 97°C y 120°C). El propósito de este modelo es que sea capaz de describir correctamente la cinética de la reacción con distintos parámetros a los que se utilizaron en el trabajo, dándole validez al modelo de que este funciona de manera correcta. Los datos que se utilizaron para la obtención de este modelo son los resultados finales el trabajo realizado por Abraham Martin en el 2002 con el nombre de “Síntesis, caracterización y medición de actividad catalítica de catalizadores de níquel-sílice promovidos por calcio y bario para hidrogenación de benceno”. Los resultados finales que se obtuvieron en el presente trabajo acerca del uso de estos modelos fueron satisfactorios, ya que los modelos obtenidos pudieron describir la reacción de hidrogenación de manera correcta y similar en todos los casos.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el trabajo de licenciatura de Ingeniería Química titulado “Síntesis, caracterización y medición de actividad catalítica de catalizadores de níquel-sílice promovidos por calcio y bario para hidrogenación de benceno” [Martín-García, A.R (2002)] fue realizada una serie de experimentos de hidrogenación de benceno en el rango de 50 a 120°C, utilizando corrientes de hidrógeno de 150 a 170 ml/min –medidos a condiciones estándar de temperatura y presión (1 atm, 273.15 K)-, y catalizadores de níquel soportados en sílice promovidos por calcio y bario con composiciones de níquel entre 11 y 16% en peso. El proceso de hidrogenación consistió en enviar la corriente de hidrógeno a un saturador que contenía benceno a 60°C; después la corriente se enviaba a un rectificador a 50°C; obteniendo una corriente de hidrógeno saturada con benceno a 50°C. Después la corriente de hidrógeno saturada se enviaba al reactor; el cual tenía la temperatura de operación deseada entre 50°C y 120°C; este reactor contenía una cama de catalizador de aproximadamente 2 mm de espesor y una masa de 50 mg de catalizador. De este reactor era obtenida una corriente gaseosa la cual era analizada en un cromatógrafo de gases para obtener el porcentaje de conversión. Con los datos reportados en el trabajo citado, es posible obtener el modelo cinético de la reacción de hidrogenación de benceno catalizada por catalizadores de níquel soportados en sílice.

## 2. OBJETIVO GENERAL

Obtención del modelo cinético para la hidrogenación de benceno con catalizadores de níquel soportados en sílice.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener modelo cinético empírico para la hidrogenación de benceno con catalizadores de níquel soportados en sílice.
2. Obtener modelo cinético en base a la teoría de catálisis.
3. Simular la reacción en condiciones diferentes a las experimentales con el modelo cinético obtenido.



### 3. JUSTIFICACIÓN

En el trabajo de licenciatura citado [Mártin-García, A.R (2002)], se reportan datos de medición de actividad catalítica de catalizadores de níquel soportados en sílice a varias temperaturas, flujos de hidrógeno saturados con benceno a 50°C; así como la conversión obtenida en cada condición experimental. Con estos datos es posible analizarlos y obtener la ecuación de velocidad que describe los datos obtenidos; lo cual ayudará a generar información sobre el tratamiento de datos de las reacciones realizadas en presencia de catalizadores, generando así información para la enseñanza de Ingeniería de Reactores en la Universidad de Sonora al proporcionarse en el presente trabajo la metodología de análisis.

## 4. ANTECEDENTES

### 4.1. MECANISMOS DE REACCION

Las reacciones realizadas mediante el uso de un catalizador solido se llevan a cabo siguiendo un mecanismo de reacción que engloba los siguientes pasos fundamentales [Smith, J. M. (1986)]:

1. Transporte de los reactantes del fluido a la interfase fluido-solido (superficie externa de la partícula catalizadora).
2. Transporte de los reactantes en el interior de la partícula (si esta es porosa).
3. Adsorción de los reactantes en puntos internos de la partícula catalítica.
4. Reacción química de los reactantes adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
5. Desorción de los productos adsorbidos.
6. Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula de catalizador.
7. Transporte de los productos de la interfase fluido-solido a la corriente de fluido global.

De los procesos anteriores; la etapa más lenta es la que determina la velocidad de reacción [Davis, M. E., & Davis, R. J. (2012), Smith, J. M. (1986)]. Cada uno de los procesos anteriores es representado mediante etapas elementales en las cuales interactúan el o los reactivos con los sitios activos del catalizador en procesos de adsorción, reacción química superficial y desorción de forma reversible o irreversible; en los cuales se utiliza la aproximación al estado estacionario para encontrar la velocidad de reacción en términos de la etapa más lenta.

### 4.2. MECANISMOS DE REACCIÓN LHHW

Las reacciones homogéneas comúnmente son expresadas por la expresión de velocidad de reacción siguiente; donde A es un reactivo [Davis, M. E., & Davis, R. J. (2012), Smith, J. M. (1986)]:

$$(-r_A) = kC_A^x C_B^y$$

Ec.1

Sin embargo, existen otro tipo de reacciones que su comportamiento puede no ser explicado correctamente con la expresión anterior, y aunque en actualidad existen una gran variedad programas para simular los procesos estos no cuentan con las capacidades de simular en su totalidad los modelos de las velocidades de reacción. Es por eso que para ese tipo de expresiones fue necesario introducir un modelo que pudiera ajustarse a este tipo de reacciones.

A principios del siglo XX Langmuir y Hinselwood desarrollaron una metodología que era capaz de describir a este tipo de mecanismos de reacción heterogéneos. Este modelo fue conocido como el modelo LHHW el cual se basa en el ajuste de los datos cinéticos y las especies absorbidas de reactivos, productos y otras sustancias [Dr. Rogelio Cuevas García, (2010)]. Los modelos LHHW son principalmente utilizados en reacciones donde existen superficies catalíticas, ya que con la obtención de los datos experimentales de la velocidad de reacción se puede usar un modelo que pueda representar todos los fenómenos que ocurren en la superficie catalítica.

Procedimiento de obtención de ecuaciones LHHW [Dr. Rogelio Cuevas García, (2010)]:

1. Elegir que mecanismo es el más adecuado para la ecuación.
2. Identificar cual sería el paso más lento de la reacción y basar el modelo en base a ese paso.
3. Se describen todos los pasos del modelo cinético
4. Se sustituyen todas las variables que no puedan ser medidas.
5. Se realiza en balance global de sitios activos

Se debe realizar un ajuste final de los datos del modelo que sea lo más cercano posible a la cinética de la reacción, si no deberá proponerse un nuevo modelo que describa de forma adecuada los datos reales.

### 4.3 TERMODINAMICA DE LA HIDROGENACIÓN DE BENCENO

Las siguientes tablas muestran información referente a los reactivos y productos utilizados en este trabajo, los principales siendo: Benceno, Hidrógeno y Ciclohexano.

Tabla 1: Entalpía de formación estandar, Energía libre de Gibbs de formación estandar y Constantes de Cp de reactivos y productos. [Himmelblau, D. M. (1997)]

Sustancia	Formula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) a 25°C	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol) a 25°C	Constantes para el Cp de cada sustancia (J/mol*K)			
				a	b x10 <sup>2</sup>	c x10 <sup>5</sup>	d x10 <sup>9</sup>
Benceno(g)	$C_6H_6$	82,9	124.35	74.06	32.95	-25.20	77.57
Hidrógeno(g)	$H_2$	0	0	28.84	0.00765	0.3288	-0.8698
Ciclohexano(g)	$C_6H_{12}$	-123,1	26.70	94.140	49.62	3 1.90	80.63

La siguiente ecuación es la utilizada para el cálculo de los Cps de los productos y reactivos utilizados en el trabajo:

$$C_p = a + b(T) + c(T)^2 + d(T)^3 \quad \text{Ec.2}$$

Tabla 2: Constante de equilibrio para producción de ciclohexano. (Obtenidos en el programa ThermoSolver 2003)

Temperatura	Constante de equilibrio "K(T)"
50°C	$2.2 \times 10^{14}$
73°C	$1.27 \times 10^{12}$
97°C	$1.13 \times 10^{10}$
120°C	$2.06 \times 10^8$

Tabla 3: Entalpia de combustión.

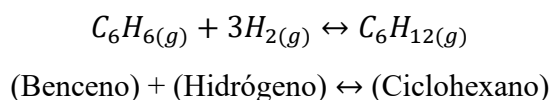
Compuesto en estado gaseoso	Nombre	$\Delta H_{comb}^0$ (kcal/mol)
$H_2$	Hidrógeno	-68.1977
$C_6H_6$	Benceno	-779.59
$C_6H_{12}$	Ciclohexano	-936.9

#### 4.4. HIDROGENACION DE BENCENO

En un principio el ciclohexano era obtenido por un proceso de destilación fraccionada de bencina bruta, sin embargo el producto que se obtenía del proceso era solo con el 85% de pureza; la cual es una pureza bastante baja para muchos usos que se le quiera dar en la industria. Tiempo después se comenzó a trabajar con procesos de isomerización utilizando el metilciclopentano para la producción de ciclohexano, el cual dio mejores resultados y mejoró la calidad del producto hasta el 98% de pureza.

Actualmente la demanda de producción de ciclohexano aumenta debido a que este es un producto básico en la obtención del nylon 6 y nylon 6,6. Ambos productos son fibras sintéticas que muy comúnmente se utilizan en las industrias de los plásticos y materiales textiles, y la producción de ambos productos está altamente ligada a la demanda creciente que hay de ciclohexano disponible en el mercado. [Robles Iglesias, R. (2017)]

Esta reacción ha sido estudiada anteriormente y sus resultados publicados. Trabajos similares respecto a este tema, en los cuales se busca establecer un modelo utilizando como base catalizadores para la cinética de la hidrogenación del benceno. Estos trabajos fueron hechos hace varios años y trabajan con distintos catalizadores y temperaturas.



Algunos ejemplos de estos serían:

- El trabajo de Kehoe y Butt en el año 1972, en donde ellos reportaron la cinética de la hidrogenación con benceno soportado con catalizadores de Níquel en presencia de grandes cantidades de hidrógeno. Este trabajo dio como resultado el siguiente modelo para la cinética de la reacción:

$$r = P_H^0 k_1^0 K^0 e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} P_B \quad \text{Ec.3}$$

Donde:

$P_B$  = Presión parcial de benceno

$P_H^0$  = Presión parcial de hidrogeno

$$K^0 = 4.22 \times 10^{-11} \text{ torr}^{-1}$$

$$K_1^0 = \frac{4.22 \text{ mol}}{\text{gcat/s}} / \text{torr}$$

$$Ea = -2.7 \text{ kcal/mol}$$

- Mirodatos C., Dalmon J.A. y Martin G.A. condujeron un experimento en donde se realizó una hidrogenación de benceno utilizando catalizadores de níquel y con una reacción a baja temperatura (400 K). En el cual dio como resultado final el siguiente modelo.

$$r = k_0 e^{-E_0 RT} (1 - \theta_h)^X P_h P_B^e \quad \text{Ec.4}$$

Donde:

$$P_B^e = \text{Presión parcial de benceno}$$

$$P_h = \text{Presión parcial de hidrogeno}$$

- Singh, U. K., y Vannice, M. A. presentaron un trabajo de hidrogenación de benceno utilizando el modelo de LHHW, en donde se encontró el siguiente modelo:

$$r_{Bz} = \frac{(kK_H K_{Bz})C_{Bz}C_{H_2}}{(1+(K_H^{1/2})C_{H_2}^{1/2})((K_H^{1/2})C_{H_2}^{1/2}+(K_{Bz}K_H^{1/2})C_{Bz}C_{H_2}^{1/2}+(K_D K_{Bz})C_{Bz})} \quad \text{Ec.5}$$

## 5. CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES Y SISTEMA EXPERIMENTAL

Los datos de actividad catalítica de hidrogenación de benceno, reportados en el trabajo de licenciatura citado [Mártin-García, A.R (2002)], fueron obtenidos utilizando los siguientes catalizadores con la composición y características mostrados en las Tablas 4 y 5 respectivamente.

Tabla 4: Composición de los catalizadores en porcentaje en peso.

<i>Catalizador</i>	Composición
<i>Ni/SiO<sub>2</sub></i>	11.98% de Ni, 39.62% de Si, 48% de O
<i>Ni/SiO<sub>2</sub>-Ba</i>	13.80% de Ni, 37.27% de Si, 46.5% de O, 2.43% de Ba
<i>Ni/SiO<sub>2</sub>-Ca</i>	15.6% de Ni, 37.13% de Si, 46.76% de O, 0.52% de Ca

Tabla 5: Características de los catalizadores.

Catalizador	Área en $m^2$ /gramo de catalizador	Diámetro de partícula en nm	
		Por Desorción Térmica Programada	Por Microscopía Electrónica de Transmisión.
<i>Ni/SiO<sub>2</sub>-</i>	305	7.7	4.9
<i>Ni/SiO<sub>2</sub>-Ba</i>	269	5.7	6.6
<i>Ni/SiO<sub>2</sub>-Ca</i>	296	5.7	5.8

La medición de actividad catalítica fue realizada en el siguiente sistema:



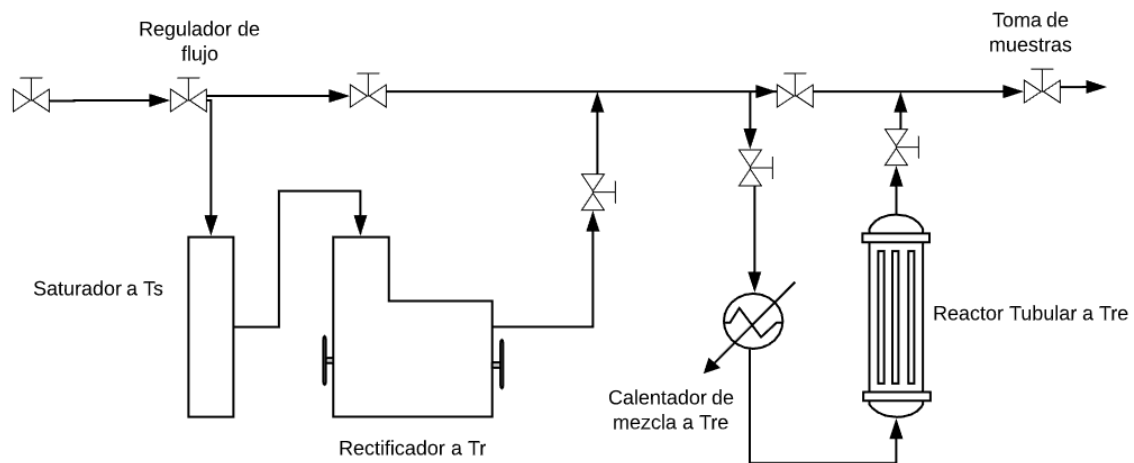


Figura 1: Esquema de sistema experimental.

## 6. DATOS DE ACTIVIDAD CATALITICA PARA HIDROGENACIÓN DE BENCENO

Los resultados de medición de actividad catalítica obtenidos, al usar 50 mg de cada catalizador a las temperaturas 50, 73, 97 y 120°C, son reportados como porcentaje molar de conversión de benceno a ciclohexano, para cada uno de los flujos de hidrógeno. Los datos obtenidos son mostrados en las Tablas 6 a 8.

Tabla 6: Conversión de la reacción con flujo de hidrógeno de 150 ml/min para  $Ni/SiO_2$ .

Temperatura	Porcentaje de conversión de benceno lograda por $Ni/SiO_2$	Porcentaje de conversión de benceno lograda por $Ni/SiO_2$ -Ba	Porcentaje de conversión de benceno lograda por $Ni/SiO_2$ -Ca
50°C	0.1	0.7	0.7
73°C	1.1	4.2	4.1
97°C	4.5	13	14.8
120°C	15	63	79.2

Tabla 7: Conversión de la reacción con flujo de hidrógeno de 160 ml/min para  $Ni/SiO_2$ .

Temperatura	Porcentaje de conversión de benceno lograda por $Ni/SiO_2$	Porcentaje de conversión de benceno lograda por $Ni/SiO_2$ -Ba	Porcentaje de conversión de benceno lograda por $Ni/SiO_2$ -Ca
50°C	0.1	0.7	0.5
73°C	0.8	3.3	3.5
97°C	4.4	11.7	11.5
120°C	9.7	38	58.3

Tabla 8: Conversión de la reacción con flujo de hidrógeno de 170 ml/min para  $Ni/SiO_2$ .

Temperatura	Porcentaje de conversión de benceno lograda por $Ni/SiO_2$	Porcentaje de conversión de benceno lograda por $Ni/SiO_2$ -Ba	Porcentaje de conversión de benceno lograda por $Ni/SiO_2$ -Ca
50°C	0.1	0.2	0.4
73°C	0.8	2.6	3.4
97°C	3.2	11.6	9.4
120°C	8.0	30.0	34.2

## 7. METODOLOGÍA

La metodología a seguir para lograr el objetivo de obtener el modelo cinético para la hidrogenación de benceno con catalizadores de níquel soportados en sílice, consta de las siguientes etapas.

**Etapas 1:** Determinar de composición de corriente de alimentación utilizada en cada experimento.

**Etapas 2:** Determinar flujo molar de los reactivos en la corriente de alimentación y flujo molar de los productos en corriente de salida. Para esto se utiliza la fórmula general de los gases ideales, modificando el volumen por flujo volumétrico y moles por flujo molar.

**Etapas 3:** Cuantificar de la velocidad de reacción en cada experimento.

**Etapas 4:** Proponer modelos empíricos para describir la cinética y obtención de los parámetros por regresión no lineal.

**Etapas 5:** Proponer mecanismo de reacción y etapa determinante.

**Etapas 6:** Obtener el modelo en base al mecanismo de reacción y etapa determinante y obtención de los parámetros por regresión no lineal.

**Etapas 7:** Realizar la simulación de la reacción de hidrogenación de benceno utilizando uno de los modelos obtenidos; resolviendo la ecuación de balance de masa isotérmica correspondiente mediante el método de Euler.

## 8. RESULTADOS

Las tablas 6 a 8 muestran las conversiones que se obtuvieron de benceno a ciclohexano en las diferentes condiciones. Lo primero que se puede notar es como la conversión de los flujos de 150 ml/min son mayores a los de 160 ml/min y significativamente mayores a los de 170 ml/min para una misma temperatura.

Otra de los datos que podemos obtener de las tablas es el cambio drástico que hay de conversión entre el catalizador de  $Ni/SiO_2$  y los otros dos catalizadores promovidos por Calcio y Bario, en los cuales la conversión en todas las temperaturas es mucho mayor en comparación con el catalizador de níquel sílice. Esto también se debe a que en los catalizadores de Ca y Ba el porcentaje de níquel que contiene el catalizador es un poco mayor al catalizador original, lo cual favorece la hidrogenación de benceno.

En base a los datos de medición de actividad catalítica es esperado obtener el modelo cinético de hidrogenación de benceno en catalizadores de níquel de las formas

$$r = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} C_B^\beta C_H^\alpha \quad \text{Ec.6 (a)}$$

$$r = \frac{\alpha_1 e^{\left(\frac{-\alpha_2}{T}\right)} C_B^{\alpha_3} C_H^{\alpha_4}}{(1 + \alpha_5 C_B^{\alpha_6} + \alpha_7 C_H^{\alpha_8})^{\alpha_9}} \quad \text{Ec.6 (b)}$$

Para obtener un modelo que permita predecir la velocidad de reacción de hidrogenación de benceno debemos tener bien especificados los flujos molares de hidrógeno y benceno que se manejaron en el proceso experimental.

Para calcular el flujo molar de hidrógeno se utiliza la formula general de los gases ideales:

$$Pv = nRT \quad \text{Ec.7}$$

Que se termina modificando a

$$PQ = FRT \quad \text{Ec.8}$$

Donde Q es flujo volumétrico y F es flujo molar. Luego de que se obtienen los flujos se debe conocer las presiones parciales de cada uno de los reactivos y la presión total del sistema. Para esto se utiliza la fórmula para cálculo de la presión de vapor del benceno:

$$P_{BEN}^0 = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} \quad \text{Ec.9}$$

En donde A, B y C son constantes. Para cuando la temperatura está en grados centígrados y la presión de vapor en unidades de bar, los valores de las constantes son: A=3.98523, B=1184.240 y C=217.572. [Poling, Bruce; Prausnitz, John & O'Connell, John (2001)]

La presión de vapor obtenida anteriormente sería la presión parcial del benceno para cada caso diferente de temperatura, dado que la corriente de hidrógeno está saturada con benceno a 50°C. Teniendo la presión parcial del benceno y la total del sistema se puede obtener la fracción de mol benceno en la corriente utilizando la fórmula de:

$$P_{BEN}^0 = y_{Ben} * Pt \quad \text{Ec.10}$$

Una vez obtenida la fracción de benceno de la corriente se puede sustituir en la siguiente ecuación para conocer el flujo total de benceno:

$$y_{Ben} = \frac{F_{Ben}}{F_t} = \frac{F_{Ben}}{F_{Ben} + F_{H_2}} \quad \text{Ec.11}$$

Estas operaciones deben hacerse para todos los casos diferentes y obtener sus respectivos valores de flujos. Al obtener los flujos molares, es necesario obtener las concentraciones de Benceno e hidrógeno (CB y CH). Para esto se utilizan las fórmulas de:

$$CH = \frac{y_H * Pt}{R * T} \quad CB = \frac{y_{Ben} * Pt}{R * T} \quad \text{Ec.12}$$

Estas deben ser aplicadas para todas las temperaturas diferentes y flujos de hidrógeno utilizados. Posteriormente utilizando el flujo correspondiente de benceno y el porcentaje de conversión se obtiene el valor de la velocidad de reacción -r- en mol/ (min\*gcat) con la ecuación

$$r = \frac{F_{Ben} \left( \frac{\%conv}{100} \right)}{\left( \frac{50}{1000} \right)} \quad \text{Ec.13}$$

Los resultados obtenidos de concentraciones de reactivos alimentados y velocidad de reacción para cada catalizador a los diferentes flujos y temperaturas son mostrados en las Tablas 9 a 11.

Tabla 9: Concentraciones y velocidades de reacción obtenidas para el catalizador  $Ni/SiO_2$ .

Q (mL/min)	T(°C)	CH (mol/L)	CB (mol/L)	r [mol/(min*gcat)]
150	50	$3.77 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-2}$	$4.79 \times 10^{-5}$
	73	$3.52 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-2}$	$5.27 \times 10^{-4}$
	97	$3.29 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-2}$	$2.16 \times 10^{-3}$
	120	$3.10 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$7.19 \times 10^{-3}$
160	50	$3.77 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-2}$	$5.11 \times 10^{-5}$
	73	$3.52 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-2}$	$4.09 \times 10^{-4}$
	97	$3.29 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-2}$	$2.25 \times 10^{-3}$
	120	$3.10 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$4.96 \times 10^{-3}$
170	50	$3.77 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-2}$	$5.43 \times 10^{-5}$
	73	$3.52 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-2}$	$4.35 \times 10^{-4}$
	97	$3.29 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-2}$	$1.74 \times 10^{-3}$
	120	$3.10 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$4.35 \times 10^{-3}$

Tabla 10: Concentraciones y velocidades de reacción obtenidas para el catalizador

*Ni/SiO<sub>2</sub>-Ba.*

Q (mL/min)	T(°C)	CH (mol/L)	CB (mol/L)	r [mol/(min*gcat)]
150	50	$3.77 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-2}$	$3.36 \times 10^{-4}$
	73	$3.52 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-2}$	$2.01 \times 10^{-3}$
	97	$3.29 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-2}$	$6.23 \times 10^{-3}$
	120	$3.10 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$3.02 \times 10^{-2}$
160	50	$3.77 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-2}$	$3.58 \times 10^{-4}$
	73	$3.52 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-2}$	$1.69 \times 10^{-3}$
	97	$3.29 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-2}$	$5.98 \times 10^{-3}$
	120	$3.10 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$1.94 \times 10^{-2}$
170	50	$3.77 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-2}$	$1.09 \times 10^{-4}$
	73	$3.52 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-2}$	$1.41 \times 10^{-3}$
	97	$3.29 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-2}$	$6.30 \times 10^{-3}$
	120	$3.10 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$1.63 \times 10^{-2}$

Tabla 11: Concentraciones y velocidades de reacción obtenidas para el catalizador

*Ni/SiO<sub>2</sub>-Ca.*

Q (mL/min)	T(°C)	CH (mol/L)	CB (mol/L)	r [mol/(min*gcat)]
150	50	$3.77 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-2}$	$3.36 \times 10^{-4}$
	73	$3.52 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-2}$	$1.97 \times 10^{-3}$
	97	$3.29 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-2}$	$7.09 \times 10^{-3}$
	120	$3.10 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$3.80 \times 10^{-2}$
160	50	$3.77 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-2}$	$2.56 \times 10^{-4}$
	73	$3.52 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-2}$	$1.79 \times 10^{-3}$
	97	$3.29 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-2}$	$5.88 \times 10^{-3}$
	120	$3.10 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$2.98 \times 10^{-2}$
170	50	$3.77 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-2}$	$2.17 \times 10^{-4}$
	73	$3.52 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-3}$
	97	$3.29 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-2}$	$5.11 \times 10^{-3}$
	120	$3.10 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$1.86 \times 10^{-2}$



## 8.1. MODELO EMPIRICO

Los datos mostrados en las Tabla 9 a 11 fueron procesados para que la velocidad de reacción pudiera ser descrita mediante la ecuación Ec.6 (a). Los valores de las constantes obtenidas para cada catalizador son mostrados en la Tabla 12.

Tabla 12: Parámetros del modelo empírico  $r = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}C_B^\beta C_H^\alpha$  de velocidad de reacción de hidrogenación de benceno.

	Ni/SO <sub>2</sub>	Ni/SO <sub>2</sub> -Ba	Ni/SO <sub>2</sub> -Ca
$A \frac{\text{mol}^{1-\beta-\alpha} \cdot L^{\beta+\alpha}}{\text{gcat} \cdot \text{min}}$	161243.80	2235048.25	2077481.96
Ea (cal/mol)	13001.33	14048.30	13967.22
$\alpha$	0.087	0.087	0.088
$\beta$	0.081	0.076	0.077

La descripción de los valores experimentales por el modelo empírico para cada catalizador son mostrados en las Figuras 2 a 4.

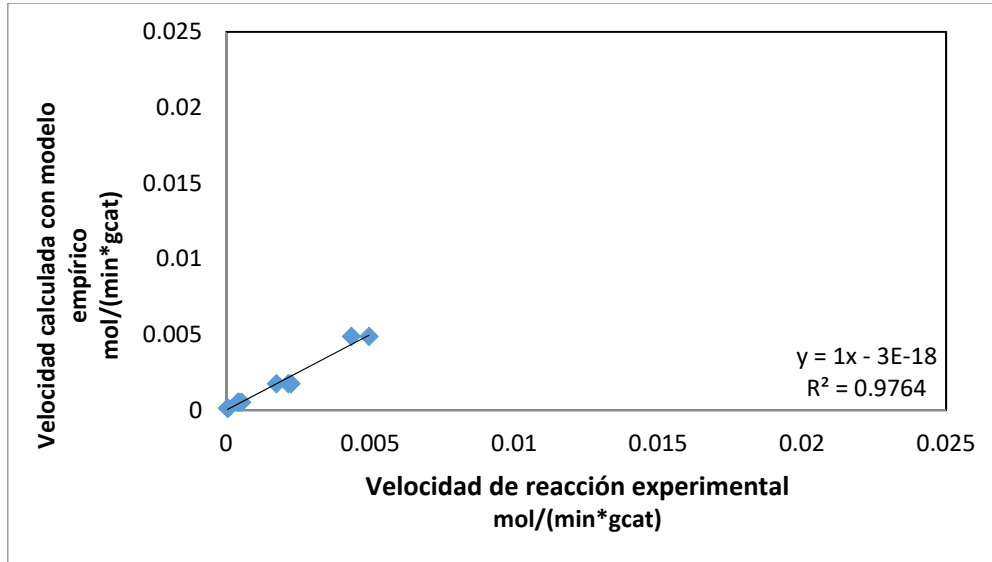


Figura 2: Descripción por el empírico de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO<sub>2</sub>.

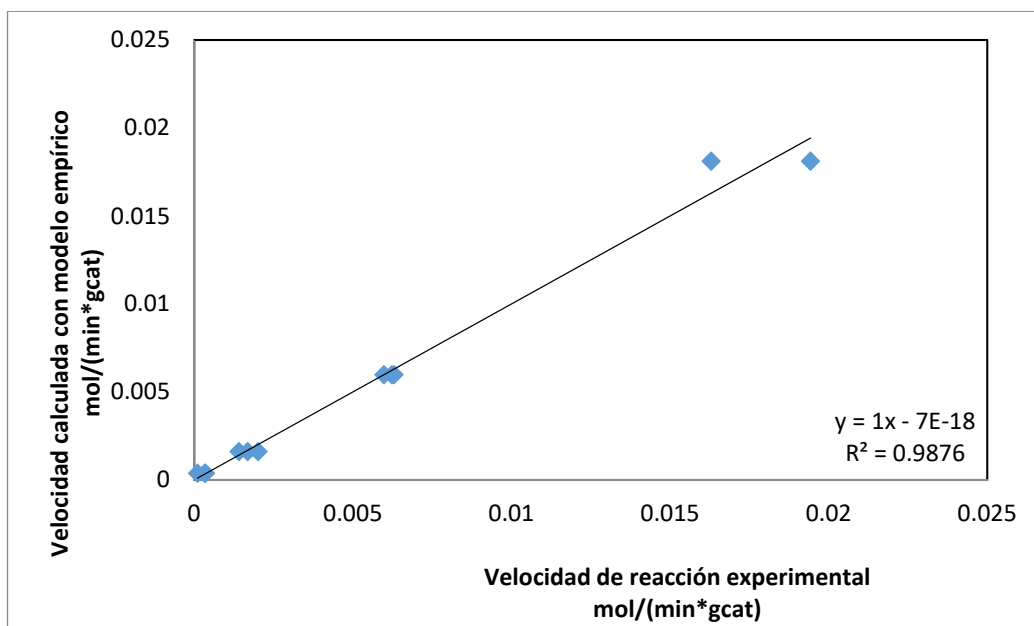


Figura 3: Descripción por el empírico de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO<sub>2</sub>-Ba.

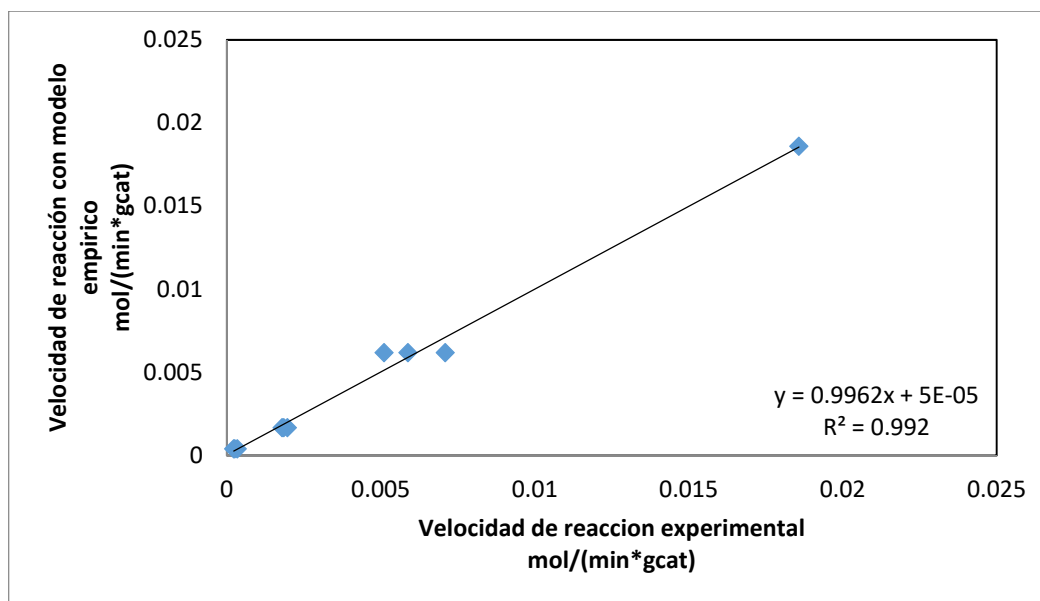
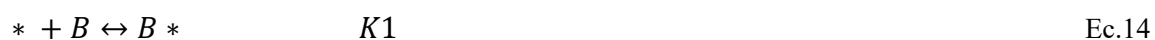


Figura 4: Descripción por el empírico de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO<sub>2</sub>-Ca.

## 8.2. PRIMER MODELO DERIVADO DE MECANISMO DE REACCIÓN LHHW

Para lograr otro de los objetivos, que obtener un modelo que considere la naturaleza heterogénea de la hidrogenación de benceno utilizando un catalizador sólido es necesario plantear todos los pasos que se van a realizar en el proceso de hidrogenación de benceno y suponer un paso como “el más lento” y obtener la velocidad de reacción correspondiente.

El mecanismo propuesto es:



Donde \* representa un sitio activo del catalizador sólido (en este caso catalizadores de níquel soportados en sílice y promovidos por Calcio o Bario), B es benceno, H<sub>2</sub> hidrógeno, C ciclohexano; el resto de las especies son intermediarios de reacción.

En este caso se tomó como pasó más lento la reacción 4 -K4-, el razonamiento detrás de esto fue debido a los choques de las partículas de hidrógeno con el anillo de benceno. Normalmente para que suceda la hidrogenación las partículas de hidrógeno deben

interactuar con el benceno y estas rompen los enlaces que tiene el anillo para poder introducirse. Entonces si el anillo de benceno ( $C_6H_6$ ) se encuentra “intacto” es más probable que un hidrógeno entre en contacto con alguna parte del anillo en donde la partícula de hidrógeno se pueda introducir. Dicho esto cuando el anillo entra en presencia de más hidrógenos y tenemos el anillo como ( $C_6H_{10}$ ) es menos probable que el ultimo hidrógeno encuentre la parte que el anillo necesita hidrogenar para llegar a tener el producto que sería el ( $C_6H_{12}$ ). Finalmente, luego del proceso de hidrogenación se obtiene la velocidad de reacción de la forma:

$$r = k_4(BH_4^*)(H_2) - k_{-4}(BH_6^*) \quad \text{Ec.20}$$

Es necesario conocer los siguientes intermediarios:  $BH_4^*$  y  $BH_6^*$ . Para esto se consideran el resto de las reacciones equilibradas:

$$K3 = \frac{(BH_4^*)}{(BH_2^*)(H_2)} \quad \text{Ec.21}$$

$$(BH_4^*) = K3(BH_2^*)(H_2) \quad \text{Ec.22}$$

$$K2 = \frac{(BH_2^*)}{(B^*)(H_2)} \quad \text{Ec.23}$$

$$(BH_2^*) = K2(B^*)(H_2) \quad \text{Ec.24}$$

$$K1 = \frac{(B^*)}{(B)(*)} \quad \text{Ec.25}$$

$$(B^*) = K1(B)(*) \quad \text{Ec.26}$$

$$(BH_4^*) = K3K2K1(*) (B)(H_2)^2 \quad \text{Ec.27}$$

$$K5 = \frac{(C^*)}{(BH_6^*)} \quad \text{Ec.28}$$

$$(BH_6^*) = \frac{(C^*)}{K5} \quad \text{Ec.29}$$

$$K6 = \frac{(C)(^*)}{(C^*)} \quad \text{Ec.30}$$

$$(C^*) = \frac{(C)(^*)}{K6} \quad \text{Ec.31}$$

$$(BH_6^*) = \frac{(C^*)}{K6K5} \quad \text{Ec.32}$$

$$r = K4K3K2K1(^*)(B)(H_2)^2 - K_{-4} \frac{(C)(^*)}{K6K5} \quad \text{Ec.33}$$

Es necesario conocer el valor de \*. Esto realiza mediante un balance de sitios activos.

$$(^*)_0 = (^*) + (B^*) + (BH_2^*) + (BH_4^*) + (BH_6^*) + (C^*) \quad \text{Ec.34}$$

$$(^*)_0 = (^*) + K1(B)(^*) + K2K1(^*)(B)(H_2) + K3K2K1(^*)(B)(H_2)^2 + \frac{(C)(^*)}{K6K5} + \frac{(C)(^*)}{K6} \quad \text{Ec.35}$$

$$(^*) = \frac{(^*)_0}{1 + K1(B) + K2K1(B)(H_2) + K3K2K1(B)(H_2)^2 + \frac{(C)}{K6K5} + \frac{C}{K6}} \quad \text{Ec.36}$$

Al sustituir \* se obtiene:

$$r = \frac{K4K3K2K1(^*)_0(B)(H_2)^2 - K_{-4} \frac{(C)(^*)_0}{K6K5}}{1 + K1(B) + K2K1(B)(H_2) + K3K2K1(B)(H_2)^2 + \frac{(C)}{K6K5} + \frac{C}{K6}} \quad \text{Ec.37}$$

Redefiniendo constantes se obtiene:

$$r = \frac{\alpha_1(B)(H_2)^2 - \alpha_2(C)}{1 + \alpha_3(B) + \alpha_4(B)(H_2) + \alpha_5(B)(H_2)^2 + \alpha_6(C)} \quad \text{Ec.38}$$

En este estudio no fue alimentado ciclohexano en la corriente, por lo tanto los datos puede ser tratados mediante el siguiente modelo, definiendo  $\alpha_1$  como  $Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$ :

$$r = \frac{Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}(B)(H_2)^2}{1 + \alpha_3(B) + \alpha_4(B)(H_2) + \alpha_5(B)(H_2)^2} \quad \text{Ec.39}$$

Para tener un modelo lo más adecuado posible es necesario variar los valores de las constantes que se utilizan en la ecuación del modelo anteriormente mostrado. Los resultados de valores de velocidad que arroja el modelo son graficados en función de los valores experimentales con el fin de ajustar los valores de la mejor forma. El criterio de ajuste fue:

$$ABS([r \text{ experimental}] - [r \text{ modelo}]) \quad \text{Ec.40}$$

En donde se busca que el valor absoluto de la resta de los valores experimentales y del modelo sean cero o lo más cercano a cero posibles, dándonos así un modelo que representa de manera correcta los valores experimentales. Estos valores luego son representados en una gráfica en donde se forma una línea recta, la cual debería tener una pendiente con el valor de 1 e intersección en el origen. La razón de esto es que los valores representados en la gráfica deberían ser iguales o muy similares tanto de los experimentales como de los valores obtenidos en el modelo por lo que la pendiente debe ser muy cercana a 1 en caso de que el modelo se ajuste de manera correcta a la cinética de la reacción.

Para el modelo mostrado por la Ec.40 utilizando la herramienta Solver de Microsoft Excel® fueron obtenidos los valores de A, Ea,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  y  $\alpha_5$ ; los cuales son mostrados en la **Tabla 13**. La manera en que se utilizó **Solver de Microsoft Excel®** consistió en obtener la Ec.40 con un valor de cero dando como parámetros variables A, Ea,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  y  $\alpha_5$ . Sin embargo a pesar de que nos daba

valores muy aproximados estos debían ser cambiados múltiples veces, y cada vez que se utilizara la herramienta Solver nos diera un valor muy aproximado a cero, hasta que se llegó a unos valores finales con los que nos sentimos conformes de incluir en el modelo final.

Tabla 13: Parámetros del modelo  $r = \frac{Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}(B)(H_2)^2}{1+\alpha_3(B)+\alpha_4(B)(H_2)+\alpha_5(B)(H_2)^2}$  de velocidad de reacción de hidrogenación de benceno.

	Ni/SO2	Ni/SO2Ba	Ni/SO2Ca
$A \frac{mol^{-2} \cdot L^3}{gcat \cdot min}$	$2.84 \times 10^{18}$	$1.16 \times 10^{19}$	$4.85 \times 10^{18}$
Ea (cal/mol)	13611.67	13611.67	12936.28
$\alpha_3$ (L/mol)	8.05	8.05	8.05
$\alpha_4$ (L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	$4.89 \times 10^{11}$	$4.89 \times 10^{11}$	$4.88 \times 10^{11}$
$\alpha_5$ (L <sup>3</sup> /mol <sup>3</sup> )	$6.51 \times 10^9$	$6.51 \times 10^9$	$6.51 \times 10^9$

La descripción de los valores experimentales por el modelo obtenido para cada catalizador son mostrados en las Figuras 5 a 7.

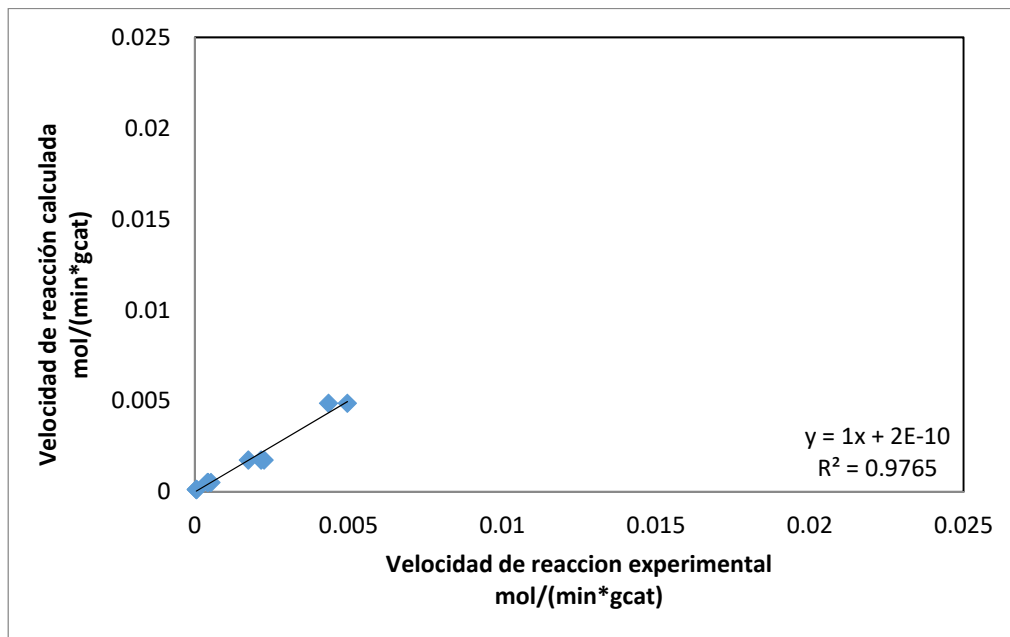


Figura 5: Descripción por el modelo obtenido de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO<sub>2</sub>.

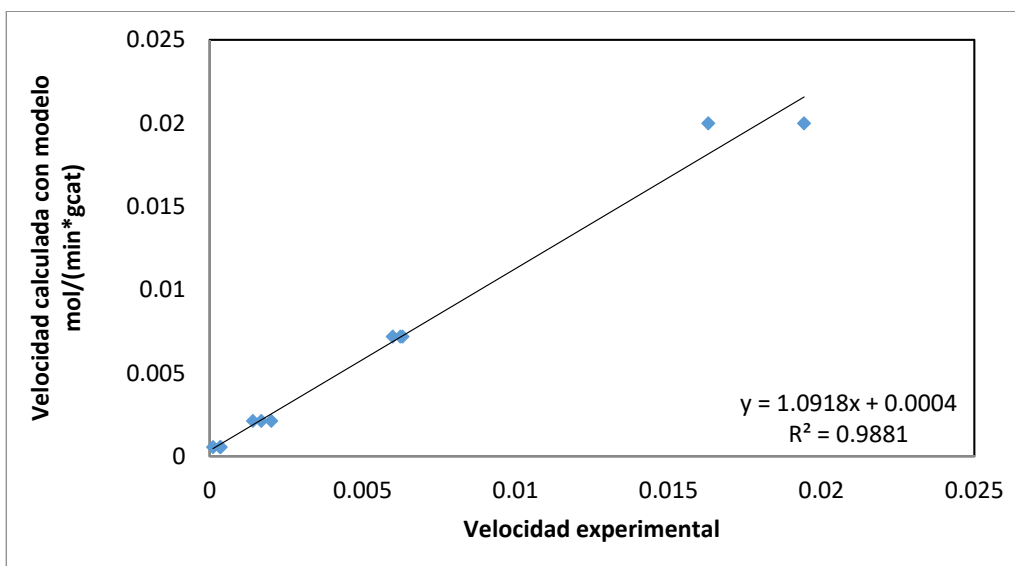


Figura 6: Descripción por el modelo obtenido o de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO<sub>2</sub>-Ba.

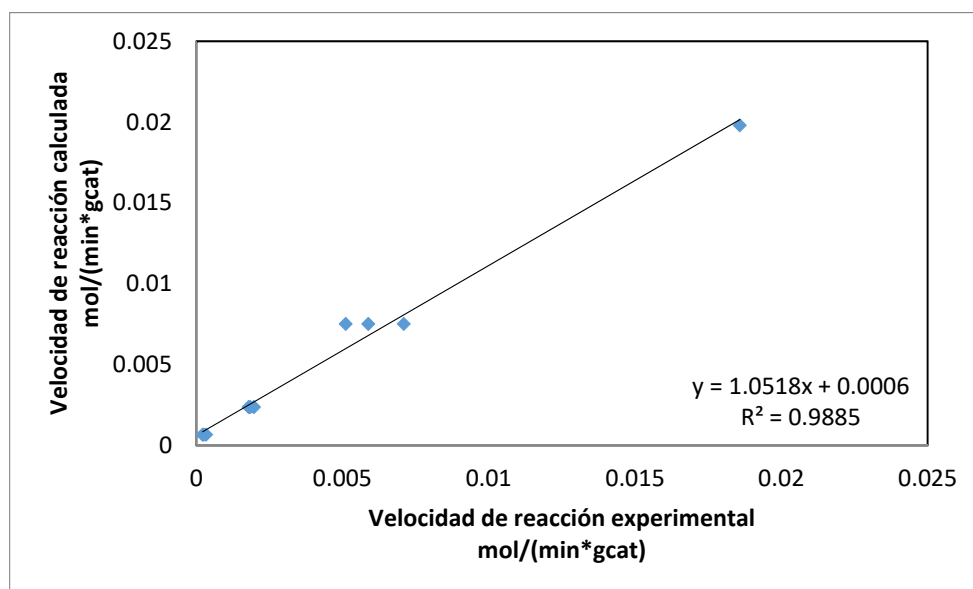


Figura 7: Descripción por el modelo obtenido de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO<sub>2</sub>-Ca.



### 8.3 SEGUNDO MODELO DERIVADO DE MECANISMO DE REACCIÓN LHHW

Similar al modelo anterior este modelo propuesto considera los pasos que se llevan a cabo durante la reacción, con la diferencia en que este toma en cuenta todos los pasos de la hidrogenación como un solo paso.

El mecanismo propuesto es:



Donde \* representa un sitio activo, B es benceno, H<sub>2</sub> hidrógeno, C ciclohexano

Tomando como pasó más lento:

$$r = K_3(B*)(H_2*)^3 - K_{-3}(C*)(*)^3 \quad \text{Ec.46}$$

Es necesario conocer los siguientes intermediarios: B\* y H<sub>2</sub>\*, C\* y \*. Para esto se consideran el resto de las reacciones equilibradas:

$$K_1 = \frac{B*}{(B)(*)} \quad B * = K_1(B)(*) \quad \text{Ec.47}$$

$$K_2 = \frac{H_2*}{(H_2)(*)} \quad H_2 * = K_2(H_2)(*) \quad \text{Ec.48}$$

$$K_4 = \frac{(B)(*)}{C*} \quad C * = \frac{(C)(*)}{K_4} \quad \text{Ec.49}$$

$$r = K_3K_1(B)(*)(K_2(H_2)(*))^3 - K_{-3} \frac{(C)(*)}{K_4} (*)^3 \quad \text{Ec.50}$$

$$r = K_3K_1K_2^3(B)(H_2)^3(*)^4 - \frac{K_{-3}}{K_4}(C)(*)^4 \quad \text{Ec.51}$$

$$(*)_0 = (*) + (B *) + (H_2 *) + (C *) \quad \text{Ec.52}$$

$$(*)_0 = (*) + K_1(B)(*) + K_2(H_2)(*) + \frac{(C)(*)}{K_4} \quad \text{Ec.53}$$

$$(*) = \frac{(*)_0}{1+K_1(B)+K_2(H_2)+\frac{(C)}{K_4}} \quad \text{Ec.54}$$

$$r = \frac{K_3 K_1 K_2^3 (B)(H_2)^3 (*)_0^4 - \frac{K_{-3}}{K_4} (C)(*)_0^4}{(1+K_1(B)+K_2(H_2)+\frac{(C)}{K_4})^4} \quad \text{Ec.55}$$

$$\alpha_1 = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{-3}}{K_4} (*)_0^4$$

$$\alpha_3 = K_1$$

$$\alpha_4 = K_2$$

$$\alpha_5 = \frac{1}{K_4}$$

$$r = \frac{\alpha_1 (B)(H_2)^3 - \alpha_2 (C)}{(1 + \alpha_3 (B) + \alpha_4 (H_2) + \alpha_5 (C))^4} \quad \text{Ec.56}$$

Tabla 14: Parámetros del modelo  $r = \frac{\alpha_1 (B)(H_2)^3 - \alpha_2 (C)}{(1 + \alpha_3 (B) + \alpha_4 (H_2) + \alpha_5 (C))^4}$  de velocidad de reacción de hidrogenación de benceno.

	Ni/SO <sub>2</sub>	Ni/SO <sub>2</sub> -Ba	Ni/SO <sub>2</sub> -Ca
A $\frac{\text{mol}^{-3} \cdot \text{L}^4}{\text{gcat} \cdot \text{min}}$	1.57x10 <sup>44</sup>	5.26 x10 <sup>44</sup>	3.55 x10 <sup>44</sup>
Ea (cal/mol)	1.19x10 <sup>4</sup>	1.21x10 <sup>4</sup>	1.18 x10 <sup>4</sup>
$\alpha_2$ (L/mol)	0	0	0
$\alpha_3$ (L/mol)	2.08x10 <sup>9</sup>	2.08x10 <sup>9</sup>	2.07x10 <sup>9</sup>
$\alpha_4$ (L/mol)	5.77x10 <sup>9</sup>	5.77x10 <sup>9</sup>	5.77x10 <sup>9</sup>
$\alpha_5$ (L/mol)	2.87x10 <sup>8</sup>	2.87x10 <sup>8</sup>	2.87x10 <sup>8</sup>

La descripción de los valores experimentales por el modelo empírico para cada catalizador son mostrados en las Figuras 8 a 10.

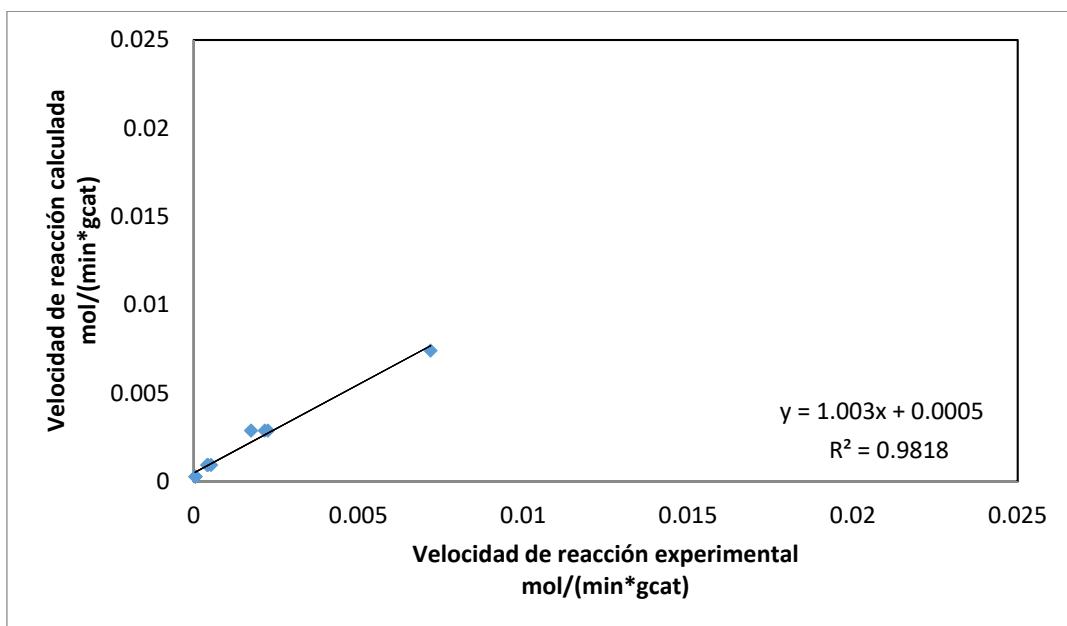


Figura 8: Descripción por el modelo obtenido de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO<sub>2</sub>.

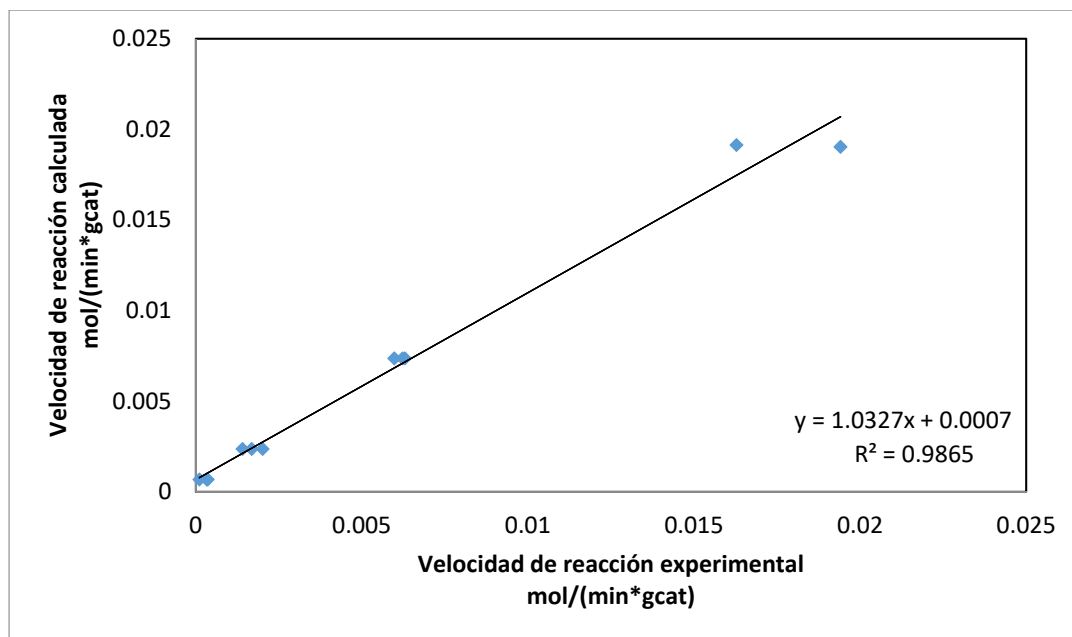


Figura 9: Descripción por el modelo obtenido de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO<sub>2</sub>-Ba

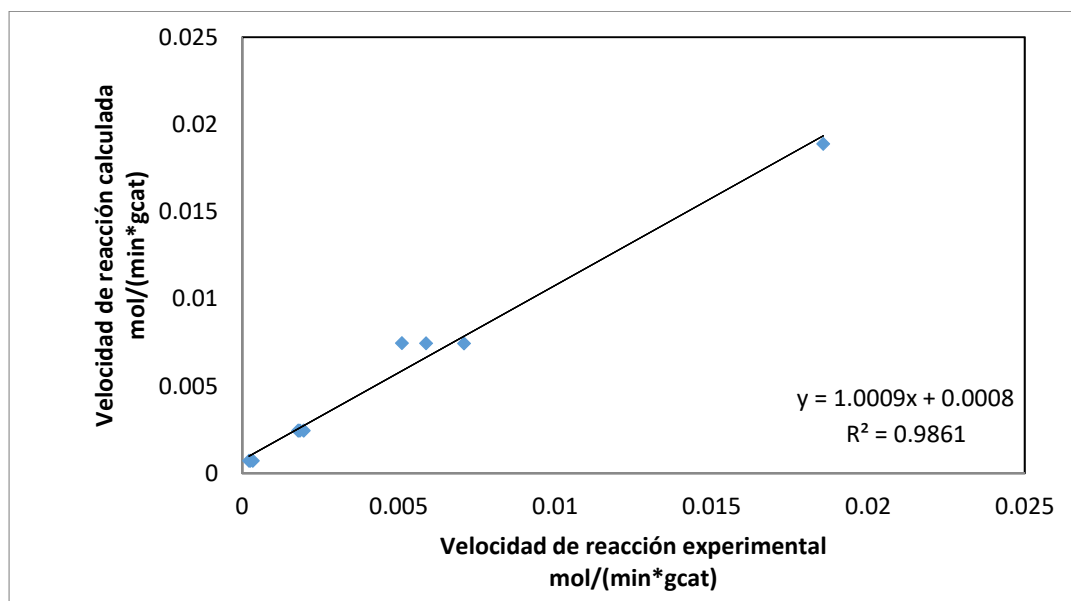
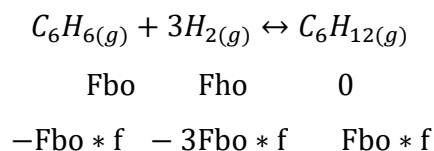


Figura 10: Descripción por el modelo obtenido de los datos obtenidos del catalizador Ni-SiO<sub>2</sub>-Ca

#### 8.4. SIMULACIÓN DE MODELO EMPIRICO

Al haber obtenido un modelo empírico capaz de ajustarse correctamente a los datos experimentales, el mismo modelo debería poder predecir la conversión para distintos flujos y concentraciones de reactivos, temperaturas y carga de catalizador que se propongan.

Para esta actividad se tienen que proponer las concentraciones y flujos que se van a utilizar con cálculos basados en los reactivos y productos.



Debido a que el benceno es el reactivo limitante la reacción se llevara a cabo en su totalidad cuando todo el benceno presente se consuma. Con eso en mente se pueden basar las ecuaciones con el flujo de benceno que hay, dándonos los siguientes resultados.

$$F_b = F_{bo} - F_{bo} * f \quad \text{Ec.57}$$

$$F_h = F_{ho} - 3F_{bo} * f \quad \text{Ec. 58}$$

$$F_c = F_{bo} * f \quad \text{Ec. 59}$$

$$F = F_b + F_h + F_c = F_{bo} + F_{ho} - 3F_{bo} * f \quad \text{Ec. 60}$$

Donde  $F_b$  es el flujo de benceno,  $F_h$  el flujo de hidrógeno,  $F_c$  el flujo de ciclohexano y finalmente  $F$  el flujo total.

De igual forma podemos calcular las concentraciones, en fracción mol, de hidrógeno y benceno a la salida sustituyendo los flujos utilizados

$$y_b = (F_{bo} - F_{bo} * f) / (F_{bo} + F_{ho} - 3F_{bo} * f) \quad \text{Ec.61}$$

$$y_h = (F_{ho} - 3F_{bo} * f) / (F_{bo} + F_{ho} - 3F_{bo} * f) \quad \text{Ec.62}$$

En el caso de un reactor tubular no catalítico se obtiene la siguiente ecuación

$$\frac{dF_i}{dV} = r_{tot,i} \quad \text{Ec.63}$$

En el caso de estudio la Ec.63 se aplica de la siguiente forma:

$$\frac{dF_i}{dV} = \left( \frac{m_{cat}}{v_{cat}} \right) r_{tot,i} \quad \text{Ec.64}$$

La sustancia a seguir es benceno; usando su flujo molar se obtiene lo siguiente

$$F_b = F_{bo} - F_{bo} * f \quad \text{Ec.65}$$

$$dF_b = -F_{bo} df \quad \text{Ec.66}$$

$$\frac{-F_{bo} df}{dV} = \left( \frac{m_{cat}}{v_{cat}} \right) r_{tot,b} \quad \text{Ec.67}$$

$$-F_{bo} \frac{df}{dV} = \left( \frac{m_{cat}}{v_{cat}} \right) r_{tot,b} \quad \text{Ec.68}$$

Utilizando el modelo empírico por facilidad

$$r_{tot,b} = -Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} C_B^\beta C_H^\alpha \quad \text{Ec.69}$$

$$-F_{bo} \frac{df}{dV} = \left( \frac{m_{cat}}{v_{cat}} \right) \left( -Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} C_B^\beta C_H^\alpha \right) \quad \text{Ec.70}$$

$$F_{bo} \frac{df}{dV} = \left( \frac{m_{cat}}{v_{cat}} \right) \left( Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} C_B^\beta C_H^\alpha \right) \quad \text{Ec.71}$$

$$\frac{df}{dV} = \frac{1}{F_{bo}} \left( \frac{m_{cat}}{v_{cat}} \right) \left( Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} C_B^\beta C_H^\alpha \right) \quad \text{Ec.72}$$

$$\frac{df}{dV} = \frac{1}{F_{bo}} \left( \frac{m_{cat}}{v_{cat}} \right) \left( Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \left( y_b \frac{P}{RT} \right)^\beta \left( y_H \frac{P}{RT} \right)^\alpha \right) \quad \text{Ec.73}$$

$$\frac{df}{dV} = \frac{1}{F_{bo}} \left( \frac{m_{cat}}{v_{cat}} \right) \left( Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \left( \frac{F_{bo} - F_{bof}}{F_{bo} + F_{ho} - 3F_{bof}} \frac{P}{RT} \right)^\beta \left( \frac{F_{Ho} - 3F_{bof}}{F_{bo} + F_{ho} - 3F_{bof}} \frac{P}{RT} \right)^\alpha \right) \quad \text{Ec.74}$$

Sustituyendo los datos experimentales respecto a masa, altura de catalizador y diámetro del reactor de 5 mm se puede obtener el valor de  $v_{cat}$ . El cual se sustituye en la Ec. 74. La ecuación 74 fue resuelta utilizando el método de Euler en el rango de 0 a  $v_{cat}$  con un incremento paso de  $v_{cat}/1000$  utilizando Microsoft Excel a las condiciones seleccionadas para la simulación. La información generada por simulación es presentada en las siguientes tablas.

Tabla 15: Porcentaje de conversión para Ni/SiO<sub>2</sub> con distintos flujos, utilizando 50 mg y una corriente de hidrógeno saturada con benceno a 50°C.

	Flujos ml/min medidos a 1 atm y 273.15 K		
T(°C)	155	165	175
50	0.28	0.26	0.245
73	1.05	0.99	0.94
97	3.55	3.34	3.15
120	9.87	9.28	8.75

Tabla 16: Porcentaje de conversión para Ni/SiO<sub>2</sub>-Ba con distintas temperaturas, utilizando 50 mg y una corriente de hidrógeno saturada con benceno a 50°C.

	Flujos ml/min medidos a 1 atm y 273.15 K		
T(°C)	150	160	170
60	1.53	1.43	1.35
70	2.82	2.65	2.49
80	5.03	4.72	4.44
90	8.69	8.14	7.67

## 9. CONCLUSIONES

El propósito de este trabajo fue encontrar un modelo que pudiera funcionar para describir la cinética de la hidrogenación de benceno en base a la información experimental disponible. De esta forma se encontraron varios modelos que pueden representar de manera correcta los datos experimentales de la reacción. Los modelos fueron uno empírico que utiliza la concentración de reactivos y dos modelos tipo LHHW basado en las concentraciones de reactivos alimentados. Los tres modelos obtenidos nos proporcionaron una descripción adecuada de los datos experimentales; lo cual se demostró con graficas satisfactorias que describen de manera correcta la reacción que se lleva a cabo en la hidrogenación del benceno. En un principio se planeaba utilizar solamente el modelo propuesto de la manera empírica, sin embargo durante el transcurso de este trabajo se intentó trabajar con más de un modelo propuesto para obtener resultados similares.

Al tener modelos derivados de la cinetica LHHW y empíricos; ¿Cuál de estos es mejor? Aunque ambos son muy similares respecto a los resultados finales, estos toman en cuenta distintos factores con los cuales llegaron al resultado final esperado. El modelo empírico principalmente se enfoca en obtener la cinética de la reacción y tiene una ventaja muy grande la cual es que es muy fácil de manejar; pero este no toma en cuenta distintos factores que podrían llegar a afectar la reacción en distintos momentos. Sin embargo el modelo LHHW toma en cuenta el ajuste de los datos obtenidos y de las especies que sean adsorbidas en el proceso de la reacción.

El propósito del modelo LHHW es darnos un ajuste lo más cercano posible a la reacción cinética en un caso normal, por lo que lo más apropiado seria tomar el modelo LHHW como el ideal para el ajuste de datos en las ecuaciones cinéticas.

A pesar de que el modelo LHHW es muy acertado en describir los datos de manera indicada, este no es el único modelo LHHW que se puede obtener. En este trabajo fue posible obtenerse ese modelo final debido al “paso más lento” con el que se hizo la



ecuación final. Es por eso que si se quiere obtener otro modelo este debería tener otro “paso más lento” como base de ajuste para los datos cinéticos.

Por lo tanto se puede decir que estos podrían ser replicados en un futuro siguiendo el modelo y obteniendo resultados muy cercanos a los establecidos en el trabajo. Como recomendaciones para este trabajo se pueden hacer varias sugerencias en distintas áreas. Lo primero sería obtener varios modelos y compararlos para analizar los resultados y ver cuál de estos modelos funciona o se ajusta mejor para la cinética de la reacción, dándole así menos margen de error al resultado final.

Es recomendado también al momento de obtener los valores de los parámetros de los modelos, que estos sean obtenidos múltiples veces en **Solver de Microsoft Excel®**. Esto es debido a que el programa de computadora arroja números que podrían llegar a funcionar como soluciones, sin embargo hay un número enorme de combinaciones dentro del programa cuyos resultados se podrían ajustar de manera correcta al modelo. Es por eso que se debe realizar este paso repetidas veces hasta obtener una combinación de parámetros que se ajusten lo mejor posible al modelo con el que se está trabajando.

## 10. REFERENCIAS

1. Sánchez-Minero, F., Ramírez, J., Cuevas-García, R., & Ríos-Castillo, J. (2010). Hidrogenación de naftaleno utilizando catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (x): Estudio cinético. *Revista mexicana de ingeniería química*, 9(2), 151-158.
2. Cubillos, G. I., García, J. A., Delgado, C. A., & Giraldo, L. (2007). Estudio DRX en Materiales Catalizadores Cu-Ni-SiO<sub>2</sub> para Hidrogenación de aceite de soya. Desarrollo de estructura cristalina y actividad catalítica. *Revista Colombiana de Química*, 36(3), 323-334.
3. Karpyn, Z., Marzuka, S., Trujillo, J., & Papa, J. (2001). Evaluacion de catalizadores de W-Ni-Pd Y W-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> empleando como reaccion modelo la hidrogenacion de benceno en presencia de dimetildisulfuro. *Revista de la Facultad de Ingenieria*, 16(1), 55-60.
4. Robles Robles Iglesias, R. (2017). Planta de producción de ciclohexano a partir de la hidrogenación del benceno.
5. Francisco Domínguez, 2005, Efecto de la galia en catalizadores de Pt soportado para la hidrogenación de benceno (104-111)
6. Alves, Javier A, 2011, Cinética de la hidrogenación catalítica selectiva de 1-butino y 1,3-butadieno en presencia de n-butenos (1-8)
7. Franklin J. Méndez, 2012, Aspectos relevantes de la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno con catalizadores basados en Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (48-69)
8. Singh, U. K., & Vannice, M. A., 1999. Kinetic and thermodynamic analysis of liquid-phase benzene hydrogenation. *AIChE journal*, 45(5), 1059-1071.
9. Mirodatos, C., Dalmon, J. A., & Martin, G. A. (1987). Steady-state and isotopic transient kinetics of benzene hydrogenation on nickel catalysts. *Journal of catalysis*, 105(2), 405-415.
10. Kehoe, J. P. G., & Butt, J. B. (1972). Kinetics of benzene hydrogenation by supported nickel at low temperature. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 22(1), 23-30.
11. Aguilar Andia Sergio, (2015), 305022674 Diseño de una planta química de producción de ciclo hexano.
12. Dr. Rogelio Cuevas García, (2010) , Ecuaciones LHHW, Departamento de fisicoquímica UNAM, [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ecuacionesLHHW\\_10352.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ecuacionesLHHW_10352.pdf)

13. Poling, Bruce; Prausnitz, John & O'Connell, John. (2001) "The Properties of Gases and Liquids". 5th edition. McGraw Hill. New York.
14. Hernández, A. E. D. R. (2002). Propiedades termodinámicas de las mezclas hidrocarburo-éter (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).
15. Himmelblau, D. M. (1997). Principios básicos y cálculos en ingeniería química. Pearson Educación.
16. Reina, M. M., González, E. A., & Muñoz, Y. M. M. (2012). Estudio del equilibrio líquido-líquido de benceno+(hexano, heptano y ciclohexano) con el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato a 308, 15 k. Revista Colombiana de Química, 41(1), 89-107.
17. Moreno, J. C., & Giraldo, L. (2010). Determinación de la entalpía de inmersión de carbones activados en disoluciones acuosas de fenol y 4-nitrofenol. Afinidad, 67(545).

## Agradecimientos

Me gustaría Agradecer al profesor Abraham Martin García por ser mi tutor para este trabajo, sin su paciencia y su guía todo esto no hubiera sido posible; por lo que le estoy muy agradecido.

A los miembros del jurado: Manuel Pérez Tello, Miguel Olivas Martínez y Juan Antonio Noriega Rodríguez; por su ayuda y conocimientos durante los seminarios para ayudarme a mejorar el trabajo y mi preparación.

A mi familia por siempre haberme apoyado a lo largo del camino, por cada día impulsarme a dar lo mejor de mí y siempre haber estado ahí cuando la necesite.

A mis amigos por todas las risas y buenos momentos que compartí con ellos a lo largo de mi experiencia estudiantil, además de todas las cosas que logramos aprender juntos en nuestros momentos de estudio.

Por ultimo agradecer a la Universidad de Sonora por todos los conocimientos que logre adquirir en el tiempo que forme parte de su cuerpo estudiantil y por todas las demás experiencias que viví al ser parte de ello.