



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



MODELACIÓN DEL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN DIBENCILTOLUENO

POR:
Diego Sebastián Santana Cáceres

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor guía:
Alejandro Karelovic

Profesora comisión:
Ximena García

Agosto, 2022
Concepción (Chile)
©Diego Sebastián Santana Cáceres

Resumen

El excesivo consumo de combustibles fósiles ha provocado una elevada emisión de gases de efecto invernadero a nivel mundial, afectando el ecosistema y recursos naturales. Para hacer frente a este escenario se ha buscado implementar fuentes de energía renovables que reduzcan el impacto ambiental, donde el hidrógeno verde aparece como una solución real para producir energía, pues su combustión no emite gases de efecto invernadero. Este es generado a partir de la electrólisis del agua utilizando energía eólica o solar, como dichas fuentes dependen de factores meteorológicos intermitentes que no son controlables, es crítico disponer de un sistema de almacenamiento que permita asegurar una reserva si se desea utilizar hidrógeno verde a escala industrial.

La alternativa de solución tratada en la memoria corresponde al uso de dibenciltolueno para almacenar hidrógeno, donde el líquido orgánico es hidrogenado y deshidrogenado mediante reacciones catalíticas, conservando su estado líquido en todo el proceso y a condiciones ambientales, lo que hace posible aprovechar la logística y distribución de petróleo actual.

El objetivo general consiste en modelar las reacciones involucradas en el uso de dibenciltolueno como medio de almacenamiento de hidrógeno, derivando modelos cinéticos L-H para las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación del compuesto. Para ello fue necesario recopilar información bibliográfica experimental y luego proponer mecanismos para ambos procesos.

Los datos experimentales fueron extraídos de los gráficos de las publicaciones seleccionadas mediante la herramienta `gribit` de MATLAB, que permite obtener datos en forma de par ordenado seleccionando manualmente los puntos.

Los modelos fueron desarrollados a partir de mecanismos basándose en la teoría de catálisis de Vannice y Chorkendorff. Se utilizó aproximaciones de cuasi-equilibrio, estado estacionario y MARI. Para obtener los parámetros cinéticos del modelo se compararon datos de conversiones predichos por el modelo con la información experimental mediante mínimos cuadrados. Se simuló el reactor de acuerdo a las condiciones experimentales de cada publicación y se resolvió la ecuación de diseño (incorporando el modelo como ley cinética) en MATLAB, utilizando el comando `ode15s`. Las simulaciones tuvieron como suposiciones: reactor isotérmico, propiedades físicas constantes y sin limitaciones de transferencia de materia.

Posteriormente, construyendo gráficos de Arrhenius y van't Hoff fue posible estimar energías de activación, calores y entropías de adsorción. La consistencia física de los modelos fue validada utilizando 3 criterios: i) energías de activación estimadas deben ser positivas; ii) calores de adsorción estimados deben ser negativos; iii) la entropía en estado gas de los compuestos a condiciones estándar debe ser siempre mayor que el negativo de la entropía adsorción estimada para cada especie.

Fueron seleccionadas 3 publicaciones para hidrogenación y 2 para deshidrogenación, los que debían cumplir con el requisito de operar el reactor a 3 temperaturas como mínimo, para validar la consistencia física del modelo. Realizado el trabajo descrito, se concluyó que ambos modelos ajustan de forma satisfactoria del punto de vista matemático, obteniendo alrededor 5% de error relativo porcentual (E_{rp}) entre la predicción del modelo y los datos experimentales para la gran mayoría de casos, para el experimento más desfavorable se logró aproximadamente 12% de E_{rp} . El modelo de hidrogenación cumplió los 3 criterios de consistencia, concluyendo que el modelo es válido para las condiciones estudiadas. El modelo de deshidrogenación es descartado por fallar en el tercer criterio, siendo necesario desarrollar un nuevo modelo L-H.

Abstract

The excessive consumption of fossil fuels has caused a high emission of greenhouse gases worldwide, affecting the ecosystem and natural resources. To deal with this issue, work has been done on the implementation of renewable energy sources that reduce environmental impact, where green hydrogen appears as a real solution to produce energy, because its combustion does not emit greenhouse gases. This is generated from the electrolysis of water using wind or solar energy, as these sources depend on intermittent meteorological factors that are not controllable, it is critical to have a storage system that allows to ensure a reserve if it desired to use green hydrogen on an industrial scale.

The solution alternative discussed in this report corresponds to the use of dibenzyltoluene to store hydrogen, where the organic liquid is hydrogenated and dehydrogenated through catalytic reactions, preserving its liquid state throughout the process and at ambient conditions, which makes it possible to take advantage of logistics and current oil distribution.

The general objective is to model the reactions involved in the use of dibenzyltoluene as a hydrogen storage medium, deriving L-H kinetic models for the hydrogenation and dehydrogenation reactions of the compound. For this, it was necessary to collect experimental bibliographic information and then propose mechanisms for both processes.

The experimental data were extracted from the graphs of the selected papers using the grabit tool of MATLAB, which allows obtaining data in ordered pair form by manually selecting the points.

Subsequently, plotting Arrhenius and van't Hoff graphs it was possible to estimate activation energies, heats and adsorption entropies. The physical consistency of the models was validated using 3 criteria: i) estimated activation energies must be positive; ii) estimated heats of adsorption must be negative; iii) the entropy in the gas state of the compounds at standard conditions must always be greater than the negative of the adsorption entropy estimated for each species.

3 publications for hydrogenation and 2 for dehydrogenation were selected, which had to meet the requirement of operating the reactor at a minimum of 3 temperatures, to validate the physical consistency of the model. After carrying out the work described, it was concluded that both models fit satisfactorily from the mathematical point of view, obtaining around 5% percentage relative error (E_{rp}) between the prediction of the model and the experimental data. For the vast majority of cases, for the most unfavorable experiment approximately 12% of E_{rp} was achieved. The hydrogenation model met the 3 consistency criteria, concluding that the model is valid for the conditions studied. The dehydrogenation model is discarded for failing the third criterion, making it necessary to develop a new L-H model.

Nomenclatura



Las unidades de medida son indicadas entre paréntesis cuadrados.

- C_{A_0} : concentración molar de dibenciltolueno [mol/L]
- C_{A_0} : concentración molar de perhidro-dibenciltolueno [mol/L]
- $\Delta\tilde{G}^0$: cambio de energía libre de Gibbs estándar de la reacción [kJ/mol]
- ΔH : entalpía o calor de adsorción (ΔH_{ads}) [kJ/mol]
- $\Delta\tilde{H}^0$: cambio de entalpía estándar de la reacción [kJ/mol]
- DoD: grado de deshidrogenación [%]
- DoH: grado de hidrogenación [%]
- ΔS : entropía de adsorción (ΔS_{ads}) [kJ/(mol · K)]
- E_a : energía de activación [kJ/mol]
- E_{app} : energía de activación aparente [kJ/mol]
- E_{rp} : error relativo porcentual [%]
- f : función objetivo a minimizar [u.a.]
- $\tilde{G}_{f,prod}^0$: energía libre de Gibbs estándar de formación de los productos [kJ/mol]
- $\tilde{G}_{f,react}^0$: energía libre de Gibbs estándar de formación de los reactivos [kJ/mol]
- $\tilde{H}_{f,prod}^0$: entalpía estándar de formación de los productos [kJ/mol]
- $\tilde{H}_{f,react}^0$: entalpía estándar de formación de los reactivos [kJ/mol]
- k_0 : factor pre-exponencial en modelo cinético de ley de potencia [L/(g_{cat} · min)]
- K_{A_0} : constante de adsorción de H0-DBT de modelo L-H a optimizar [hidrogenación: L/mol; deshidrogenación: mol/L]
- $K_{A_{18}}$: constante de adsorción de H18-DBT de modelo L-H a optimizar [hidrogenación: mol/L; deshidrogenación: L/mol]

-
- k_D : constante de reacción de modelo L-H a optimizar [$\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})$]
 - K_{eq} : constante de equilibrio a la temperatura de operación [$1/(\text{bar}^9)$]
 - K_{eq}^0 : constante de equilibrio a condiciones estándar [$1/(\text{bar}^9)$]
 - K_{H_2} : constante de adsorción de H_2 de modelo L-H a optimizar [hidrogenación: $1/\text{atm}$; deshidrogenación: atm]
 - n : cantidad de datos experimentales [u.a]
 - $\dot{n}_{\text{H}_2, \text{reaccionado}}$: flujo molar de H_2 reaccionado [mol/min]
 - $n_{\text{H}_2, \text{max}}$: moles de H_2 máximos teóricos admisibles [mol]
 - q : caudal de líquido orgánico que fluye a través del reactor [L/min]
 - R : constante de los gases [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
 - S_g^0 : entropía de adsorción en estado gas a presión atmosférica [$\text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
 - T : temperatura de operación [K]
 - t : tiempo de reacción [min]
 - T^0 : temperatura estándar [K]
 - t_0 : tiempo de reacción inicial [min]
 - τ_{mod} : tiempo de residencia modificado [$\text{L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})$]
 - θ_i : cobertura de la especie i [u.a]
 - V : volumen de control dentro del reactor [L]
 - $V_{\text{H}_2, \text{liberado}}$: volumen de H_2 liberado [L]
 - $V_{\text{H}_2, \text{max}}$: volumen de H_2 máximo teórico admisible [L]
 - W : masa de catalizador [g_{cat}]
 - X_{exp} : datos experimentales de conversión [%]
 - X_{teo} : datos de conversión predichos por el modelo [%]

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	4
2.1. Objetivo general	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. Marco Teórico	5
3.1. Propiedades del dibenciltolueno y perhidro-dibenciltolueno	5
3.2. Hidrogenación de dibenciltolueno	6
3.3. Deshidrogenación de perhidro-dibenciltolueno	7
3.4. Antecedentes	8
4. Metodología	13
4.1. Información necesaria para simular	13
4.2. Selección de publicaciones	13
4.3. Estimación de propiedades	14
4.3.1. Estimación de masa de catalizador	14
4.3.2. Estimación de constante de equilibrio	15
4.4. Extracción de información mediante grabit	16
4.5. Programa en MATLAB	16
4.6. Gráficos y cálculo de error relativo porcentual	20
4.7. Verificación de consistencia física	20
5. Resultados y Discusión	22
5.1. Suposiciones en desarrollo de modelos	22
5.2. Modelo Langmuir-Hinshelwood para hidrogenación	22
5.3. Modelo Langmuir-Hinshelwood para deshidrogenación	25
5.4. Publicaciones de hidrogenación	27
5.4.1. “Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier” (Shi et al.) [20]	27
5.4.2. “Investigation of hydrogen of Dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier” (Ali et al.) [3]	31
5.4.3. “Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor” (Jorschick et al.) [19]	34
5.5. Discusión respecto de modelo de hidrogenación	38
5.6. Publicaciones de deshidrogenación	39
5.6.1. “Purity of hydrogen released from the Liquid Organic Hydrogen Carrier compound perhydro dibenzyltoluene by catalytic dehydrogenation” (Bulgarin et al.) [25]	39
5.6.2. “Evaluation of catalyst activity for release of hydrogen from liquid organic hydrogen carriers” (Modisha et al.) [26]	44
5.7. Discusión respecto de modelo de deshidrogenación	48
5.8. Resumen de resultados	49
6. Conclusiones	51
7. Objetivos de desarrollo sustentable	52
8. Referencias	53

A. Descripción de uso de software	56
A.1. Aspen	56
A.2. Explicación de grabit	58
B. Ejemplos de cálculo MATLAB	59
C. Derivación de modelo Langmuir-Hinshelwood para hidrogenación	62
D. Derivación de modelo Langmuir-Hinshelwood para deshidrogenación	66
E. Ecuaciones de diseño de reactores	70
F. Resultados de parámetros cinéticos en formato MATLAB	71

Índice de tablas

3.1. Propiedades físico-químicas relevantes de H0-DBT y H18-DBT	6
3.2. Catalizadores comerciales en deshidrogenación de H18-DBT a temperatura constante de 270°C y 3,5 horas de reacción. Brückner et al. [4]	8
4.1. Publicaciones seleccionadas para validar los modelos cinéticos L-H derivados.	14
4.2. Densidades de H0-DBT y H18-DBT a condiciones estándar de presión y temperatura.	15
5.1. Mecanismo de hidrogenación de H0-DBT	23
5.2. Mecanismo de deshidrogenación de H18-DBT	25
5.3. Errores relativos porcentuales para cada temperatura de predicción del modelo L-H con respecto a los datos experimentales de Shi et al.[20] de las reacciones de hidrogenación.	29
5.4. Parámetros óptimos del modelo L-H encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de hidrogenación de Shi et al.[20]	30
5.5. Energía de activación, entalpías y entropías de adsorción estimadas a partir del gráfico de Arrhenius y van't Hoff de la figura 5.5.	31
5.6. Errores relativos porcentuales para cada temperatura de predicción del modelo L-H con respecto a los datos experimentales de Ali et al. [3] de las reacciones de hidrogenación.	33
5.7. Parámetros óptimos del modelo L-H encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de hidrogenación de Ali et al.[3]	33
5.8. Energía de activación, entalpías y entropías de adsorción estimadas a partir del gráfico de Arrhenius y van't Hoff de la figura 5.8.	34
5.9. Errores relativos porcentuales para cada temperatura de predicción del modelo L-H con respecto a los datos experimentales de Jorschick et al. [19]	37
5.10. Parámetros óptimos del modelo L-H encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de hidrogenación de Jorschick et al.[19]	37
5.11. Energía de activación, entalpías y entropías de adsorción estimadas a partir del gráfico de Arrhenius y van't Hoff de la figura 5.11.	38
5.12. Parámetros óptimos del modelo de ley de potencia encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de hidrogenación de Jorschick et al.[19]	40
5.13. Errores relativos porcentuales para cada temperatura y presión de predicción del modelo ley de potencia con respecto a los datos experimentales de Bulgarin et al. [25]	41
5.14. Errores relativos porcentuales para cada temperatura y presión de predicción del modelo L-H con respecto a los datos experimentales de Bulgarin et al. [25]	43
5.15. Parámetros óptimos del modelo L-H encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de deshidrogenación de Bulgarin et al.[25]	43
5.16. Energía de activación, entalpías y entropías de adsorción estimadas a partir del gráfico de Arrhenius y van't Hoff de la figura 5.15.	44
5.17. Errores relativos porcentuales para cada temperatura de predicción del modelo ley de potencia con respecto a los datos experimentales de Modisha et al. [26]	46
5.18. Errores relativos porcentuales para cada temperatura de predicción del modelo L-H con respecto a los datos experimentales de Modisha et al. [26]	47
5.19. Parámetros óptimos del modelo L-H encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de deshidrogenación de Modisha et al.[26]	47
5.20. Energía de activación, entalpías y entropías de adsorción estimadas a partir del gráfico de Arrhenius y van't Hoff de la figura 5.19.	48

5.21.	Resumen de energías de activación, calores de adsorción y entropías de adsorción para cada uno de los experimentos considerados para la memoria. Las unidades de medida son: para E_a [kJ/mol]; para ΔH_{ads} [kJ/mol]; para ΔS_{ads} [cal/(mol · K)] . . .	49
A.1.	Propiedades estimadas por método de Joback	56
A.2.	Propiedades complementarias estimadas por método de Joback	56
A.3.	Grupos de método de contribución para H0-DBT	57
A.4.	Grupos de método de contribución para H18-DBT	57
C.1.	Mecanismo de hidrogenación de H0-DBT	62
D.1.	Mecanismo de deshidrogenación de H18-DBT	66
E.1.	Parámetros óptimos del modelo Shi et al	71
E.2.	Parámetros óptimos del modelo Ali et al	71
E.3.	Parámetros óptimos del modelo Jorschick et al	72
E.4.	Parámetros óptimos del modelo Bulgarin et al	72
E.5.	Parámetros óptimos del modelo Modisha et al	72

Índice de figuras

1.1.	Esquema general de uso de tecnología LOHC. Brückner et al. [4]	2
3.2.	Estructura orgánica de dibenciltolueno	5
3.3.	Esquema de reacciones de producción de dibenciltolueno	5
3.4.	Estructura orgánica de perhidro-dibenciltolueno	6
3.5.	Diagrama general del proceso de hidrogenación de H0-DBT	7
3.6.	Diagrama general del proceso de deshidrogenación de H18-DBT	7
3.7.	Conversiones de H12-NEC y H18-DBT en proceso de deshidrogenación a presión atmosférica para ambos compuestos. Utilizando Pt/C (1 wt%) a 290 y 310°C para H18-DBT y Pd/Al ₂ O ₃ (0,5 wt%) a 230°C para H12-NEC.	9
3.8.	Diciclohexilmetanol incorporado a H18-DBT en [26].	10
3.9.	Capacidad de almacenamiento de hidrógeno en dibenciltolueno a lo largo del tiempo tras 5 ciclos de hidrogenación y deshidrogenación, utilizando un catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ 3 wt%. Shi et al. [20]	11
3.10.	Capacidad de almacenamiento de hidrógeno en dibenciltolueno a lo largo del tiempo tras 4 ciclos de hidrogenación y deshidrogenación, utilizando un catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ 0,3 wt%. Jorschick et al. [19]	11
4.1.	Diagrama de flujo de información en optimización	20
5.1.	Esquema de hidrogenación de H0-DBT	23
5.2.	Esquema de equipo experimental implementado en reacciones de hidrogenación. 1 – reactor; 2 – fuente de hidrógeno; 3 – válvula; 4 – sensor de presión; 5 – termocupla; 6 – controlador de temperatura; 7 – cDAQ- 9178; 8 – computador; 9 – bomba de vacío. (Ali et al.) [3]	27
5.3.	Reacciones de hidrogenación de H0-DBT con catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ 5 wt% a temperaturas de 140, 170 y 200°C y 40 bar de presión. Shi et al.[20]	28
5.4.	Ajuste de modelo L-H para reacciones de hidrogenación de H0-DBT desarrolladas por Shi et al.[20]	29
5.5.	Gráfico de Arrhenius y van't Hoff elaborado a partir de los parámetros cinéticos óptimos del modelo L-H de hidrogenación ajustado a las reacciones de hidrogenación de Shi et al.[20]	30
5.6.	Reacciones de hidrogenación de H0-DBT con catalizador Ni-Raney en un rango de temperaturas de 150 a 200°C y 8 bar de presión. Ali et al.[3]	32
5.7.	Ajuste de modelo L-H para reacciones de hidrogenación de H0-DBT desarrolladas por Ali et al.[3]	33
5.8.	Gráfico de Arrhenius y van't Hoff elaborado a partir de los parámetros cinéticos óptimos del modelo L-H de hidrogenación ajustado a las reacciones de hidrogenación de Ali et al.[3]	34
5.9.	Reacciones de hidrogenación de H0-DBT con catalizador Pt/Al ₂ O ₃ 0,3 wt% en un rango de temperaturas de 201 a 311°C y 30 bar de presión. Jorschick et al.[19]	35
5.10.	Ajuste de modelo L-H para reacciones de hidrogenación de H0-DBT desarrolladas por Jorschick et al.[19]	36
5.11.	Gráfico de Arrhenius y van't Hoff elaborado a partir de los parámetros cinéticos óptimos del modelo L-H de hidrogenación ajustado a las reacciones de hidrogenación de Jorschick et al.[19]	37
5.12.	Reacciones de deshidrogenación de H18-DBT con catalizador Pt/Al ₂ O ₃ 0,3 wt% en un rango de temperaturas de 287 a 297°C y presiones de 1 y 2,5 bar. Bulgarin et al.[25]	39
5.13.	Ajuste de modelo de ley de potencia para reacciones de deshidrogenación de H18-DBT desarrolladas por Bulgarin et al.[25]	41

5.14.	Ajuste de modelo L-H para reacciones de deshidrogenación de H18-DBT desarrolladas por Bulgarin et al.[25]	42
5.15.	Gráfico de Arrhenius y van't Hoff elaborado a partir de los parámetros cinéticos óptimos del modelo L-H de hidrogenación ajustado a las reacciones de hidrogenación de Bulgarin et al.[25]	43
5.16.	Reacciones de deshidrogenación de H18-DBT con catalizador Pt/Al ₂ O ₃ 1 wt% en un rango de temperaturas de 290 a 320°C y presión atmosférica. Modisha et al.[26]	45
5.17.	Ajuste de modelo de ley de potencia para reacciones de deshidrogenación de H18-DBT desarrolladas por Modisha et al.[26]	46
5.18.	Ajuste de modelo L-H para reacciones de deshidrogenación de H18-DBT desarrolladas por Modisha et al.[26]	46
5.19.	Gráfico de Arrhenius y van't Hoff elaborado a partir de los parámetros cinéticos óptimos del modelo L-H de hidrogenación ajustado a las reacciones de hidrogenación de Modisha et al.[26]	47

1. Introducción

Desde mediados del siglo XIX el petróleo ha sido la materia prima que dirige la actividad humana a nivel mundial, dominando aspectos económicos, sociales, energéticos y ambientales. Si bien el petróleo ha sido fundamental para la construcción de la sociedad contemporánea y motor del desarrollo tecnológico, el impacto ambiental causado por los gases de efecto invernadero producto de la combustión del mismo ha instaurado la grave condición en la que se encuentra el planeta, conocida como calentamiento global. Para enfrentar este escenario se ha realizado una serie de compromisos internacionales que tienen en común la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero por país, motivando el estudio de la transición de una matriz energética regida por los combustibles fósiles hacia una matriz basada en fuentes renovables [1].

El hidrógeno verde aparece como una solución interesante en cuanto a producción de energía renovable, pues su combustión no emite gases de efecto invernadero [2]. Es sintetizado mediante electrólisis del agua, donde se obtiene H_2 y O_2 en estado gas como productos (ver ecuación 1.1), la energía necesaria para realizar este proceso es obtenida a partir de fuentes renovables como energía eólica y/o solar.



Si se desea implementar el hidrógeno verde a nivel industrial es crítico disponer de un sistema de almacenamiento viable. Como las fuentes de energía renovables presentan una estrecha dependencia con factores meteorológicos y naturales que no son controlables y son intermitentes en el tiempo, almacenar hidrógeno permitirá tener respaldo para la planta de procesos cuando no se genere energía para electrolizar [4].

Se ha estudiado el almacenamiento de hidrógeno bajo métodos convencionales (métodos físicos), utilizando altos rangos de presión para almacenarlo en estado gas y temperaturas criogénicas (temperaturas cercanas a 20 K a 1 atm de presión) para almacenarlo como líquido, sin embargo, los volúmenes de hidrógeno que se pretende manipular hacen que estos métodos sean descartados por limitaciones técnicas y económicas [5].

De forma alternativa, se han propuesto métodos de almacenamiento basados en la adsorción de hidrógeno en materiales porosos como: carbón activado, estructuras organo-metálicas (“metal-organic frameworks”), materiales poliméricos y zeolitas. Los principios de este método se basan en las fuerzas de van der Waals entre el hidrógeno molecular y materiales de extensa área superficial, para favorecer estas interacciones se requieren bajas temperaturas y altas presiones si se desea alcanzar un almacenamiento de hidrógeno significativo. En general, se utiliza de 10 a 100 bar dependiendo del material adsorbente y N_2 líquido como refrigerante para alcanzar las temperaturas deseadas para el almacenamiento. El gran desafío de esta tecnología es mantener las condiciones de operación para que el hidrógeno siga adsorbido en el material poroso, siendo la temperatura el factor más importante. Como la adsorción es un fenómeno exotérmico se debe suministrar refrigeración constante, lo que implica una inversión significativa en términos de procesos que podría resultar poco factible [6].

En contraparte a lo expuesto, existen enlaces más fuertes que los generados en el proceso de adsorción, que son los generados en la absorción entre hidrógeno y otro compuesto químico (en particular, líquidos orgánicos), al ser enlaces más fuertes es requerida una mayor energía para romperlos [6].

Existen líquidos orgánicos que tienen la facultad de ser hidrogenados y deshidrogenados mediante reacciones catalíticas, por ello esta tecnología es conocida como Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC). Se define LOHC+ para referirse al líquido orgánico hidrogenado y LOHC- para el líquido orgánico deshidrogenado [7], ambas formas conservan su fase líquida durante todo el proceso.

La gran ventaja comparativa frente a las alternativas de almacenamiento a altas presiones, temperatura criogénica y adsorción en sólidos porosos es que los compuestos LOHC solo son sometidos a condiciones de operación industrial únicamente en los procesos de hidrogenación y deshidrogenación, los que duran un tiempo determinado para un volumen de líquido orgánico. Cuando los compuestos LOHC+ y LOHC- están fuera de operación pueden ser almacenados en bidones o tanques a presión atmosférica y temperatura ambiente, tal como se almacena el petróleo y sus derivados líquidos. Este hecho permite aprovechar el sistema de infraestructura, logística, almacenamiento, distribución y transporte que se tiene para derivados del petróleo [8], posicionando a la tecnología LOHC como una alternativa real de solución. Un esquema general es presentado en la figura 1.1

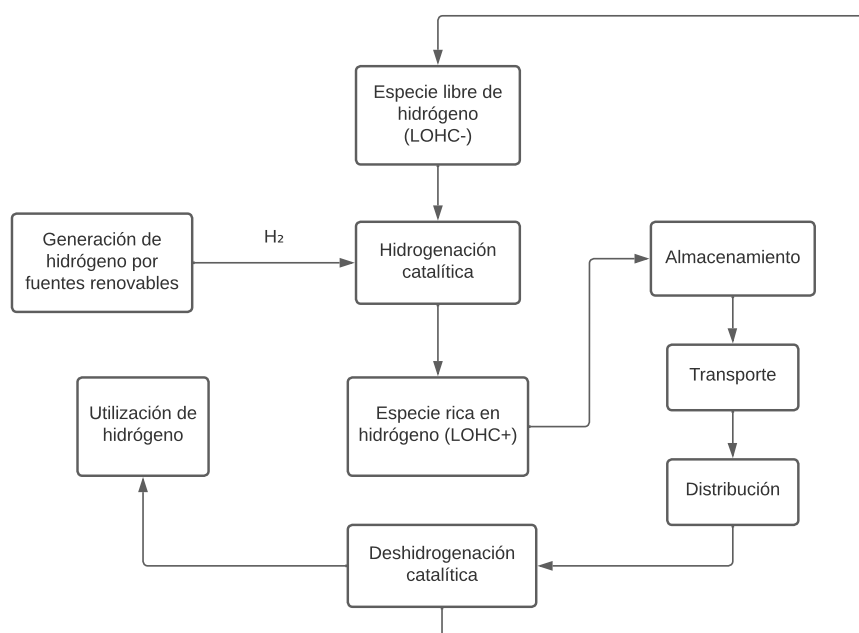


Figura 1.1: Esquema general de uso de tecnología LOHC. Brückner et al. [4]

Por definición, un compuesto LOHC debe permanecer en estado líquido al hidrogenar, deshidrogenar y a temperatura ambiente. En la literatura se ha estudiado una amplia variedad de LOHC's como tolueno, naftaleno y N-etilcarbazol. Sin embargo, la naturaleza tóxica y bajo punto de ebullición de naftaleno y tolueno desfavorecen su preferencia como portador de hidrógeno. En cuanto a N-etilcarbazol presenta un punto de fusión alrededor de 68°C, por lo que el compuesto permanece sólido a temperatura ambiente. Además su precio de mercado es elevado, por lo que implementarlo a gran escala no sería viable [6].

Considerando los problemas planteados, se investigó sobre compuestos que cumplan con las características requeridas. Para el desarrollo del documento de Memoria de Título se eligió dibenciltolueno, el que fue introducido por primera vez como opción de LOHC por Brückner et al. [4] en el año 2014.

El dibenciltolueno es caracterizado en detalle en la sección 3 del documento, presentando su estructura orgánica y propiedades relevantes. En el ámbito de ingeniería de las reacciones químicas es deseable formular modelos cinéticos que sean capaces de representar lo que sucede en el reactor para condiciones de operación dadas cuando determinadas especies interactúan entre sí, de esta forma es posible simular y anticipar comportamientos [9].

En contexto de la memoria se busca desarrollar el primer modelo macrocinético Langmuir-Hinshelwood (L-H) registrado en literatura para las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación de dibenciltolueno en reactores batch y de lecho empacado (según el caso) rellenos con catalizadores de Pt/Al₂O₃ o Ni-Raney. Simulando en base a información experimental presentada en publicaciones de la comunidad científica en torno a hidrogenación y deshidrogenación de dibenciltolueno.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

- Modelar las reacciones involucradas en el uso de dibencil tolueno como portador de hidrógeno (Liquid Organic Hydrogen Carrier - LOHC).

2.2. Objetivos específicos

- Recopilar información de bibliografía experimental sobre reacciones de hidrogenación y deshidrogenación.
- Obtener modelos cinéticos de tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) para los procesos de hidrogenación y deshidrogenación en base a la información recopilada.
- Verificar consistencia física de los modelos obtenidos.

3. Marco Teórico

3.1. Propiedades del dibenciltolueno y perhidro-dibenciltolueno

El dibenciltolueno (LOHC-) es un compuesto orgánico conformado por 21 átomos de carbono y 20 átomos de hidrógeno, teniendo un tolueno en su estructura central y dos benciles como radicales (ver figura 3.2).

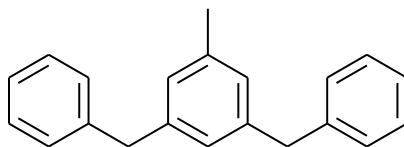


Figura 3.2: Estructura orgánica de dibenciltolueno

Tradicionalmente es utilizado como aceite para procesos industriales de transferencia de calor, comercializado bajo el nombre de “Marlotherm SH” [4]. El dibenciltolueno presenta una excelente estabilidad térmica en estado líquido, teniendo un punto de ebullición de 390°C a presión atmosférica [10]. En términos de seguridad tiene características bastante favorables, es no tóxico, no inflamable y no explosivo permitiendo disminuir en gran medida riesgos en su manejo, almacenamiento y distribución [11].

Es posible producir dibenciltolueno mediante reacciones sucesivas de tolueno con cloruro de bencilo, utilizando cloruro férrico como catalizador [12] (ver figura 3.3). En primera instancia se produce bencil-tolueno, luego el dibenciltolueno y por último tribenciltolueno, siendo dibenciltolueno el compuesto deseado (segunda reacción).

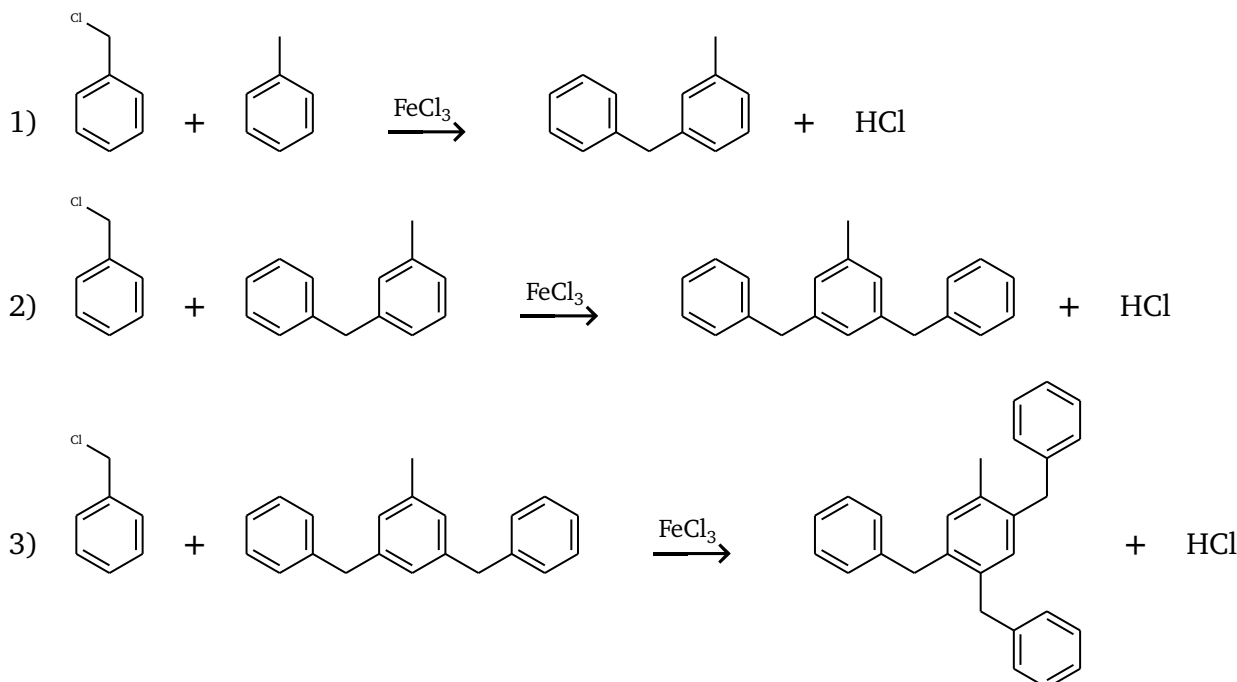


Figura 3.3: Esquema de reacciones de producción de dibenciltolueno

Al tratarse de una reacción de costo relativamente bajo y reactivos sencillos de obtener, las publicaciones indican que otra ventaja del dibenciltolueno frente a otros líquidos orgánicos es su amplia disponibilidad (el dibenciltolueno estuvo evaluado aproximadamente a 4 €/kg en 2018, frente a 40 €/kg de N-etilcarbazol [13]).

Con respecto a almacenamiento, la molécula de dibenciltolueno es capaz de admitir 18 átomos de hidrógeno más al ser hidrogenada completamente, dando origen a perhidro-dibenciltolueno (LOHC+), cuya composición es de 21 átomos de carbono y 38 átomos de hidrógeno (ver figura 3.4). Teóricamente el dibenciltolueno tiene una capacidad de almacenamiento de 6,2 wt% de hidrógeno.

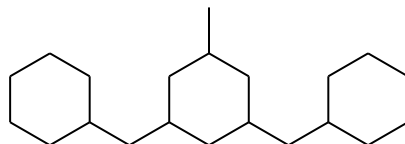


Figura 3.4: Estructura orgánica de perhidro-dibenciltolueno

Definiendo a dibenciltolueno como H0-DBT y perhidro-dibenciltolueno como H18-DBT, se presentan propiedades físico-químicas relevantes de ambos compuestos en estado líquido en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Propiedades físico-químicas relevantes de H0-DBT y H18-DBT

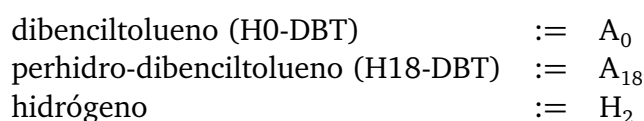
Propiedad	H0-DBT	H18-DBT	Referencia
Densidad [g/cm^3] @ 25°C	1,04	0,91	Müller et al. [14] y Park et al. [15]
Peso molecular	272	290	Calculado
\tilde{G}_f^0 [kJ/mol]	395	144	Estimación AspenPlus
\tilde{H}_f^0 [kJ/mol]	129	-425	Estimación AspenPlus
\tilde{H}_f [kJ/mol]	113	-476	Müller et al. [14]
Punto de fusión [°C]	-39	-45	Sisáková et al. [10]
Punto de ebullición [°C]	390	354	Sisáková et al. [10]

La energía libre de Gibbs y entalpía de formación fueron estimadas mediante simulación en AspenPlus, el procedimiento es detallado en el anexo A del documento, en particular en A.1.

Se distingue entre la entalpía de formación estándar estimada por AspenPlus y la reportada por [14], que fue estimada a partir de datos experimentales de energía de combustión específica estándar obtenidos por ellos.

3.2. Hidrogenación de dibenciltolueno

Se reconocen las especies que participan en el proceso de hidrogenación del dibencil tolueno:



Siendo la reacción global,



Si es un reactor batch, el proceso consiste en cargar el compuesto LOHC al reactor y activar la agitación. Luego presurizar el sistema y dosificar hidrógeno para que sea absorbido por el H0-DBT vía reacción catalítica. Una vez alcanzado el estado estacionario detener el proceso y conservar H18-DBT, especie rica en hidrógeno (ver figura 3.5). Si es un reactor PBR el proceso es similar pero se tendrá un flujo constante líquido orgánico a través del lecho de catalizador, comenzando con H0-DBT en la alimentación de reactor y obteniendo H18-DBT en la salida.

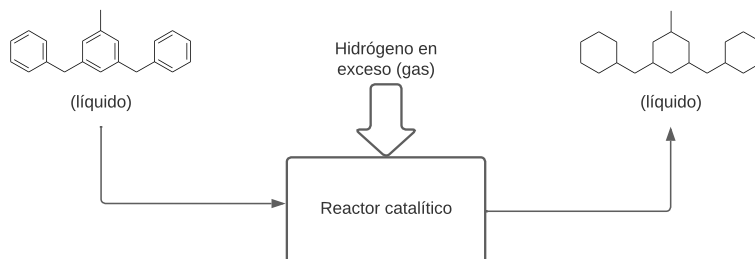


Figura 3.5: Diagrama general del proceso de hidrogenación de H0-DBT

Comúnmente los catalizadores empleados son metales nobles soportados en alúmina. El H0-DBT se encuentra en estado líquido al igual que H18-DBT, por su parte el hidrógeno está en estado gaseoso, siendo el último el reactivo en exceso. El rango de temperaturas varía de 170°C hasta 320°C dependiendo el catalizador que se utilice. Al tratarse de una reacción reversible se debe operar a altas presiones (30 – 40 atm) si se desea favorecer la hidrogenación frente a la deshidrogenación, ya que el hidrógeno gaseoso debe ser capaz de difundir en los poros del catalizador y adsorberse en su superficie para reaccionar con el dibenciltolueno e hidrogenarlo. Este hecho es consistente con el principio de Le Chatelier, pues al aumentar la presión se favorece la formación de productos.

3.3. Deshidrogenación de perhidro-dibenciltolueno

Para deshidrogenación el proceso es en sentido inverso (ver figura 3.6), por lo que se respeta la nomenclatura.

Siendo la reacción global,

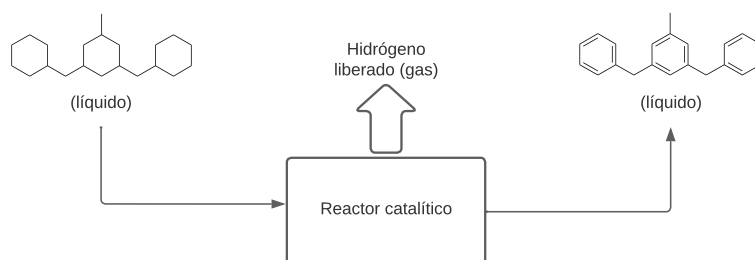


Figura 3.6: Diagrama general del proceso de deshidrogenación de H18-DBT

La reacción catalítica que ocurre es endotérmica y es realizada en reactores batch con agitación o bien, en reactores con lecho empacado (PBR). En general son utilizados metales nobles soportados en alúmina. Tanto H18-DBT como H0-DBT se encuentran en estado líquido, mientras que el hidrógeno en estado gaseoso. El rango de temperaturas oscila entre 270°C a 320°C dependiendo del catalizador seleccionado. Siguiendo la lógica de la hidrogenación, la deshidrogenación se debe realizar a presión atmosférica con el fin de favorecer la liberación de hidrógeno contenido en H18-DBT, de lo contrario una mayor presión forzaría al hidrógeno a volver a la superficie del catalizador, lo que también concuerda con el principio de Le Chatelier.

3.4. Antecedentes

La primera publicación registrada que presentó el dibenciltolueno como una alternativa de LOHC es la desarrollada por Brückner y colaboradores [4]. Propusieron que aceites de transferencia de calor establecidos en la industria, como benciltolueno y dibenciltolueno podían ser aprovechados como portadores de hidrógeno. Llevaron a cabo hidrogenaciones y deshidrogenaciones de N-etilcarbazol (H0-NEC su forma deshidrogenada y H12-NEC su forma hidrogenada), Marlotherm LH (benciltolueno) y Marlotherm SH (dibenciltolueno), obteniendo resultados que motivaron estudios posteriores.

Demostraron que H18-DBT presenta una excelente estabilidad térmica, sometiendo a 10 g del compuesto a calentamiento en 270°C en tiempos prolongados (24, 48 y 72 horas) en presencia y ausencia del catalizador Pt/Al₂O₃, obteniendo para todos los casos un porcentaje de productos de descomposición menor a 0,01 %.

Presentaron resultados (ver tabla 3.2) de distintos catalizadores utilizados en la deshidrogenación de 0,1 mol de H18-DBT a 270°C, por 3,5 horas de reacción. 20,2 litros normales [NL] corresponden a una liberación completa de hidrógeno. Todas las reacciones de esta publicación fueron desarrolladas en un reactor batch con agitación y catalizador.

Tabla 3.2: Catalizadores comerciales en deshidrogenación de H18-DBT a temperatura constante de 270°C y 3,5 horas de reacción. Brückner et al. [4]

Catalizador	Volumen de H ₂ [NL]	Grado de deshidrogenación [%]
Pt/Al ₂ O ₃ (0,5 wt%)	10,4	51
Pt/Al ₂ O ₃ (5 wt%)	8,2	40
Pt/C (5 wt%)	11,1	55
Pt/C (1 wt%)	14,4	71
Pt/SiO ₂ (1 wt%)	2,0	10
Pd/C (5 wt%)	3,3	16
Pd/Al ₂ O ₃ (5 wt%)	1,6	8

El catalizador que tuvo mayor grado de deshidrogenación fue el de Pt/C (1 wt%) para esas condiciones de operación. Luego se comparó la conversión alcanzada en la deshidrogenación por H18-DBT y N-etilcarbazol (ver figura 3.7), utilizando catalizadores de Pt/C (1 wt%) y Pd/Al₂O₃ (0,5 wt%), respectivamente.

Fueron cargados 10,7 mL de LOHC y se operó a presión atmosférica. Para el H18-DBT se operó a 290 y 310°C, en cambio para N-etilcarbazol a 230°C.

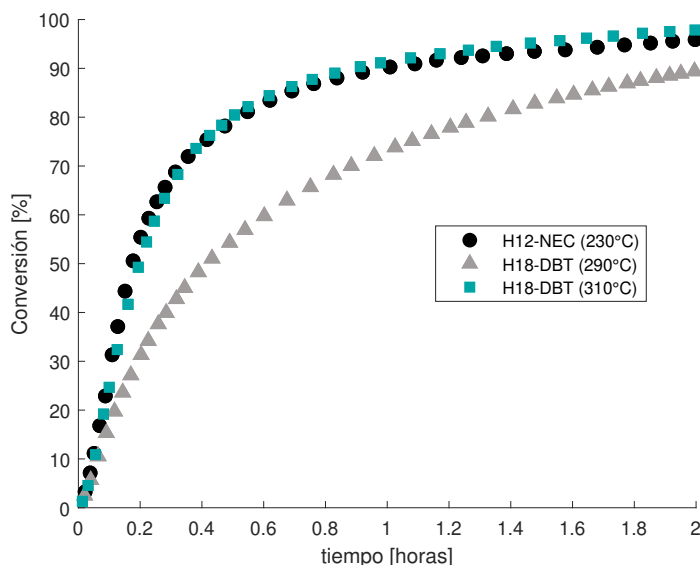


Figura 3.7: Conversiones de H12-NEC y H18-DBT en proceso de deshidrogenación a presión atmosférica para ambos compuestos. Utilizando Pt/C (1 wt%) a 290 y 310°C para H18-DBT y Pd/Al₂O₃ (0,5 wt%) a 230°C para H12-NEC.

Se comprobó que, dependiendo de las condiciones de operación el H18-DBT es capaz de alcanzar la conversión de H12-NEC en deshidrogenación. Aunque energéticamente sea más costoso deshidrogenar H18-DBT, tiene la ventaja de que sigue en estado líquido (punto de fusión entre -39°C y -34°C), en cambio para mantener el estado líquido de H12-NEC se requiere invertir en una energía constante para almacenarlo (punto de fusión 68°C).

Como la publicación presentada, existen muchas más investigaciones que estudian hidrogenación de H0-DBT y/o deshidrogenación de H18-DBT a condiciones dadas, informan sus resultados y discuten sobre lo obtenido. Algunas de ellas varían parámetros como temperatura, presión, tipo de catalizador y tamaño de poros, etc. [2], [3], [8], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22] y [23], otras adicionalmente proponen modelos cinéticos de ley de potencia para predecir el comportamiento de sus reactores [7], [15], [24], [25], [26] y [27].

De forma complementaria, existen publicaciones de carácter informativo que tratan de:

- entender el contexto de almacenamiento de hidrógeno y las tecnologías asociadas [5], [6] y [13]
- la medición y estimación de propiedades físicas y termodinámicas de H0-DBT y H18-DBT [14]
- la medición de la solubilidad de hidrógeno en H0-DBT y H18-DBT [28]
- una recopilación de catalizadores usados en hidrogenación y deshidrogenación de dibencil-tolueno [10]

Las cuales permiten comprender el contexto logístico del líquido orgánico estudiado como portador de hidrógeno y conocer propiedades fundamentales para las simulaciones desarrolladas.

Respecto a limitaciones operacionales de los procesos se han descubierto dos de gran importancia.

La primera de ellas es la pureza de la corriente de hidrógeno que se libera en la deshidrogenación. En el trabajo desarrollado por Modisha et al. [26] se demostró que el contenido de agua en H18-DBT no es un inerte al proceso, ya que actúa como fuente de oxígeno para formación de CO y CO₂, contaminando la corriente de H₂. Del mismo modo, se demostró que otra fuente son compuestos oxigenados que puedan estar presentes en el H18-DBT, para ello se agregó dicitclohexilmetanol (DCMeOH) (ver figura 3.8) en razones wt% DCMeOH/H18-DBT de 0,1 y 0,2, obteniendo 5,8 y 8,3 ppmv de CO en H₂ respectivamente, frente a 2,2 ppmv obtenidos con H18-DBT puro.

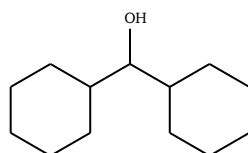


Figura 3.8: Dicitclohexilmetanol incorporado a H18-DBT en [26].

A modo de solución, se efectuó un pretratamiento de secado y remoción de impurezas oxigenadas a H18-DBT, obteniendo para DCMeOH/H18-DBT igual a 0, 0,1 y 0,2 wt% concentraciones de CO en H₂ de 0,2, 1,9 y 3,5 ppmv, respectivamente.

Se concluye que las impurezas de CO en la corriente de hidrógeno disminuyen de dos maneras: 1) si el líquido orgánico se somete a varios ciclos de hidrogenación y deshidrogenación y este compuesto es reintegrado a una corriente fresca (a deshidrogenar por primera vez) de H18-DBT. 2) mediante un adecuado pretratamiento de secado y purificación, con el fin de remover trazas de agua y presencia de compuestos oxigenados. La presencia de todos los compuestos fue comprobada con espectroscopía de infrarrojo.

La segunda de las limitaciones operacionales descubiertas es el desgaste del catalizador y del líquido orgánico en el tiempo, es decir, durante varios ciclos de hidrogenación y deshidrogenación. Modisha y colaboradores [22] llevaron a cabo deshidrogenaciones de H18-DBT en un PBR cargado con 120 gramos de Pt/Al₂O₃ 0,5 wt%, mediante métodos avanzados de cromatografía en conjunto con espectrometría de masas analizaron que en la descarga del reactor existen productos no deseados de descomposición, resultantes del fraccionamiento del líquido orgánico, los que aparecen sólo a temperaturas de 290°C y 300°C para estas condiciones de reacción. Los autores sugieren que altas temperaturas podrían reducir el ciclo de vida del dibenciltolueno.

Respaldando lo observado, Shi y colaboradores [20] (año 2018) mediante 5 ciclos de hidrogenación y deshidrogenación utilizando un único reactor batch para ambos procesos con Pt/Al₂O₃ 3 wt% obtuvieron los resultados presentes en la figura 3.9.

Ellos atribuyeron que la disminución de la capacidad de almacenamiento de H₂ a lo largo del tiempo es debido a depósitos de carbón en la superficie del catalizador, los que tienen su origen en la degradación, “cracking” o apertura de anillo [29] del líquido orgánico debido a las condiciones de reacción. Se capturaron fotografías mediante “scanning electron microscopy” (SEM) de la superficie de los catalizadores, comprobando la presencia de carbón depositado. Se determinó la superficie BET, de los catalizadores frescos y luego de sufrir 5 ciclos de operación, obteniendo 222,4 y 192,9 m²/g respectivamente, dando cuenta de una pérdida de la superficie activa del catalizador.

En un trabajo anterior (año 2017), Jorschick y colaboradores [19], efectuaron hidrogenaciones

a 301°C, 30 bar y 4 horas de reacción y deshidrogenaciones a 291°C, 1,05 bar y 20 horas de reacción, ambos utilizando el mismo reactor (reactor batch) relleno con 300 gramos de líquido orgánico y razón 0,015 mol% entre Pt/LOHC con un catalizador 0,3 wt% Pt/Al₂O₃. Obtuvieron los resultados mostrados en la figura 3.10.

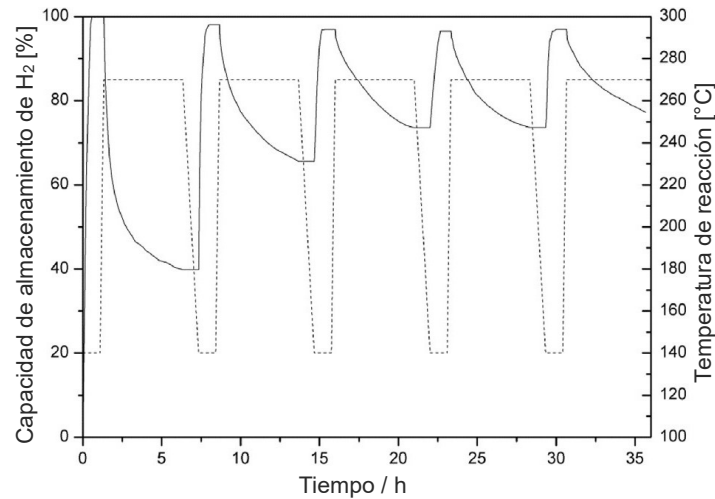


Figura 3.9: Capacidad de almacenamiento de hidrógeno en dibenciltolueno a lo largo del tiempo tras 5 ciclos de hidrogenación y deshidrogenación, utilizando un catalizador de Pt/Al₂O₃ 3 wt%. Shi et al. [20]

Con ello demostraron que la fractura de la estructura del dibenciltolueno puede ser combatida con adecuadas condiciones de operación, ya que con 4 ciclos tanto el catalizador como el líquido orgánico demostraron un funcionamiento satisfactoriamente estable en el tiempo. Como desafío operacional se deben encontrar las condiciones óptimas si se desea escalar estos procesos a la industria.

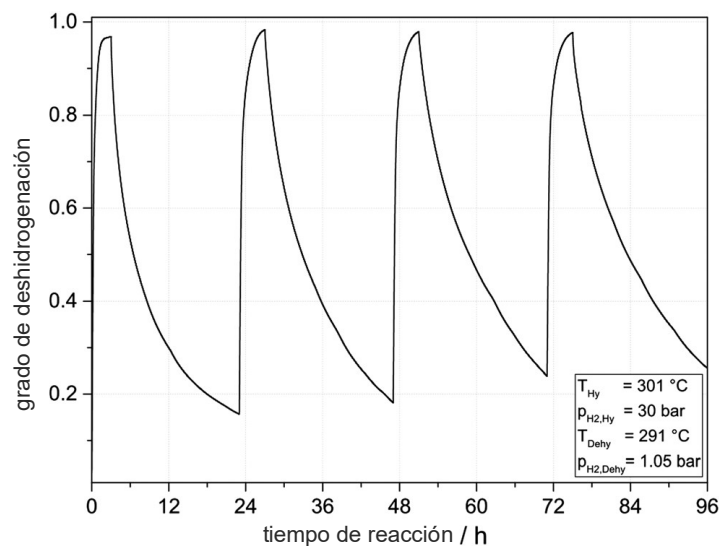


Figura 3.10: Capacidad de almacenamiento de hidrógeno en dibenciltolueno a lo largo del tiempo tras 4 ciclos de hidrogenación y deshidrogenación, utilizando un catalizador de Pt/Al₂O₃ 0,3 wt%. Jorschick et al. [19]

Presentadas las contribuciones que se consideraron más relevantes para la memoria, se destaca

que no existe registro de un mecanismo L-H que describa la cinética que gobierna el proceso, sólo se han propuesto modelos de ley de potencia que son fenomenológicos, la idea de formular un modelo L-H es obtener un modelo macrocinético que ajuste satisfactoriamente, que sea físicamente consistente y que permita extrapolar a condiciones de operación más amplias.

4. Metodología

4.1. Información necesaria para simular

El objetivo principal es obtener los parámetros cinéticos del modelo para condiciones experimentales concretas de una publicación, para ello es necesario que la siguiente información sea presentada en los documentos:

- Datos de tiempo o de τ_{mod} , según el reactor (en eje x)
- Datos de conversión (en eje y)
- Tipo de reactor [Batch con catalizador o PBR]
- Tipo de catalizador
- Cantidad inicial de H0-DBT o H18-DBT (ya sea en mol, masa o volumen)
- Temperatura de operación
- Presión de operación

Se define el tiempo de residencia modificado mediante la ecuación 4.1.

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{W}{q} \quad (4.1)$$

donde,

- τ_{mod} : tiempo de residencia modificado [L/(g_{cat} · min)]
- W: masa de catalizador [g_{cat}]
- q: caudal de líquido orgánico que fluye a través del reactor [L/min]

Adicionalmente se requiere estimar las siguientes propiedades:

- Constante de equilibrio a condiciones de operación
- Masa de catalizador

4.2. Selección de publicaciones

La base de datos principal utilizada fue “Web of Science”, con la palabra clave “dibenzyltoluene” fueron encontrados del orden de 100 publicaciones relacionadas al dibenciltolueno, de las cuales 25 fueron seleccionadas para la elaboración de la memoria. Los tipos de publicaciones encontradas son recopilatorias (review), de carácter informativo y experimentales, estas últimas son las de mayor interés ya que permitieron obtener los parámetros cinéticos del modelo y validar su consistencia física.

Se seleccionaron publicaciones experimentales de hidrogenación y deshidrogenación en que hayan operado a diferentes temperaturas (al menos tres) para las mismas condiciones experimentales (presión, masa de catalizador y tipo de reactor) con el fin de estimar energías de activación, calores de adsorción y entropías de adsorción a partir del modelo. A modo de acotar el estudio y debido a que la mayoría de publicaciones no cumple con la información requerida y/o con el mínimo de temperaturas de operación, se seleccionaron 3 publicaciones para hidrogenación y 2 publicaciones para deshidrogenación con el fin de comprobar si el modelo predice satisfactoriamente el comportamiento mostrado por los datos experimentales. En la tabla 4.1 Se presentan las publicaciones seleccionadas.

Tabla 4.1: Publicaciones seleccionadas para validar los modelos cinéticos L-H derivados.

Reacción	Autores	Catalizador	Temperaturas [°C]	Reactor	Referencia
Hidrogenación	Shi et al	5 % wt Pt/Al ₂ O ₃	140 – 170 – 200	Batch c/ cat.	[20]
	Ali et al	Ni-Raney	150 – 170 – 190 – 200	Batch c/ cat.	[3]
	Jorschick et al	0,3 % wt Pt/Al ₂ O ₃	216 – 231 – 251 – 271 – 291 – 311	Batch c/ cat.	[19]
Deshidrogenación	Bulgarin et al	0,3 wt % Pt/Al ₂ O ₃	287 – 292 – 297	PBR	[25]
	Modisha et al	1 wt % Pt/Al ₂ O ₃	290 – 300 – 310 – 320	Batch c/ cat.	[26]

Para estudiar la cinética de una reacción, se debe asegurar que los datos son libres de efectos difusionales. Desafortunadamente, como las publicaciones no están orientadas a estudiar cinética, no discuten acerca de limitaciones difusionales en los poros del catalizador, por lo que en principio se supone no existen inconvenientes de transferencia de materia.

El criterio de Weisz-Prater podría aclarar lo descrito, sin embargo, los autores tampoco proporcionan información suficiente para aplicarlo. El comentario de mayor importancia es el expuesto en la publicación de Ali et al. [17], donde se varía la velocidad de agitación (rpm) en el reactor obteniendo resultados prácticamente idénticos de hidrogenación para 200, 500, 800 y 1100 rpm, dando cuenta que no existen limitaciones de transporte. Como en el trabajo desarrollado por Ali et al. [3] se operó a condiciones bastante similares, es posible suponer que no existen limitaciones difusionales para este experimento.

En general los datos experimentales obtenidos por los investigadores son presentados en gráficos, en el eje x se muestra el tiempo si fue utilizado un reactor batch o el tiempo de residencia modificado si fue utilizado un reactor de lecho empacado, en el eje y es mostrada la conversión, grado de hidrogenación (o deshidrogenación) o volumen liberado de hidrógeno, cada uno de ellos puede ser relacionado directamente con el consumo de reactivo principal (H0-DBT o H18-DBT, según sea el caso).

4.3. Estimación de propiedades

A partir de la información entregada por cada publicación y de las propiedades físico-químicas conocidas de ambos compuestos se pueden estimar propiedades y valores fundamentales para realizar la simulación. Por ejemplo, en algunas publicaciones se entrega solamente la masa inicial de líquido orgánico, conociendo el peso molecular y la densidad se puede calcular el volumen de líquido orgánico (que corresponde al volumen de control dentro del reactor) y sus moles, con estos datos se puede estimar la concentración al dividir moles sobre volumen.

Con respecto a la densidad es importante destacar que para efectos de la simulación se considera una densidad constante para ambos compuestos a 25°C, dichos valores son presentados en la tabla 4.2.

4.3.1. Estimación de masa de catalizador

Por lo general los investigadores no informan la masa de catalizador utilizada, en contraparte, informan la razón molar o másica entre el metal del catalizador y el líquido orgánico, por ej: Pt/LOHC. Como ya fueron calculados los moles de líquido orgánico se pueden obtener los moles del metal gracias a la razón entregada. Luego, conociendo el peso molecular del metal fácilmente se puede estimar la masa de metal del catalizador, ya que siempre se reporta el porcentaje en peso

(% wt) (ej: 5 % wt ; 0,3 % wt) del metal sobre su soporte, siendo sencillo calcular la masa total de catalizador.

Tabla 4.2: Densidades de H0-DBT y H18-DBT a condiciones estándar de presión y temperatura.

Propiedad	H0-DBT	H18-DBT	Referencia
Densidad [g/cm ³] @ 25°C	1,0400	0,9109	Müller et al. [14] y Park et al. [15]

4.3.2. Estimación de constante de equilibrio

Los datos termodinámicos de \tilde{G}_f^0 y \tilde{H}_f^0 para H0-DBT y H18-DBT son útiles para estimar la constante de equilibrio de la reacción, sin embargo no son tan triviales de calcular como las propiedades anteriormente mencionadas. Para compuestos más conocidos estas propiedades son determinadas experimentalmente y son presentadas en literatura de físico-química o termodinámica. Utilizando las ecuaciones 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5, obtenidas de literatura de termodinámica [30].

$$\Delta\tilde{G}^0 = \tilde{G}_{f,prod}^0 - \tilde{G}_{f,react}^0 \quad (4.2)$$

donde:

- $\Delta\tilde{G}^0$: cambio de energía libre de Gibbs estándar de la reacción [kJ/mol]
- $\tilde{G}_{f,prod}^0$: energía libre de Gibbs de formación estándar de los productos [kJ/mol]
- $\tilde{G}_{f,react}^0$: energía libre de Gibbs de formación estándar de los reactivos [kJ/mol]

y

$$\Delta\tilde{H}^0 = \tilde{H}_{f,prod}^0 - \tilde{H}_{f,react}^0 \quad (4.3)$$

donde:

- $\Delta\tilde{H}^0$: cambio de entalpía estándar de la reacción [kJ/mol]
- $\tilde{H}_{f,prod}^0$: entalpía estándar de formación de los productos [kJ/mol]
- $\tilde{H}_{f,react}^0$: entalpía estándar de formación de los reactivos [kJ/mol]

resulta sencillo obtener la constante de equilibrio estándar mediante la ecuación

$$K_{eq}^0 = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}^0}{RT^0}\right) \quad (4.4)$$

con:

- K_{eq}^0 : constante de equilibrio estándar
- R: constante de los gases [J/(mol · K)]
- T^0 : temperatura estándar (25°C) [K]

Si se requiere la constante de equilibrio a otra temperatura se utiliza la ecuación

$$\ln\left(\frac{K_{eq}}{K_{eq}^0}\right) = -\frac{\Delta\tilde{H}^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) \quad (4.5)$$

donde:

- K_{eq} : constante de equilibrio a la temperatura de operación
- T : temperatura de operación [K]

Por ello es importante conocer \tilde{G}_f^0 y \tilde{H}_f^0 para calcular la constante de equilibrio y llevar a cabo la simulación.

Si bien se trata de compuestos no comunes, siguen siendo compuestos orgánicos por lo que se recurre al método de contribución de grupos, el cual toma la estructura orgánica para estimar propiedades termodinámicas como las buscadas [31].

Existen diversos métodos de contribución de grupos, entre ellos Joback, UNIFAC y Ambrose, fue utilizado el método de Joback para estimar propiedades a condiciones de gas ideal. Luego se debe tomar estas propiedades como datos de entrada en el programa Aspen para estimar \tilde{G}_f^0 y \tilde{H}_f^0 en estado líquido mediante la ecuación de estado “Non-random two-liquid” (NRTL). El procedimiento es detallado en el anexo A.1.

4.4. Extracción de información mediante grabit

Idealmente se debería disponer de los datos experimentales en formato de pares ordenados (x,y) para tiempo (o bien τ_{mod}) y conversión, respectivamente. Sin embargo, es muy poco común que los investigadores expongan esta información, usualmente se presentan gráficos, pues lo más relevante es presentar y discutir resultados. Para hacer frente a la falta de conocimiento y acceso a estos datos es posible recurrir a un complemento de MATLAB llamado grabit, el que se puede descargar directamente del programa seleccionando la pestaña add-ons y buscando grabit en la biblioteca de complementos. El procedimiento de extracción de datos es detallado en el anexo A.2.

4.5. Programa en MATLAB

Los parámetros cinéticos del modelo son encontrados mediante la minimización del error al cuadrado entre datos experimentales y valores teóricos que son predichos por el modelo, lo que está dado por la ecuación 4.12.

$$f = \sum_{i=1}^n (X_{exp,i} - X_{teo,i})^2 \quad (4.6)$$

donde:

- f : función objetivo a minimizar [u.a.]
- X_{exp} : datos experimentales de conversión [%]
- X_{teo} : datos de conversión predichos por el modelo [%]
- n : cantidad de datos experimentales [u.a.]

Este procedimiento es desarrollado en MATLAB en formato de live script y se muestra un ejemplo de cálculo en el anexo B, referido a la publicación [20].

La resolución cuenta con tres ambientes: el planteamiento de las ecuaciones que modelan el reactor, la definición de la función objetivo y el rutero que solicita a MATLAB que encuentre los parámetros óptimos. En términos de estructura, los 2 primeros ambientes mencionados correspon-

den a funciones de MATLAB, en cambio el último de ellos es un rutero, es decir una secuencia de acciones que son agrupadas en un “script”. Es conveniente profundizar en el contenido de los ambientes y sus interacciones, además de detallar la lógica de los programas desarrollados.

La obtención de modelos Langmuir-Hinshelwood para hidrogenación y deshidrogenación son detalladas en la sección 5 y anexos C y D. Para una mayor comprensión de los programas se presentan los modelos cinéticos en el formato utilizado en MATLAB para encontrar los parámetros cinéticos.

Para hidrogenación se tiene (ver ecuación 4.7),

$$r_{A_0} = k_1 \left[\frac{C_{A_0} P_{H_2} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot \frac{C_{A_{18}}}{P_{H_2}^8}}{\left(K_2 C_{A_0} + K_3 C_{A_{18}} + K_4 P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right] \quad (4.7)$$

Para deshidrogenación se tiene (ver ecuación 4.8),

$$r_{A_{18}} = k_1 \left[\frac{C_{A_{18}} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot C_{A_0} P_{H_2}^9}{\left(K_2 C_{A_0} + K_3 C_{A_{18}} + K_4 P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right] \quad (4.8)$$

Para ambos procesos k_1 se refiere a la constante de reacción y K_2 , K_3 y K_4 se refieren a las constantes de adsorción correspondientes a la especie que multiplican.

1) Modelo del reactor

Utilizando la estructura de `function` en MATLAB se declaran como variables de entrada la concentración inicial y los parámetros a optimizar (k_1 , K_2 , K_3 y K_4), luego se define el tiempo inicial y final de la reacción, el volumen de control en el reactor, la masa de catalizador, la constante de los gases, la temperatura a condiciones estándar, la temperatura de operación y la presión de operación. Debe definirse la energía libre de Gibbs de formación y la entalpía de formación para H0-DBT y H18-DBT para calcular la constante de equilibrio para las condiciones dadas.

Posteriormente se debe introducir el modelo cinético planteado, ya sea 4.7 o 4.8 en la ecuación de diseño del reactor. La obtención de las ecuaciones de diseño para reactores batch con catalizador y PBR es detallada en el anexo E.

Es importante destacar que para efectos del trabajo realizado en la memoria de título, se trabajó con reactores ideales, despreciando la caída de presión y asumiendo que son isotérmicos. En principio la reacción es multifase, ya que H0-DBT y H18-DBT se encuentran en estado líquido y H_2 en estado gas, sin embargo, como el hidrógeno está en exceso y es forzado a entrar en la fase líquida para reaccionar, se supone que la reacción ocurre únicamente en el volumen de control del reactor (fase líquida).

Si es un reactor batch con catalizador la ecuación de diseño está dada por la ecuación 4.9:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A \cdot \frac{W}{V} \quad (4.9)$$

donde:

- C_A : Concentración molar de la especie A (reactivo que se consume, H0-DBT o H18-DBT según la reacción) [mol/L]
- t : tiempo de reacción [min]
- r_A : ley cinética [mol/(g_{cat} · min)]
- W : masa de catalizador [g_{cat}]
- V : volumen de control dentro del reactor [L]

Para resolver la ecuación de diseño se prefiere utilizar el comando `ode15s` que permite resolver ecuaciones diferenciales “stiff”, muy comunes en el ámbito de Ingeniería Química. Como resultado se obtiene un vector de tiempo y otro vector de concentraciones, que se refiere al consumo de reactivo a lo largo del tiempo. Es necesario relacionar la concentración estimada con la conversión del proceso mediante la ecuación 4.10.

$$X = \frac{C_{A,\text{inicial}} - C_A}{C_{A,\text{inicial}}} \quad (4.10)$$

donde:

- X : conversión [%]
- $C_{A,\text{inicial}}$: concentración molar inicial de la especie A (reactivo que se consume, H0-DBT o H18-DBT según la reacción) [mol/L]
- C_A : concentración molar de la especie A (reactivo que se consume, H0-DBT o H18-DBT según la reacción) [mol/L]

para comparar en los mismos términos con los datos de las publicaciones.

Si se trata de un reactor de lecho empacado la ecuación de diseño (ver ecuación 4.11) está dada por:

$$\frac{dC_A}{dW} = -r_A \cdot \frac{1}{q} \quad (4.11)$$

Donde q se refiere a caudal de líquido orgánico que fluye a través del reactor.

El procedimiento de resolución del modelo es análogo al descrito para reactores batch, sin embargo, cada dato presentado en los gráficos corresponde a un experimento diferente para distintos tiempos de residencia (τ_{mod}), por lo que la concentración al final de cada reactor es el valor de interés en el modelo para ser comparado con los datos experimentales. Se debe integrar desde $W = 0$ hasta la masa completa del catalizador.

2) Función objetivo

Utilizando la estructura de `function` en MATLAB el único parámetro de entrada que se debe declarar es el vector x , el cual debe tener j componentes, con n los parámetros a optimizar. Para este caso se consideran $j = 4$, donde:

- $x(1)$: k_1
- $x(2)$: K_2
- $x(3)$: K_3

- $x(4)$: K_4

Constantes de los modelos planteados.

Luego se definen los datos experimentales de conversión reportados por las publicaciones en formato de vector. Mediante la función creada para el modelo del reactor se obtiene el vector de concentraciones del reactivo, esta línea del código es de vital importancia, ya que relaciona el ambiente de función objetivo con el ambiente del modelo del reactor.

Considerando un reactor batch, para el ambiente del modelo se define un paso o incremento de tiempo para `ode15s`, el que servirá para hacer corresponder estos tiempos con los tiempos experimentales de los gráficos de las publicaciones, generando un vector de selección de m componentes, con m : cantidad de datos experimentales. De esta forma, si una concentración se obtuvo a $t = 15$ mins (por ej.), se debe elegir el par ordenado (t, C) en que $t = 15$ mins para los vectores obtenidos por `ode15s`, se repite el procedimiento para cada una de las condiciones experimentales.

Definido el vector de datos seleccionados, se define la función objetivo a minimizar, utilizando la ecuación 4.12.

$$f = \sum_{i=1}^n (X_{\text{exp},i} - X_{\text{teo},i})^2 \quad (4.12)$$

donde:

- f : función objetivo a minimizar [u.a.]
- X_{exp} : datos experimentales de conversión [%]
- X_{teo} : datos de conversión predichos por el modelo [%]
- n : cantidad de datos experimentales [u.a.]

Si el reactor del experimento corresponde a un PBR se deben resolver tantas ecuaciones diferenciales como datos experimentales existan, pues cada punto corresponde a un experimento. La ventaja de los PBR frente a reactores batch es que no es necesario hacer corresponder los tiempos del paso de `ode15s` con los tiempos experimentales, ya que se compara solo el valor de conversión a la salida del reactor.

3) Resolución

Contando con las funciones descritas, se debe ordenar a MATLAB que realice la optimización. Se define el punto inicial x_0 y se activan algunas opciones de optimización, se solicita a MATLAB que muestre cada iteración y que el máximo de evaluaciones de la función objetivo sea 1000.

En cuanto al método de optimización, es elegido Nelder–Mead por el hecho de ser un método directo y no tener inconvenientes con la curvatura de la función objetivo. Nelder–Mead está programado en MATLAB y se puede utilizar mediante el comando `fminsearch` para resolver problemas de optimización no restringidos. Como se necesita restringir los valores que pueden alcanzar las constantes (que las constantes sean siempre mayores a 0) se puede recurrir a `fminsearchbnd`, el cual se puede descargar directamente de Mathworks.

Finalmente `fminsearchbnd` permite resolver el problema de optimización. Se debe tener claro que para una iteración el entorno 3) solicita información al entorno 2), y el entorno 2) al entorno

1), se itera hasta que el criterio de detención de `fminsearchbnd` es cumplido. En la figura 4.1 se presenta un esquema que resume la lógica que sigue MATLAB para encontrar los parámetros cinéticos óptimos.

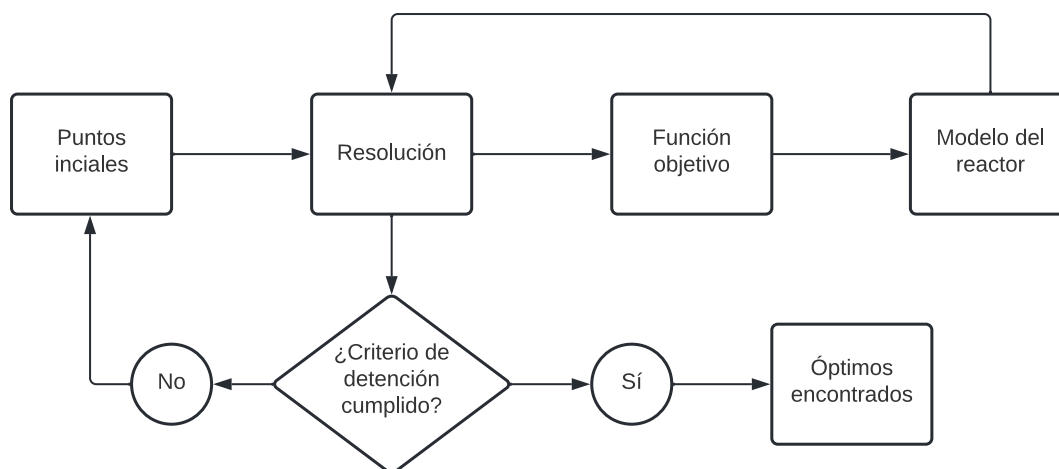


Figura 4.1: Diagrama de flujo de información en optimización

Se debe destacar que para las simulaciones se consideran propiedades físicas constantes (con énfasis en la densidad), un diseño ideal del reactor (es decir, isotérmico, sin caída de presión) y que en los procesos no existen limitaciones de transferencia de materia, lo cual se respalda con [17].

4.6. Gráficos y cálculo de error relativo porcentual

Obtenidos los parámetros óptimos para una condición dada se utiliza un `live script` diferente para graficar, donde se puede comparar cualitativamente los datos experimentales con los datos predichos por el modelo. Los datos experimentales son representados con figuras (círculos, diamantes, etc.), ya que son datos discretos, en cambio los predichos por el modelo son representados con una línea punteada.

Para comparar los datos experimentales y teóricos de manera cuantitativa se calcula el error relativo porcentual, mediante la ecuación 4.13.

$$E_{rp} = \frac{|X_{exp} - X_{teo}|}{X_{exp}} \cdot 100\% \quad (4.13)$$

donde:

- E_{rp} : error relativo porcentual [%]
- X_{exp} : datos experimentales de conversión [%]
- X_{teo} : datos de conversión predichos por el modelo [%]

4.7. Verificación de consistencia física

Los modelos planteados no solo deben ajustar matemáticamente de forma satisfactoria, si no que deben ser físicamente consistentes, esto se comprueba con tres criterios principales [32]: i) que la energía de activación estimada sea mayor a 0; ii) que las constantes de adsorción obtenidas sean

de carácter exotérmico, es decir, menores a medida que aumenta la temperatura; iii) que $-\Delta S$ de adsorción estimada sea mayor a 0 y menor que S_g^0 , donde S_g^0 entropía estándar del compuesto en estado gas a 1 atm de presión.

Se deben tener en cuenta las ecuaciones de Arrhenius para la constante de reacción y van't Hoff para las constantes de adsorción, las que se definen de la siguiente manera, respectivamente:

Ecuación de Arrhenius (ver ecuación 4.14).

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.14)$$

- k: constante de reacción [L/(g_{cat} · min)]
- k₀: factor pre-exponencial [L/(g_{cat} · min)]
- E_a: energía de activación [kJ/mol]
- R: constante de los gases [J/(mol · K)]
- T: temperatura de operación [K]

Ecuación de van't Hoff (ver ecuación 4.15).

$$K = e^{-\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (4.15)$$

donde:

- K: constante de adsorción
- ΔH: entalpía o calor de adsorción [kJ/mol]
- R: constante de los gases [J/(mol · K)]
- ΔS: entropía de adsorción [kJ/mol]
- T: temperatura de operación [K]



Disponiendo de los parámetros óptimos de constante de reacción y constantes de reacción para diferentes temperaturas, el procedimiento consiste en graficar 1000/T en el eje x y ln(k) (o ln(K)) en el eje y, tomando las ecuaciones 4.14 y 4.15 en su forma linealizada:

Ecuación de Arrhenius linealizada (ver ecuación 4.16).

$$\underbrace{\ln(k)}_y = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \underbrace{\frac{1000}{T}}_x \quad (4.16)$$

Ecuación de van't Hoff linealizada (ver ecuación 4.17).

$$\underbrace{\ln(K)}_y = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \underbrace{\frac{1000}{T}}_x \quad (4.17)$$

La multiplicación por 1000 es por conversión de unidades, destacando que las propiedades estimadas tienen unidades de kJ/mol y kJ/mol · K para energía de activación (y entalpía) y para entropía, respectivamente.

Es importante notar que ln(A) y $\frac{\Delta S}{R}$ corresponden al coeficiente de posición encontrado en el gráfico 1000/T v/s ln(k) (o ln(K)), de la misma forma $-\frac{E_a}{R}$ y $-\frac{\Delta H}{R}$ corresponden a la pendiente de dicho gráfico, por lo que se debe despejar para la propiedad deseada para obtener su valor.

5. Resultados y Discusión

5.1. Suposiciones en desarrollo de modelos

Tratándose de mecanismos y modelos Langmuir-Hinshelwood es conveniente tener presente las suposiciones consideradas [32] y [33].

- Se selecciona un único paso cinéticamente relevante (rate determining step – RDS), con ello se decide que todos los demás pasos del mecanismo ocurren mucho más rápido que el RDS, por lo que dichos pasos se encuentran en cuasi-equilibrio. Del punto de vista de desarrollo matemático, esta suposición permite igualar a 0 las leyes cinéticas de todos los pasos a excepción del RDS.
- Se recurre a la aproximación de estado estacionario, igualando a 0 todas las expresiones diferenciales de coberturas por unidad de tiempo.
- Se utiliza la aproximación “Most Abundant Reactive Intermediate” (MARI) para eliminar en el balance de sitios los intermediarios desde A_2 hasta A_{16} para ambos procesos, a modo de simplificar el modelo.

5.2. Modelo Langmuir-Hinshelwood para hidrogenación

Como se discutió en la sección 3, para las reacciones catalíticas de hidrogenación y deshidrogenación se distinguen tres compuestos: dibenciltolueno, perhidro-dibenciltolueno e hidrógeno. Para efectos del mecanismo se define:

dibenciltolueno (H0-DBT)	:=	A_0
perhidro-dibenciltolueno (H18-DBT)	:=	A_{18}
hidrógeno	:=	H_2

De la misma forma, A_2, A_4, \dots, A_{16} corresponden a los intermediarios para la reacción de hidrogenación, hasta llegar a la especie completamente hidrogenada A_{18} (H18-DBT). Se presenta el esquema de reacción, destacando que el esquema se presenta sólo con fines ilustrativos y no necesariamente los anillos se hidrogenan en ese orden (ver figura 5.1).

Considerando que tanto dibenciltolueno como perhidro-dibenciltolueno se encuentran en estado líquido y el hidrógeno está en exceso en estado gas, y teniendo en cuenta las suposiciones de la sub sección 5.1 se plantea el mecanismo L-H para hidrogenación (ver tabla 5.1). El desarrollo del modelo está basado en la literatura [32] y [33].

Se propone que la cinética de la reacción es gobernada por el paso RDS, como resultado se plantea la siguiente expresión como ley cinética para el modelo:

$$r_{A_0} = k_D \theta_{A_0} \theta_H^2 - k_I \theta_{A_2} \theta_*^2 \quad (5.1)$$

Desarrollando las expresiones de coberturas a partir del mecanismo propuesto se obtienen:

$$\theta_{A_2} = \frac{[A_2^*]/[*]}{L/[*]} = \frac{1}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)} \cdot \frac{C_{A_{18}}}{P_{H_2}^8} \quad (5.2)$$

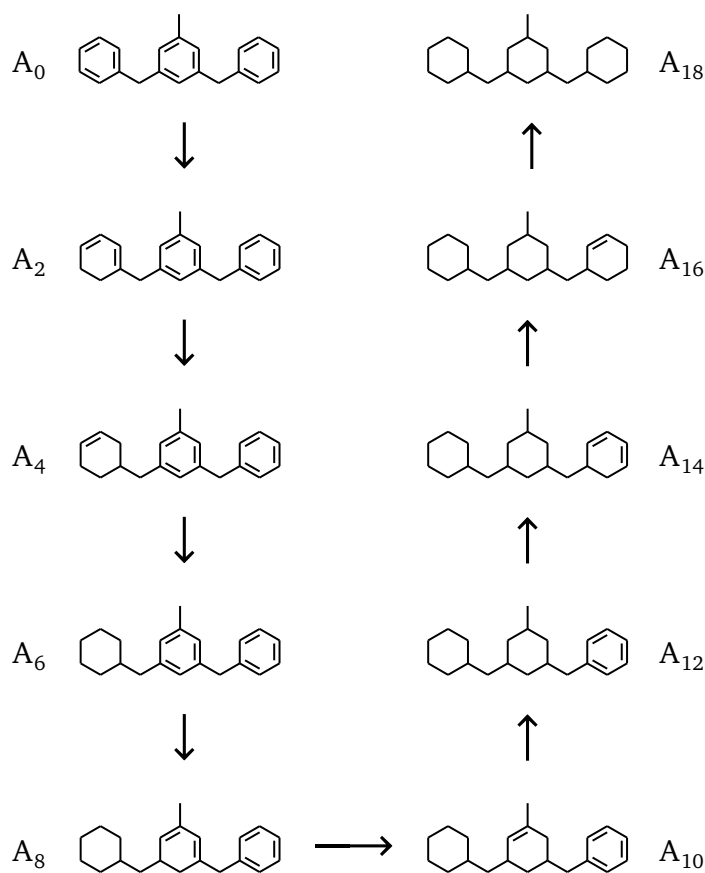


Figura 5.1: Esquema de hidrogenación de H0-DBT

Tabla 5.1: Mecanismo de hidrogenación de H0-DBT

1)	$[A_0] + [*] \rightleftharpoons [A_0^*]$	$K_{A_0} C_{A_0} [*] = [A_0^*]$
2)	$9 ([H_2] + 2[*] \rightleftharpoons 2[H^*])$	$K_{H_2} P_{H_2} [*]^2 = [H^*]^2$
3)	$[A_0^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_2^*] + 2[*]$	RDS
4)	$[A_2^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_4^*] + 2[*]$	$K_{A_2} [A_2^*][H^*]^2 = [A_4^*][*]^2$
5)	$[A_4^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_6^*] + 2[*]$	$K_{A_4} [A_4^*][H^*]^2 = [A_6^*][*]^2$
6)	$[A_6^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_8^*] + 2[*]$	$K_{A_6} [A_6^*][H^*]^2 = [A_8^*][*]^2$
7)	$[A_8^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_{10}^*] + 2[*]$	$K_{A_8} [A_8^*][H^*]^2 = [A_{10}^*][*]^2$
8)	$[A_{10}^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_{12}^*] + 2[*]$	$K_{A_{10}} [A_{10}^*][H^*]^2 = [A_{12}^*][*]^2$
9)	$[A_{12}^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_{14}^*] + 2[*]$	$K_{A_{12}} [A_{12}^*][H^*]^2 = [A_{14}^*][*]^2$
10)	$[A_{14}^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_{16}^*] + 2[*]$	$K_{A_{14}} [A_{14}^*][H^*]^2 = [A_{16}^*][*]^2$
11)	$[A_{16}^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_{18}^*] + 2[*]$	$K_{A_{16}} [A_{16}^*][H^*]^2 = [A_{18}^*][*]^2$
12)	$[A_{18}^*] \rightleftharpoons [A_{18}] + [*]$	$K_{A_{18}} [A_{18}^*] = C_{A_{18}} [*]$
global	$A_0 + 9H_2 \rightleftharpoons A_{18}$	

$$\theta_*^2 = \left(\frac{[*]/[*]}{L/[*]} \right)^2 = \frac{1}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^2} \quad (5.3)$$

$$\theta_{A_0} = \frac{[A_0*]/[*]}{L/[*]} = \frac{K_{A_0} C_{A_0}}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)} \quad (5.4)$$

$$\theta_H^2 = \left(\frac{[H*]/[*]}{L/[*]} \right)^2 = \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^2} \quad (5.5)$$

donde,

$$K'_{A_{18}} = \frac{1}{K_{A_{18}}} \quad ; \quad (\text{Aplica la misma notación para cualquier constante de adsorción})$$

Cabe destacar que de “Most Abundant Rate Intermediate” (MARI) se supuso que los intermediarios de reacción, desde A_2 hasta A_{16} no son MARI, siendo consideradas A_0 , A_{18} y H como especies adsorbidas en la superficie de los sitios activos para el modelo. El desarrollo paso a paso de la obtención del modelo cinético es mostrado en el anexo C.

Reemplazando las expresiones de coberturas 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 en la ecuación 5.1, se obtiene

$$r_{A_0} = \frac{k_D K_{A_0} K_{H_2} P_{A_0} P_{H_2} - \frac{k_I}{K_{A_2} K_{A_4} K_{A_6} K_{A_8} K_{A_{10}} K_{A_{12}} K_{A_{14}} K_{A_{16}} K_{A_{18}} K_{H_2}^8} \cdot \frac{C_{A_{18}}}{P_{H_2}^8}}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \quad (5.6)$$

Factorizando se obtiene la expresión final para la ley cinética según el mecanismo propuesto

$$r_{A_0} = k_D K_{A_0} K_{H_2} \left[\frac{C_{A_0} P_{H_2} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot \frac{C_{A_{18}}}{P_{H_2}^8}}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right] \quad (5.7)$$

Se destacan las constantes que deben ser obtenidas mediante mínimos cuadrados aplicando el algoritmo de MATLAB al comparar los datos predichos por el modelo con los datos experimentales de las publicaciones. Para que MATLAB encuentre los parámetros óptimos se debe agrupar las constantes:

$$r_{A_0} = k_1 \left[\frac{C_{A_0} P_{H_2} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot \frac{C_{A_{18}}}{P_{H_2}^8}}{\left(K_2 C_{A_0} + K_3 C_{A_{18}} + K_4 P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right] \quad (5.8)$$

Los resultados de los parámetros óptimos para el ajuste de cada publicación son presentados en el anexo F.

Es importante mencionar que el mecanismo propuesto es considera 3 sitios activos al mismo tiempo, 1 sitio para H₀-DBT y sus progresivas derivadas hidrogenadas en cada paso y 2 sitios para los 2 átomos de hidrógeno de cada paso.

5.3. Modelo Langmuir-Hinshelwood para deshidrogenación

El procedimiento es análogo para la reacción catalítica de deshidrogenación, se reconocen los compuestos: dibenciltolueno, perhidro-dibenciltolueno e hidrógeno, de los cuales los dos primeros están en estado líquido y el hidrógeno en estado gas y en exceso. Se plantea el mecanismo Langmuir-Hinshelwood para deshidrogenación teniendo presente las suposiciones de la subsección 5.1.

Tabla 5.2: Mecanismo de deshidrogenación de H18-DBT

1)	$[A_{18}] + [*] \rightleftharpoons [A_{18}^*]$	$K_{A_{18}} C_{A_{18}} [*] = [A_{18}^*]$
2)	$[A_{18}^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_{16}^*] + 2[H^*]$	RDS
3)	$[A_{16}^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_{14}^*] + 2[H^*]$	$K_{A_{16}} C_{A_{16}} [*]^2 = [A_{14}^*][H^*]^2$
4)	$[A_{14}^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_{12}^*] + 2[H^*]$	$K_{A_{14}} [A_{14}^*][*]^2 = [A_{12}^*][H^*]^2$
5)	$[A_{12}^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_{10}^*] + 2[H^*]$	$K_{A_{12}} [A_{12}^*][*]^2 = [A_{10}^*][H^*]^2$
6)	$[A_{10}^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_8^*] + 2[H^*]$	$K_{A_{10}} [A_{10}^*][*]^2 = [A_8^*][H^*]^2$
7)	$[A_8^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_6^*] + 2[H^*]$	$K_{A_8} [A_8^*][*]^2 = [A_6^*][H^*]^2$
8)	$[A_6^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_4^*] + 2[H^*]$	$K_{A_6} [A_6^*][*]^2 = [A_4^*][H^*]^2$
9)	$[A_4^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_2^*] + 2[H^*]$	$K_{A_4} [A_4^*][*]^2 = [A_2^*][H^*]^2$
10)	$[A_2^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_0^*] + 2[H^*]$	$K_{A_2} [A_2^*][*]^2 = [A_0^*][H^*]^2$
11)	$9 (2[H^*] \rightleftharpoons [H_2] + 2[*])$	$K_{H_2} [H^*]^2 = P_{H_2} [*]^2$
12)	$[A_0^*] \rightleftharpoons [A_0] + [*]$	$K_{A_0} [A_0^*] = P_{A_0} [*]$
global	$A_{18} \rightleftharpoons A_0 + 9H_2$	

La cinética de la reacción es gobernada por el paso RDS, proponiendo la siguiente expresión como ley cinética para el modelo:

$$r_{A_{18}} = k_D \theta_{A_{18}} \theta_*^2 - k_I \theta_{A_{16}} \theta_H^2 \quad (5.9)$$

El mecanismo propuesto consta con las etapas de adsorción, reacción en superficie y desorción. Como es conocido, en la gran mayoría de las reacciones catalíticas el paso cinéticamente relevante corresponde a la reacción en superficie [9], esto sugiere elegir una de las 9 hidrogenaciones propuestas. De revisión bibliográfica en Vannice [32] y para trabajar con un orden conveniente para el H0-DBT, que es el reactivo de mayor interés, se elige como RDS la primera hidrogenación (paso 2 del mecanismo). El caso es análogo para el mecanismo de deshidrogenación propuesto.

Para elegir un RDS de forma más plausible se debe recurrir a conocimientos de microcinética, utilizando DFT y Montecarlo, lo cual escapa al alcance de la memoria, cuyo objetivo es desarrollar un modelo macrocinético.

Se desarrollan las expresiones para coberturas a partir del mecanismo propuesto

$$\theta_{A_{18}} = \frac{[A_{18}^*]/[*]}{L/[*]} = \frac{K_{A_{18}} C_{A_{18}}}{K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1} \quad (5.10)$$

$$\theta_*^2 = \left(\frac{[*]/[*]}{L/[*]} \right)^2 = \frac{1}{\left(K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K'_{H_2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^2} \quad (5.11)$$

$$\theta_{A_{16}} = \frac{[A_{16}^*]/[*]}{L/[*]} = \frac{C_{A_0} P_{H_2}^8}{K_{A_{16}} K_{A_{14}} K_{A_{12}} K_{A_{10}} K_{A_8} K_{A_6} K_{A_4} K_{A_2} K_{A_0} K_{H_2}^8 \left(K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K'_{H_2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)} \quad (5.12)$$

$$\theta_H^2 = \left(\frac{[H^*]/[*]}{L/[*]} \right)^2 = \frac{K'_{H_2} P_{H_2}}{\left(K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K'_{H_2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^2} \quad (5.13)$$

donde,

$$K'_{A_0} = \frac{1}{K_{A_0}} \quad ; \quad (\text{Aplica la misma notación para cualquier constante de adsorción})$$

A partir de “Most Abundant Rate Intermediate” (MARI) se supone que los intermediarios de reacción, desde A_{16} hasta A_2 no son MARI, siendo consideradas A_{18} , A_0 y H como especies adsorbidas en la superficie de los sitios activos. El desarrollo paso a paso de la obtención del modelo cinético es mostrado en el anexo D.

Reemplazando las expresiones de coberturas 5.10, 5.11, 5.12 y 5.13 en la ecuación 5.9, obteniendo

$$r_{A_{18}} = \frac{k_D K_{A_{18}} C_{A_{18}} - k_1 \frac{C_{A_0} P_{H_2}^8}{K_{A_{16}} K_{A_{14}} K_{A_{12}} K_{A_{10}} K_{A_8} K_{A_6} K_{A_4} K_{A_2} K_{A_0} K_{H_2}^8} \cdot \frac{P_{H_2}}{K_{H_2}}}{\left(K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K'_{H_2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3}$$

Factorizando se obtiene la expresión final para la ley cinética según el mecanismo propuesto

$$r_{A_{18}} = \frac{k_D K_{A_{18}} \left[C_{A_{18}} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) C_{A_0} P_{H_2}^9 \right]}{\left(K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K'_{H_2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \quad (5.14)$$

Se destacan las constantes que deben ser obtenidas mediante mínimos cuadrados aplicando el algoritmo de MATLAB al comparar los datos predichos por el modelo con los datos experimentales de las publicaciones. Para que MATLAB encuentre los parámetros óptimos se debe agrupar las constantes:

$$r_{A_{18}} = \frac{k_1 \left[C_{A_{18}} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) C_{A_0} P_{H_2}^9 \right]}{\left(K_2 C_{A_0} + K_3 C_{A_{18}} + K_4 P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \quad (5.15)$$

Al igual que el modelo de hidrogenación, los resultados de los parámetros óptimos para el ajuste de cada publicación son presentados en el anexo F.

5.4. Publicaciones de hidrogenación

5.4.1. “Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier” (Shi et al.) [20]

En general las publicaciones estudian de forma aislada reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, en la publicación “Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier” Shi y colaboradores buscaron aprovechar el mismo reactor para hidrogenar y deshidrogenar dibenciltolueno, a modo de simplificar el proceso de almacenamiento.

Realizaron las reacciones de hidrogenación en un reactor batch autoclave de acero inoxidable de 50 mL, con un recipiente de 900 mL de hidrógeno y un agitador magnético a 1400 rpm, el catalizador utilizado corresponde a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. 10 g de dibenciltolueno fueron cargados al reactor, mientras que la cantidad de catalizador se rige por la razón 0,3 % molar ($\text{Pt}/\text{H}_0\text{-DBT}$). La presión del sistema fue ajustada a 4 MPa. El autoclave fue calentado continuamente hasta alcanzar la temperatura de reacción con un calefactor eléctrico. La cantidad de hidrógeno consumida en la reacción de hidrogenación fue medida a partir del cambio de presión en el recipiente.

La figura 5.2 presenta el equipo experimental utilizado, si bien no corresponde a un esquema propio de la publicación, a grandes rasgos logra representar la configuración de equipos implementada, la cual es similar para todos los experimentos de hidrogenación y deshidrogenación.

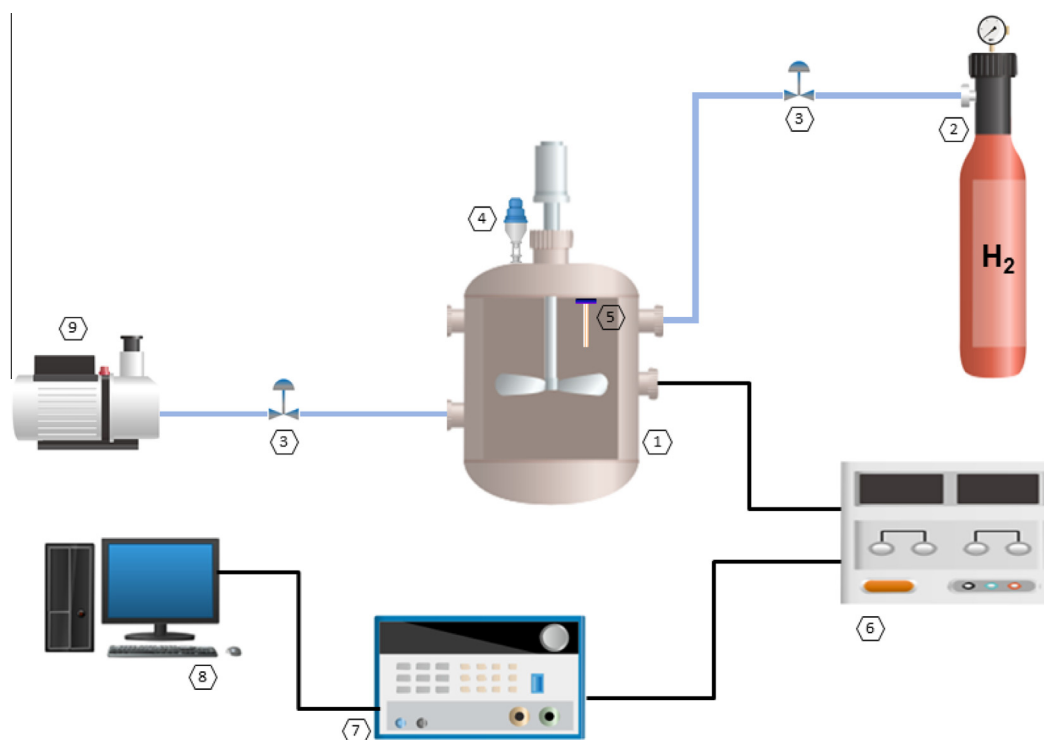


Figura 5.2: Esquema de equipo experimental implementado en reacciones de hidrogenación. 1 – reactor; 2 – fuente de hidrógeno; 3 – válvula; 4 – sensor de presión; 5 – termocupla; 6 – controlador de temperatura; 7 – cDAQ- 9178; 8 – computador; 9 – bomba de vacío. (Ali et al.) [3]

De la reacción de hidrogenación se reconoce la información necesaria para la simulación

- Tiempo de reacción: 0 a 35 min
- Tipo de reactor: batch con catalizador
- Volumen de control: 0,0096 L
- Moles iniciales de H0-DBT: 0,0367 moles
- Catalizador: 5 wt% Pt/Al₂O₃
- Masa de catalizador: 0,43 g
- Presión de operación: 39,48 atm
- Temperaturas de operación: 140, 170 y 200°C

Se dispone de los resultados experimentales de Shi y colaboradores en la figura 5.3

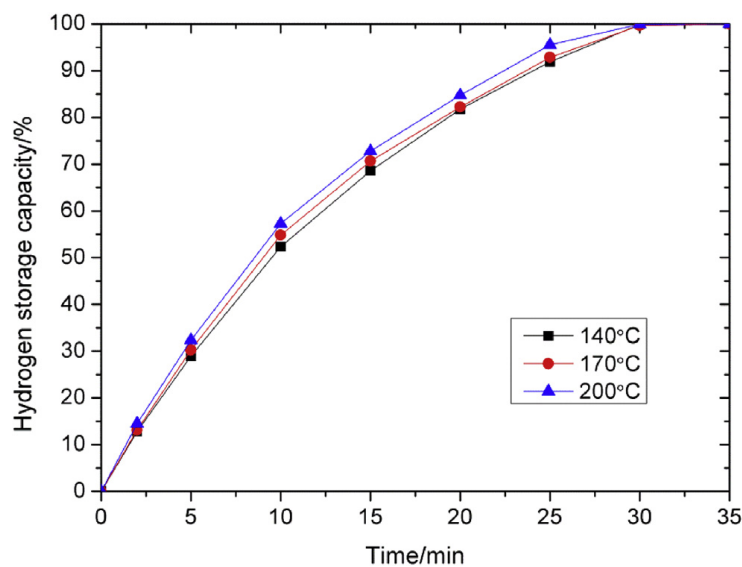


Figura 5.3: Reacciones de hidrogenación de H0-DBT con catalizador de Pt/Al₂O₃ 5 wt% a temperaturas de 140, 170 y 200°C y 40 bar de presión. Shi et al.[20]

Se debe destacar que los datos experimentales expuestos corresponden a la capacidad de hidrógeno almacenado medido en intervalos de 5 minutos, por lo que se trata de datos discretos. Los autores no proponen un modelo cinético, por lo que las líneas que unen los puntos no corresponden a una predicción, sólo es el estilo de gráfico.

Con respecto a la capacidad de hidrógeno almacenado, un 100% de hidrógeno almacenado se refiere a la máxima cantidad teórica de hidrógeno admisible en una molécula de dibenciltolueno, la que es 6,2 wt%. Esta propiedad está directamente relacionada con la cantidad de H0-DBT disponible para hidrogenar, es decir que un 100% de capacidad de hidrógeno almacenado significa que todo el H0-DBT fue convertido en H18-DBT (Conversión total o $X = 1$). Por ello en MATLAB fue utilizada la conversión para comparar con los datos experimentales.

En MATLAB es resuelta la ecuación de diseño

$$\frac{dC_{A_0}}{dt} = -r_{A_0} \cdot \frac{W}{V} \quad (5.16)$$

Con la ley cinética

$$r_{A_0} = k_D K_{A_0} K_{H_2} \left[\frac{P_{A_0} P_{H_2} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot \frac{P_{A_{18}}}{P_{H_2}^8}}{\left(K_{A_0} P_{A_0} + K'_{A_{18}} P_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right] \quad (5.17)$$

Se obtiene como resultado el vector de concentraciones de H0-DBT, luego se calcula la conversión mediante

$$X = \frac{C_{A_0, inicial} - C_{A_0}}{C_{A_0, inicial}} \quad (5.18)$$

Graficando los resultados se obtiene la figura 5.4

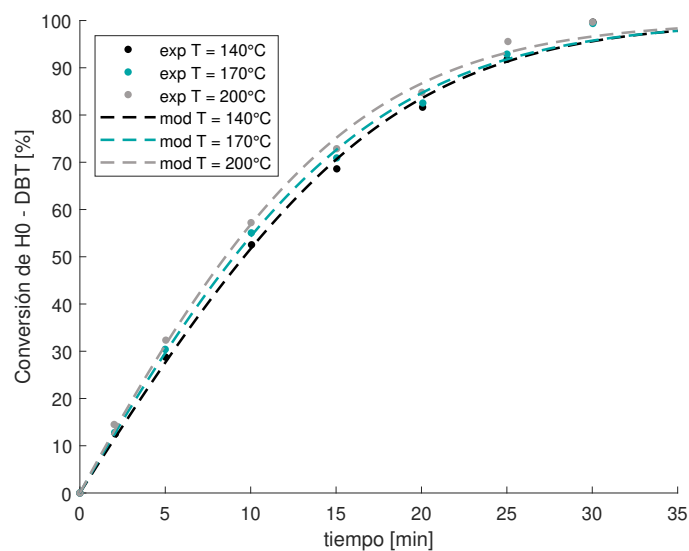


Figura 5.4: Ajuste de modelo L-H para reacciones de hidrogenación de H0-DBT desarrolladas por Shi et al.[20]

Se calculan los errores relativos porcentuales asociados a la estimación del modelo con respecto a los datos experimentales, obtenidos mediante la ecuación

$$E_{rp} = \frac{|X_{exp} - X_{teo}|}{X_{exp}} \cdot 100\% \quad (5.19)$$

Los resultados de E_{rp} para cada temperatura son presentados en la tabla 5.3.

Tabla 5.3: Errores relativos porcentuales para cada temperatura de predicción del modelo L-H con respecto a los datos experimentales de Shi et al.[20] de las reacciones de hidrogenación.

Temperatura [°C]	E_{rp} [%]
140	3,52
170	2,47
200	3,53

Tabla 5.4: Parámetros óptimos del modelo L-H encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de hidrogenación de Shi et al.[20]

T [°C]	k_D	K_{A_0}	$K_{A_{18}}$	K_{H_2}
140	0,0492	2,730	0,771	2,136
170	0,0703	2,445	0,678	0,920
200	0,0974	2,398	0,652	0,520

Se presentan los parámetros óptimos encontrados (ver tabla 5.4) según el modelo cinético de la ecuación 5.17

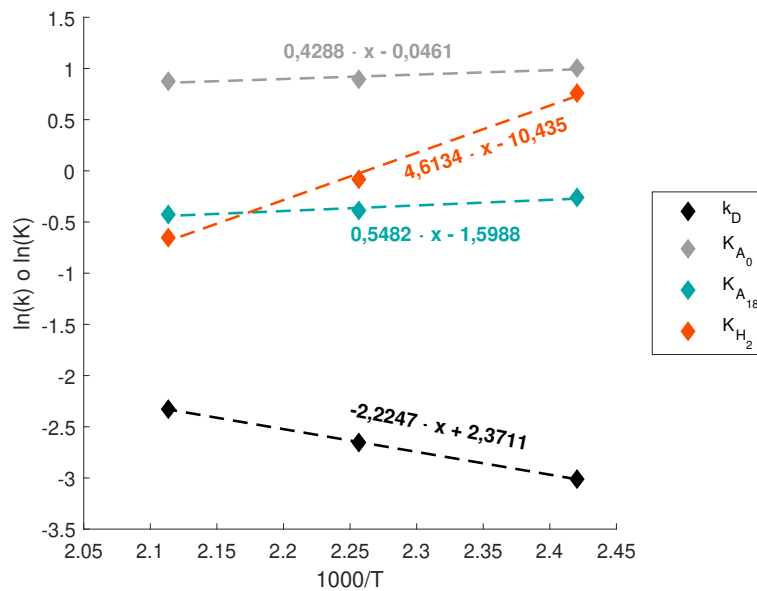
Construyendo el gráfico de Arrhenius para la constante de reacción y van't Hoff para las constantes de adsorción mediante las ecuaciones

$$\underbrace{\ln(k)}_y = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \underbrace{\frac{1000}{T}}_x \quad (5.20)$$

y

$$\underbrace{\ln(K)}_y = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \underbrace{\frac{1000}{T}}_x \quad (5.21)$$

se obtiene la figura 5.5.

**Figura 5.5:** Gráfico de Arrhenius y van't Hoff elaborado a partir de los parámetros cinéticos óptimos del modelo L-H de hidrogenación ajustado a las reacciones de hidrogenación de Shi et al.[20]

De acuerdo a las pendientes y coeficientes de posición obtenidos en el gráfico 5.5 fue estimada la energía de activación, calores de adsorción y entropías de adsorción (ver tabla 5.5).

Tabla 5.5: Energía de activación, entalpías y entropías de adsorción estimadas a partir del gráfico de Arrhenius y van't Hoff de la figura 5.5.

Parámetro	Ea [kJ/mol]	ΔH_{ads} [kJ/mol]	ΔS_{ads} [cal/mol · K]
k_D	18,5	- - -	- - -
K_{A_0}	- - -	-3,6	-0,092
$K_{A_{18}}$	- - -	-4,6	-3,17
K_{H_2}	- - -	-38,4	-20,7

Del punto de vista operacional es conveniente hidrogenar a 40 bar, ya que se hidrogena completamente el H18-DBT en cortos períodos de operación. Además, la conversión alcanzada para cada temperatura a lo largo del tiempo es prácticamente igual, por lo que existe margen para ahorrar energía al requerir menor temperatura para alcanzar una hidrogenación total.

Por otro lado, del punto de vista cinético es desfavorable que no exista diferencia notoria entre los resultados de conversión a distintas temperaturas de operación, ya que no se observa de buena manera su influencia.

El valor de energía de activación estimado es bajo, debido a la ínfima diferencia entre las conversiones para cada temperatura. Esta magnitud de la energía de activación, según literatura [32], sugiere que la hidrogenación a estas condiciones de reacción está condicionada por limitaciones difusionales.

5.4.2. “Investigation of hydrogen of Dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier” (Ali et al.) [3]

A diferencia de la publicación anterior, en “Investigation of hydrogenation of Dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier” la presión de operación utilizada es mucho menor (0,8 MPa), lo que implicó que las conversiones alcanzadas fueran más bajas. El modelo efectivamente describe esta dependencia con respecto a la presión del sistema, ya que a mayor presión más irreversible se vuelve la reacción.

Los investigadores llevaron a cabo hidrogenaciones con catalizadores de 5 wt% Ru/Al₂O₃, 5 wt% Pd/Al₂O₃, y Ni-Raney a temperaturas de 150 y 200°C y a una presión de 0,8 MPa, concluyendo que el catalizador que permitió alcanzar una mayor capacidad de almacenamiento es Ni-Raney, con 1,33 wt% de hidrógeno a 150°C y 1,048 wt% para 200°C, resultados que son bastante lejanos a la capacidad máxima teórica de 6,2% wt. Estos experimentos no fueron considerados para la validación del modelo, ya que al solo disponer de 2 temperaturas distintas el análisis mediante Arrhenius y van't Hoff no sería suficientemente robusto.

Posterior a ello, realizaron experimentos de hidrogenación de 10 g de H0-DBT utilizando 1 g de catalizador Ni-Raney en un reactor batch agitado con el fin de encontrar la temperatura óptima de operación en un rango de 150 a 200°C. La presión de operación fue 0,8 MPa y la velocidad de agitación fue constante a 800 rpm.

Se reconoce la información necesaria para la simulación

- Tiempo de reacción: 0 a 18 horas
- Tipo de reactor: batch con catalizador
- Volumen de control: 0,0096 L
- Moles iniciales de H0-DBT: 0,0367 moles
- Catalizador: Ni-Raney
- Masa de catalizador: 1 g
- Presión de operación: 7,89 atm
- Temperaturas de operación: 150, 170, 190 y 200°C

Se dispone de los resultados experimentales de los investigadores en la figura 5.6.

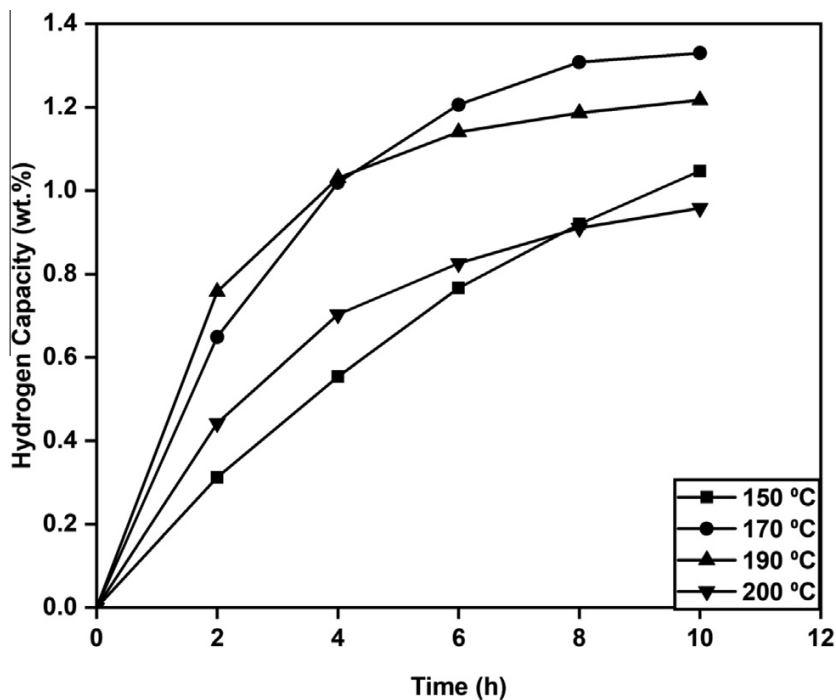


Figura 5.6: Reacciones de hidrogenación de H0-DBT con catalizador Ni-Raney en un rango de temperaturas de 150 a 200°C y 8 bar de presión. Ali et al.[3]

La pérdida de presión en el recipiente de almacenamiento de hidrógeno fue estimada mediante gases ideales y el porcentaje wt% de hidrógeno alcanzado por el líquido orgánico fue calculado mediante la ecuación 5.22.

$$\text{wt \%} = \frac{\text{masa de gas absorbido}}{\text{masa de LOHC} + \text{masa de gas absorbido}} \quad (5.22)$$

Considerando que alcanzar el almacenamiento teórico de 6,2 wt% de hidrógeno significa convertir todo el H0-DBT en H18-DBT (Conversión $X = 1$) se presentan los resultados de la simulación en la figura 5.7, incorporando el modelo cinético L-H a la ecuación de diseño de reactor batch.

Se presentan los errores relativos porcentuales por temperatura en la tabla 5.6.

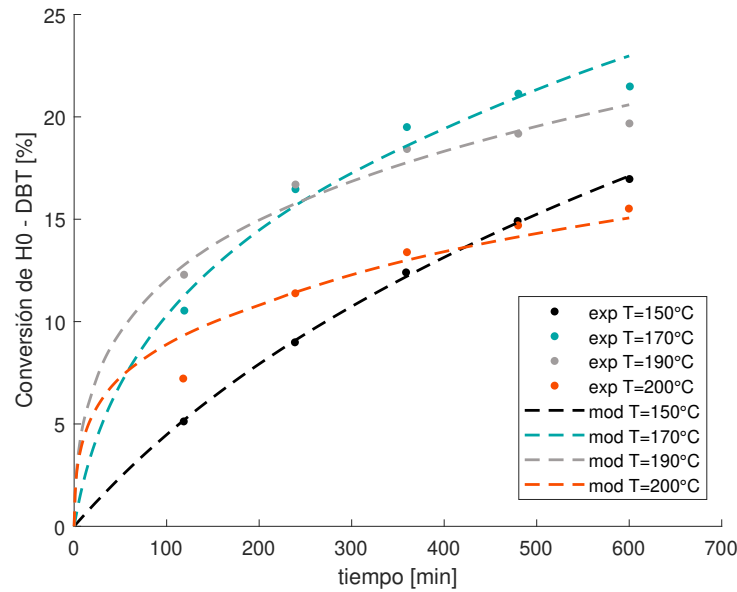


Figura 5.7: Ajuste de modelo L-H para reacciones de hidrogenación de H0-DBT desarrolladas por Ali et al.[3]

Tabla 5.6: Errores relativos porcentuales para cada temperatura de predicción del modelo L-H con respecto a los datos experimentales de Ali et al. [3] de las reacciones de hidrogenación.

Temperatura [°C]	E_{rp} [%]
150	1,10
170	4,85
190	3,69
200	7,91

En la tabla 5.7 se presentan los valores óptimos encontrados para las constantes de reacción y las constantes de adsorción.

Tabla 5.7: Parámetros óptimos del modelo L-H encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de hidrogenación de Ali et al.[3]

T [°C]	k_D	K_{A_0}	$K_{A_{18}}$	K_{H_2}
150	0,000409	5,952	0,0435	8,566
170	0,00154	3,920	0,0243	6,671
190	0,0102	1,591	0,0126	3,781
200	0,0206	1,107	0,00894	1,714

De las ecuaciones de Arrhenius y van't Hoff en su forma linealizada se obtiene la figura 5.8.

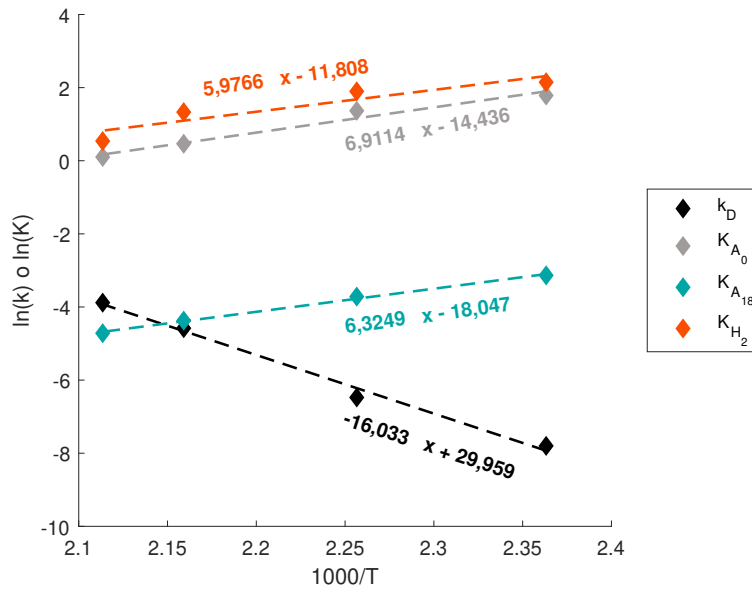


Figura 5.8: Gráfico de Arrhenius y van't Hoff elaborado a partir de los parámetros cinéticos óptimos del modelo L-H de hidrogenación ajustado a las reacciones de hidrogenación de Ali et al.[3]

De los valores de coeficiente de posición y pendiente de los interpolantes lineales se calculan y presentan la energía de activación, calores de adsorción y entropías de adsorción de cada compuesto, presentados en la tabla 5.8.

Tabla 5.8: Energía de activación, entalpías y entropías de adsorción estimadas a partir del gráfico de Arrhenius y van't Hoff de la figura 5.8.

Parámetro	Ea [kJ/mol]	ΔH_{ads} [kJ/mol]	ΔS_{ads} [cal/mol · K]
k_D	133,3	---	---
K_{A_0}	---	-57,5	-28,67
$K_{A_{18}}$	---	-52,6	-35,84
K_{H_2}	---	-49,7	-23,45

El único ajuste que escapa a un E_{rp} mayor a 5 % es el de temperatura a 200°C, debido a limitaciones matemáticas del método de optimización. Como existe una mayor concentración de datos en que la conversión no aumenta considerablemente (200 min en adelante), la predicción del modelo prefiere ajustarse a dichos datos, ya que la función objetivo no tiene ponderaciones asociadas a los puntos experimentales.

5.4.3. “Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor” (Jorschick et al.) [19]

“Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor” al igual que Shi et al. buscaron contribuir utilizando el mismo reactor para hidrogenación y deshidrogenación, facilitando la logística y operación del almacenamiento de hidrógeno. Desafortunadamente, sólo gráficos de hidrogenación fueron presentados a diferentes temperaturas de operación. Se presentaron además resultados de ciclos de hidrogenación y deshidrogenación, pero a temperaturas

constantes de 291°C, por lo que esta información no puede ser utilizada para verificar la consistencia física del modelo.

Jorschick y colaboradores realizaron hidrogenaciones de H0-DBT en un reactor batch de 500 mL de acero inoxidable con autoclave, con un catalizador de 0,3 wt% Pt/Al₂O₃. Fueron cargados 300 g de H0-DBT y se operó a una presión de 30 bar, la velocidad de agitación utilizada fue 1400 rpm asistida por un agitador magnético. La razón molar entre líquido orgánico y catalizador fue 0,015 mol%.

Fue reconocida la información necesaria para la simulación

- Tiempo de reacción: 0 a 180 min
- Tipo de reactor: batch con catalizador
- Volumen de control: 0,288 L
- Moles iniciales de H0-DBT: 1,103 moles
- Catalizador: 0,3 wt% Pt/Al₂O₃
- Masa de catalizador: 10,76 g
- Presión de operación: 29,61 atm
- Temperaturas de operación: 216, 231, 251, 271, 291 y 311°C

Se dispone de los resultados experimentales de Ali y colaboradores en la figura 5.9

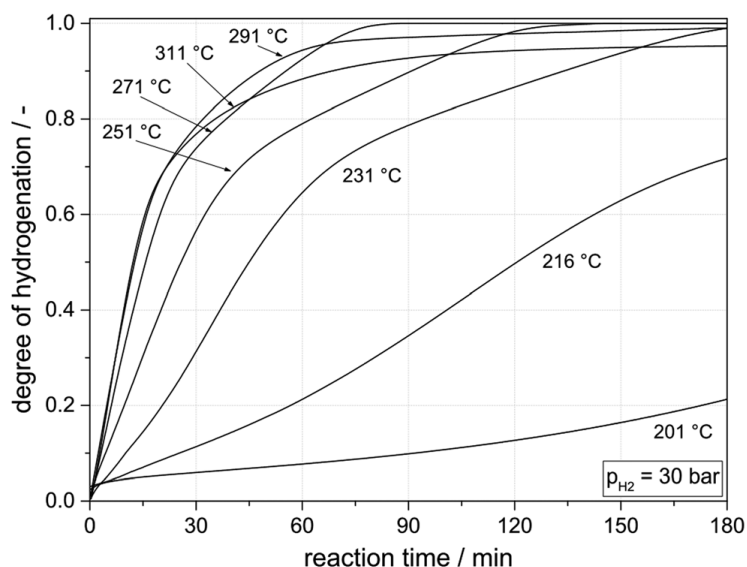


Figura 5.9: Reacciones de hidrogenación de H0-DBT con catalizador Pt/Al₂O₃ 0,3 wt% en un rango de temperaturas de 201 a 311°C y 30 bar de presión. Jorschick et al.[19]

El grado de hidrogenación se refiere al nivel de hidrogenación del gráfico líquido orgánico, concepto que está directamente relacionado con la conversión de H0-DBT. Un grado de hidrogenación de 1 se refiere a una conversión total del líquido orgánico. Esta propiedad es estimada por la siguiente ecuación:

$$\text{DoH} (t) = \text{DoH} (t_0) + \frac{\int_{t_0}^t \dot{n}_{\text{H}_2, \text{reaccionado}} (t) dt}{n_{\text{H}_2, \text{max}}} \quad (5.23)$$

donde:

- DoH: grado de hidrogenación [%]
- t: tiempo de reacción [min]
- t_0 : tiempo de reacción inicial [min]
- $\dot{n}_{H_2, \text{reaccionado}}$: flujo molar de hidrógeno reaccionado [mol/min]
- $n_{H_2, \text{max}}$: moles de H_2 máximos teóricos admisibles [mol]

El flujo de hidrógeno consumido en el proceso de hidrogenación es determinado por instrumentos de medición de flujo.

Se destaca que el registro de datos experimentales es de forma continua, para efectos de la simulación se extrajo información mediante grabit cada 15 minutos de operación, y en base a ellos se llevó a cabo la obtención de parámetros del modelo por mínimos cuadrados. Los datos de 201°C no fueron considerados para la optimización de parámetros.

Se presenta el gráfico del modelo ajustándose a los datos experimentales de las temperaturas seleccionadas en la figura 5.10

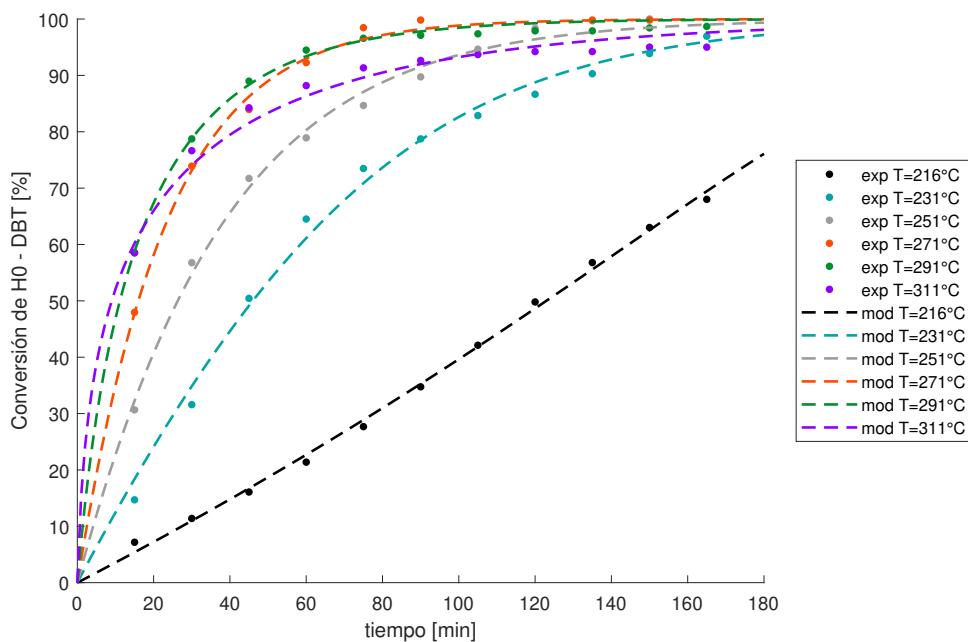


Figura 5.10: Ajuste de modelo L-H para reacciones de hidrogenación de H0-DBT desarrolladas por Jorschick et al.[19]

Los errores relativos porcentuales por temperatura son presentados en la tabla 5.9.

En la tabla 5.10 se presentan los valores óptimos de los parámetros cinéticos del modelo para cada temperatura.

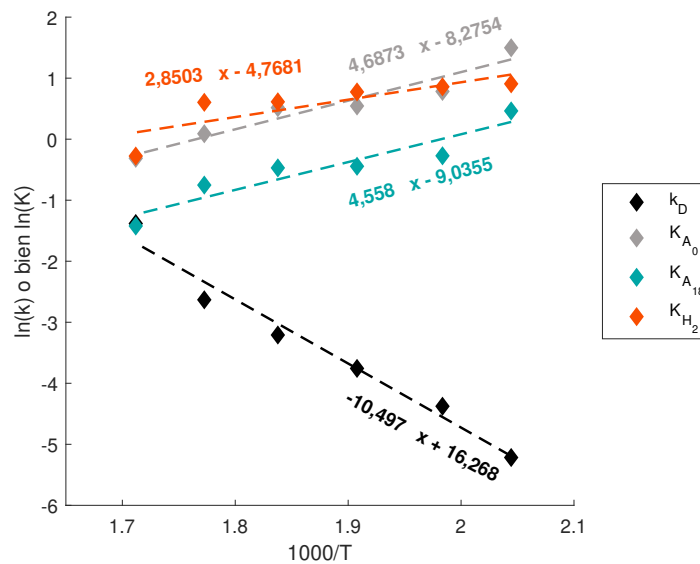
De los valores óptimos de los parámetros cinéticos del modelo L-H se construyen los gráficos de Arrhenius y van't Hoff, dando origen a la figura 5.11.

Tabla 5.9: Errores relativos porcentuales para cada temperatura de predicción del modelo L-H con respecto a los datos experimentales de Jorschick et al. [19]

Temperatura [°C]	E_{rp} [%]
216	4,77
231	4,97
251	2,21
271	0,93
291	0,95
311	2,00

Tabla 5.10: Parámetros óptimos del modelo L-H encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de hidrogenación de Jorschick et al.[19]

T [°C]	k_D	K_{A_0}	$K_{A_{18}}$	K_{H_2}
216	0,00543	4,471	1,588	2,477
231	0,0126	2,188	0,762	2,360
251	0,0234	1,723	0,641	2,168
271	0,0404	1,676	0,625	1,844
291	0,0719	1,093	0,471	1,829
311	0,251	0,731	0,241	0,759

**Figura 5.11:** Gráfico de Arrhenius y van't Hoff elaborado a partir de los parámetros cinéticos óptimos del modelo L-H de hidrogenación ajustado a las reacciones de hidrogenación de Jorschick et al.[19]

Se presentan los resultados de energía de activación, entalpías de adsorción y entropías de adsorción por cada especie determinados a partir del modelo cinético (ver tabla 5.11)

Tabla 5.11: Energía de activación, entalpías y entropías de adsorción estimadas a partir del gráfico de Arrhenius y van't Hoff de la figura 5.11.

Parámetro	E_a [kJ/mol]	ΔH_{ads} [kJ/mol]	ΔS_{ads} [cal/mol · K]
k_D	87,3	- - -	- - -
K_{A_0}	- - -	-38,97	-16,43
$K_{A_{18}}$	- - -	-37,90	-17,94
K_{H_2}	- - -	-23,70	-9,47

Para el ajuste solo fue considerado desde 216 a 311°C, se omitió 201°C ya que no fue posible obtener parámetros cinéticos físicamente consistentes con los obtenidos para las demás temperaturas, este rango de validez podría ser una primera limitación del modelo derivado.

5.5. Discusión respecto de modelo de hidrogenación

De los resultados obtenidos se demuestra que el error relativo porcentual de la predicción del modelo respecto de los resultados experimentales es en todos los casos menor a 5%, a excepción de la publicación de Ali et al [3] que presentó un error cercano a 8% para la temperatura de 200°C. Lo descrito comprueba que en términos matemáticos el modelo es satisfactorio.

En términos de consistencia es importante validar los criterios expuestos por Vannice [32]. Para todos los casos la energía de activación es positiva y los calores de adsorción son negativos, comprobando los primeros dos criterios. En cuanto a la entropía de adsorción en estado gas a presión atmosférica, los valores de H0-DBT y H18-DBT son desconocidos, por lo que el valor de hidrógeno es el determinante para aprobar el criterio. Según Vannice [32] $S_g^0 = 36$ cal/mol · K para el hidrógeno, para las tres publicaciones revisadas $-\Delta S_{ads}$ de hidrógeno es menor que 36 cal/mol · K, aprobando el último criterio.

Por lo anterior es posible afirmar que el modelo es satisfactorio matemáticamente y es físicamente consistente.

Además, comparando las constantes de velocidad de la reacción de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Ni-Raney, se observa que para el rango de temperaturas seleccionado (140 a 200°C) el catalizador de Pt/Al₂O₃ 5 wt% [20] presenta órdenes de magnitud mayores en su constante cinética con respecto al de Ni-Raney [3]. Este comportamiento es el esperado, ya que Pt corresponde a un metal noble y suelen alcanzar mejores resultados en catálisis, el Ni es un metal menos noble. Es valioso que el modelo sea capaz de reflejar este hecho mediante el valor de las constantes cinéticas.

5.6. Publicaciones de deshidrogenación

5.6.1. “Purity of hydrogen released from the Liquid Organic Hydrogen Carrier compound perhydro dibenzyltoluene by catalytic dehydrogenation” (Bulgarin et al.) [25]

La contribución buscada en “Purity of hydrogen released from the Liquid Organic Hydrogen Carrier compound perhydro dibenzyltoluene by catalytic dehydrogenation” desarrollada por Bulgarin y colaboradores consistió en un análisis detallado de la pureza de la corriente de hidrógeno que es liberada en la deshidrogenación del perhidro-dibenciltolueno.

Se demostró que en el efluente de los reactores de deshidrogenación existen trazas de monóxido de carbono, las que tienen su origen en el contenido de agua presente en el H18-DBT. Con un adecuado pretratamiento de secado y purificación se alcanzó una pureza de 99,999% de hidrógeno con niveles de CO por debajo de 0,2 ppmv en la descarga del reactor.

Para el experimento fue utilizado un reactor de lecho empacado con catalizador 0,3 wt% Pt/Al₂O₃ a temperaturas de 287 a 297°C, las presiones de operación son atmosférica y 2,5 bar.

Fue reconocida la información para llevar a cabo la simulación

- Tiempo de residencia modificado: 0 a 20 g_{cat} · min/mL_{H18-DBT}
- Tipo de reactor: reactor de lecho empacado
- Concentración molar inicial: 3,14 mol/L
- Catalizador: 0,3 wt% Pt/Al₂O₃
- Masa de catalizador: 4,9 g
- Presión de operación: 1 bar y 2,5 bar
- Temperaturas de operación: 287, 292 y 297°C

El gráfico que presentaron los autores corresponde a la figura 5.14.

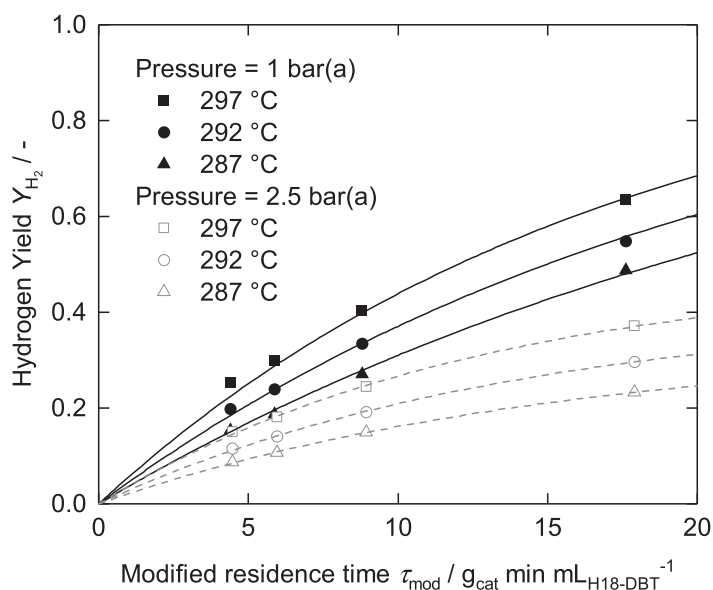


Figura 5.12: Reacciones de deshidrogenación de H18-DBT con catalizador Pt/Al₂O₃ 0,3 wt% en un rango de temperaturas de 287 a 297°C y presiones de 1 y 2,5 bar. Bulgarin et al.[25]

De la publicación se entiende que lo definido como “hydrogen yield” es equivalente a la conversión del proceso, pues se explica que un rendimiento de hidrógeno igual a 1 corresponde

a una conversión completa de H0-DBT a H18-DBT.

Además de presentar los resultados experimentales, los autores proponen un modelo cinético de ley de potencia asumiendo orden 1 de reacción, dado por la forma:

$$r_{A_{18}} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{app}}{RT}\right) \cdot C_{A_{18}} \quad (5.24)$$

donde

- $C_{A_{18}}$: concentración de A_{18} [mol/L]
- k_0 : factor pre exponencial [L/(g_{cat} · min)]
- E_{app} : energía de activación aparente [kJ/mol]
- R : constante de los gases [J/(mol · K)]
- T : temperatura de operación [K]

Las líneas que unen a los datos experimentales de la figura 5.14 corresponden a la predicción del modelo de ley de potencia. En la publicación se concluye que la ley cinética propuesta describe el comportamiento de forma satisfactoria al menos para un 70 % de conversión, asumiendo una reacción de primer orden. Se obtuvo una energía de activación aparente de 117 kJ/mol para presión atmosférica y de 149 kJ/mol para 2,5 bar. Los factores pre exponenciales obtenidos fueron $k_0 = 6,49 \cdot 10^8$ mL/g_{cat} · min y $k_0 = 2,66 \cdot 10^{11}$ mL/g_{cat} · min, para presión atmosférica y 2,5 bar respectivamente.

A modo de comparar el trabajo efectuado por los investigadores, se procedió a ajustar el modelo de ley de potencia con el procedimiento de resolución descrito en la metodología, fueron estimados directamente el factor pre exponencial y la energía de activación mediante mínimos cuadrados para cada presión. Los resultados se presentan en la tabla 5.12

Tabla 5.12: Parámetros óptimos del modelo de ley de potencia encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de hidrogenación de Jorschick et al.[19]

P [bar]	k_0 [mL _{H18-DBT} /g _{cat} · min]	E_{app} [kJ/mol]
1	$1,49 \cdot 10^{10}$	124
2,5	$4,54 \cdot 10^{12}$	155

Se observa que los parámetros estimados son cercanos para cada presión, siendo de un orden de magnitud similar a los resultados obtenidos por Bulgarin y colaboradores. De acuerdo al error relativo porcentual, entre las energías de activación calculadas y las informadas por Bulgarin et al el error asociado está alrededor de 5% y para los factores pre exponenciales existe una desviación más significativa, superando en 2 órdenes de magnitud para 1 bar y 1 orden de magnitud para 2,5 bar, estas estrechas diferencias se asocian a: i) la extracción de datos mediante grabit; ii) el método numérico de resolución de EDO utilizado; iii) el método de optimización empleado; iv) haber considerado un reactor ideal para la resolución, se desconocen las suposiciones consideradas por Bulgarin y colaboradores, tampoco presentan la ecuación de diseño o sistema de EDO's utilizados para resolver su reactor.

El haber obtenido resultados similares a los reportados por la publicación sustenta al trabajo realizado en toda la memoria, da cuenta de una correcta interpretación de las condiciones

experimentales, una acertada ejecución del programa de optimización y un modelo del reactor bien descrito. Además se comprueba que la extracción de datos de grabit funciona de forma satisfactoria.

Se presenta el gráfico de los datos experimentales junto al ajuste de modelo de ley de potencia en la figura 5.13.

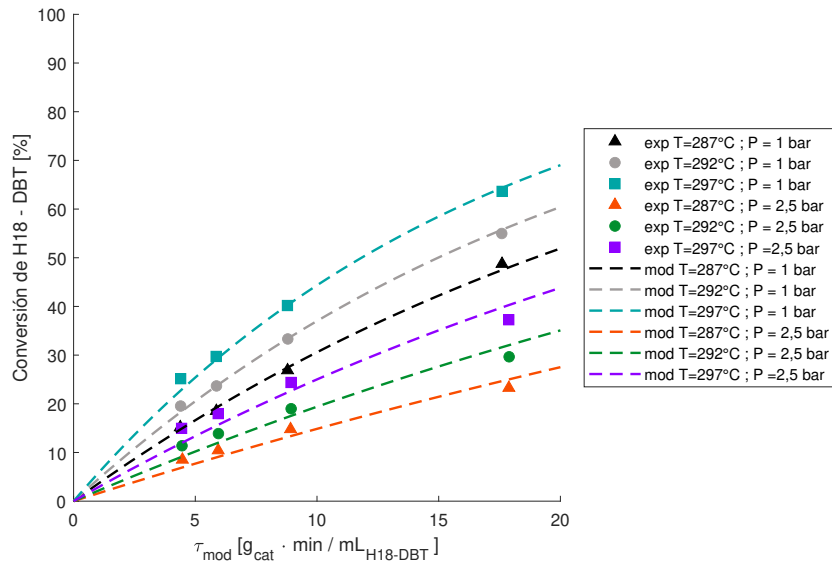


Figura 5.13: Ajuste de modelo de ley de potencia para reacciones de deshidrogenación de H18-DBT desarrolladas por Bulgarin et al. [25]

En la tabla 5.13 son presentados los errores asociados a cada temperatura de acuerdo a lo estimado por la ley de potencia

Tabla 5.13: Errores relativos porcentuales para cada temperatura y presión de predicción del modelo ley de potencia con respecto a los datos experimentales de Bulgarin et al. [25]

P [bar]	T [K]	E _{rp} [%]
1	287	2,94
	292	2,18
	297	3,17
2,5	287	12,04
	292	12,08
	297	11,77

Si bien el modelo ley de potencia logra describir de forma satisfactoria el comportamiento del proceso de deshidrogenación del punto de vista matemático, carece de sentido físico y omite contribuciones importantes de ciertas condiciones de reacción. Es evidente que la presión del sistema influye en la cinética, lo cual no está incluido en el modelo de ley de potencia, y más inconsistente aún es que los parámetros cinéticos dependan de la presión. Del mismo modo la reacción inversa tampoco es considerada, siendo que hidrogenación y deshidrogenación

compiten entre sí por la presión de operación y por la termodinámica de la reacción. Como último punto, al tratarse de una reacción catalítica deberían considerarse los sitios activos que ocupan las especies químicas más abundantes en superficie.

Por lo anterior, se propuso el modelo Langmuir-Hinshelwood.

$$r_{A_{18}} = \frac{k_D K_{A_{18}} \left[P_{A_{18}} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) P_{A_0} P_{H_2}^9 \right]}{\left(K'_{A_0} P_{A_0} + K_{A_{18}} P_{A_{18}} + K'_{H_2}{}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \quad (5.25)$$

Se realizaron simulaciones modificando la ley cinética, variando las especies más abundantes en superficie mediante la suposición MARI. En distintas simulaciones se conservó: i) sólo A_0 y A_{18} ; ii) sólo A_0 y H_2 ; iii) sólo A_{18} y H_2 ; iv) sólo H_2 . Sorpresivamente la única combinación de variables que permite obtener parámetros físicamente consistentes es cuando se conservan A_0 , A_{18} y H_2 al mismo tiempo, de lo contrario algunas constantes de adsorción resultan ser positivas a mayor temperatura de reacción, contradiciendo la naturaleza exotérmica de la adsorción.

En MATLAB fue resuelta la ecuación de diseño incorporando el modelo

$$\frac{dC_{A_{18}}}{dW} = -r_{A_{18}} \cdot \frac{1}{q} \quad (5.26)$$

Graficando los resultados se obtiene

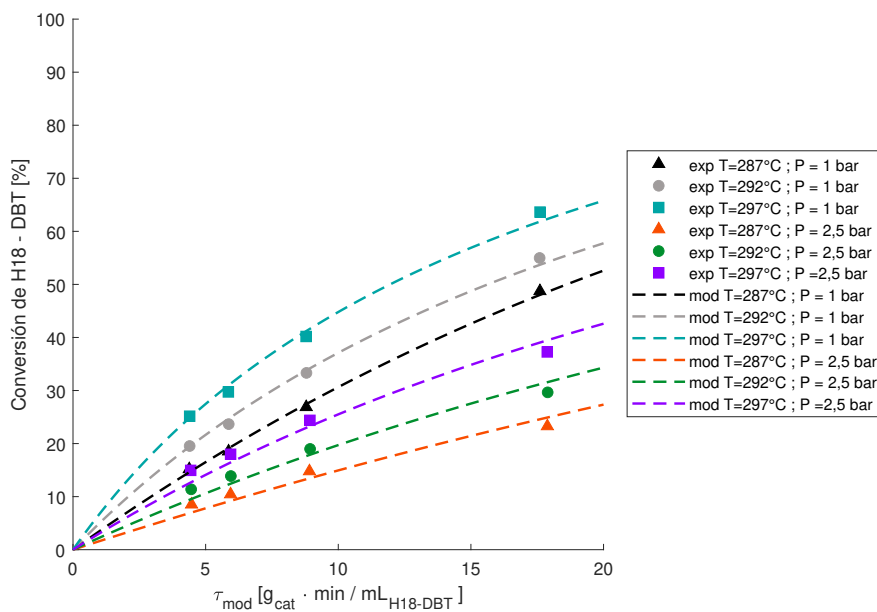


Figura 5.14: Ajuste de modelo L-H para reacciones de deshidrogenación de H18-DBT desarrolladas por Bulgarin et al.[25]

Se calculan los errores relativos porcentuales para el ajuste de cada temperatura y presión, presentados en la tabla 5.14. Los errores relativos porcentuales son ligeramente reducidos al utilizar el modelo L-H, al compararlos con el modelo de ley de potencia.

Tabla 5.14: Errores relativos porcentuales para cada temperatura y presión de predicción del modelo L-H con respecto a los datos experimentales de Bulgarin et al. [25]

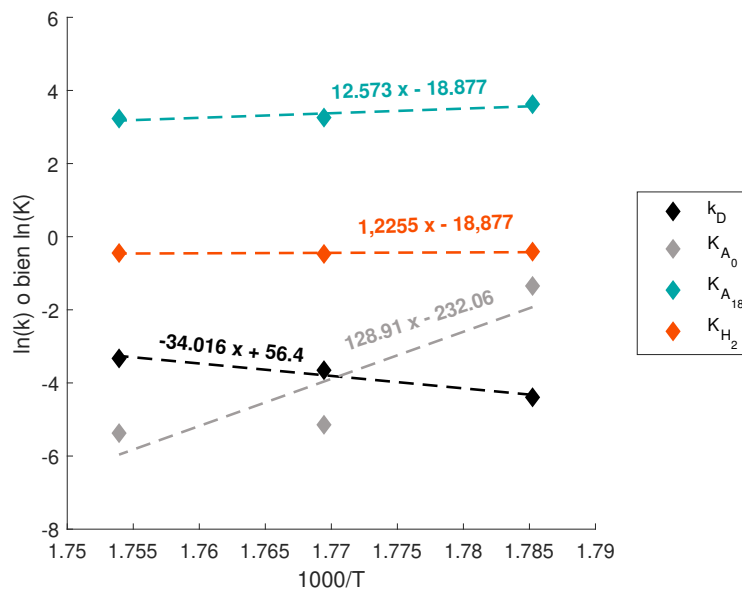
P [bar]	T [K]	E_{rp} [%]
1	287	2,72
	292	2,27
	297	2,82
2,5	287	11,80
	292	10,07
	297	8,90

En la tabla 5.15 se presentan los resultados de los parámetros cinéticos óptimos del modelo para cada temperatura.

Tabla 5.15: Parámetros óptimos del modelo L-H encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de deshidrogenación de Bulgarin et al. [25]

T [°C]	k_D	K_{A_0}	$K_{A_{18}}$	K_{H_2}
287	0,0124	0,259	37,4	0,664
292	0,0259	0,0058	25,9	0,623
297	0,0358	0,0046	25,3	0,639

A partir de los resultados para las constantes de reacción y de adsorción se obtuvieron los gráficos de Arrhenius y van't Hoff para los experimentos, presentado en la figura 5.15.

**Figura 5.15:** Gráfico de Arrhenius y van't Hoff elaborado a partir de los parámetros cinéticos óptimos del modelo L-H de hidrogenación ajustado a las reacciones de hidrogenación de Bulgarin et al. [25]

Son presentados los resultados de energía de activación, entalpías de adsorción y entropías de adsorción para cada especie a partir del modelo L-H planteado (ver tabla 5.16).

Tabla 5.16: Energía de activación, entalpías y entropías de adsorción estimadas a partir del gráfico de Arrhenius y van't Hoff de la figura 5.15.

Parámetro	Ea [kJ/mol]	ΔH_{ads} [kJ/mol]	ΔS_{ads} [cal/mol · K]
k_D	282,8	- - -	- - -
K_{A_0}	- - -	-1071,8	-460,8
$K_{A_{18}}$	- - -	-104,5	-37,5
K_{H_2}	- - -	-10,2	-5,2

5.6.2. “Evaluation of catalyst activity for release of hydrogen from liquid organic hydrogen carriers” (Modisha et al.) [26]

El estudio se enfocó en estudiar el efecto de distintos parámetros en la producción de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica de H18-DBT en un reactor batch, tales como variación de temperatura, porcentaje de metal en el catalizador y tipo de catalizador. Adicionalmente se demostró que para las condiciones de operación una mayor temperatura favorece la deshidrogenación de H18-DBT, que es cuantificada por el grado de deshidrogenación (Degree of dehydrogenation – DoD)

$$\text{DoD} = \frac{V_{H_2, \text{liberado}}}{V_{H_2, \text{max}}} \cdot 100\% \quad (5.27)$$

donde:

- DoD: grado de deshidrogenación
- $V_{H_2, \text{liberado}}$: volumen de H_2 liberado
- $V_{H_2, \text{max}}$: volumen de H_2 máximo teórico admisible en el líquido orgánico

sin embargo, mientras más alta sea la temperatura de reacción existe mayor formación de productos no deseados (menor pureza en la corriente de H_2), en la publicación no explicitan a qué tipo de especies se refieren, pero en la memoria se teoriza de los posibles compuestos corresponden a CO_2 , como se indicó en el marco teórico.

Otra contribución relevante fue comparar el grado de deshidrogenación alcanzado en distintos catalizadores, se trabajó con Pd/ Al_2O_3 , Pt/ Al_2O_3 y una aleación de ellos Pt-Pd/ Al_2O_3 , obteniendo como resultado 11, 82 y 6%, respectivamente. Dejando en evidencia que el Pt es ampliamente superior en cuanto a liberación de hidrógeno.

En los experimentos de interés para la simulación se utilizó un reactor batch con catalizador con 5 g de Pt/ Al_2O_3 1 wt%. El reactor fue cargado con 20 mL de H18-DBT. El rango de temperaturas varió de 290 a 320°C, mientras que la presión de operación fue atmosférica. El tiempo de reacción fue de 100 minutos.

Se presentan los resultados obtenidos por Modisha et al. [26] en la figura 5.16.

Fue reconocida la información para simular

- Tiempo de reacción: 0 a 100 minutos
- Tipo de reactor: batch con catalizador

- Volumen de control: 0,02 litros
- Moles iniciales: 0,0628 moles
- Catalizador: 1 wt % Pt/Al₂O₃
- Masa de catalizador: 5 gramos
- Presión de operación: 1 atm
- Temperaturas de operación: 290, 300, 310 y 320°C

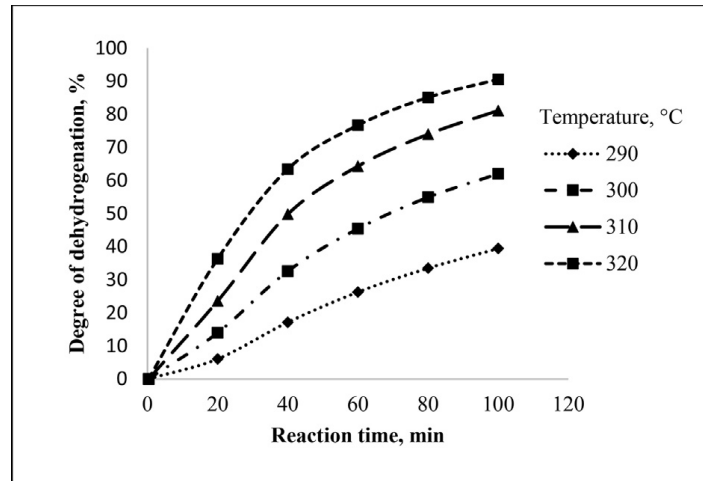


Figura 5.16: Reacciones de deshidrogenación de H18-DBT con catalizador Pt/Al₂O₃ 1 wt % en un rango de temperaturas de 290 a 320°C y presión atmosférica. Modisha et al.[26]

Las líneas que unen los puntos en la figura 5.16 corresponden sólo a un estilo de gráfico y no a la predicción de un modelo cinético.

Modisha y colaboradores, al igual que Bulgarin et al proponen un modelo de ley de potencia en el que asumen orden 1 de reacción. El modelo es descrito por la ecuación,

$$r_{A_{18}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{app}}{RT}\right) \cdot C_{A_{18}} \quad (5.28)$$

Fueron estimados los parámetros cinéticos óptimos del modelo mediante minimización de error al cuadrado, dichos parámetros corresponden a factor pre exponencial y energía de activación aparente. La energía de activación aparente para el catalizador de Pt/Al₂O₃ es 205,84 kJ/mol. Desafortunadamente, el valor del factor pre-exponencial no es informado.

Los resultados de los parámetros tras la simulación para el modelo de ley de potencia son $k_0 = 4,93 \cdot 10^{10}$ y $E_{app} = 1,66 \cdot 10^5$ J/mol, existiendo un 20% de error relativo porcentual entre la E_{app} estimada y la obtenida por Modisha y colaboradores. Las razones se asocian a las discutidas en la publicación de Bulgarin et al.

Resolviendo el reactor batch dado por la ecuación de diseño

$$\frac{dC_{A_{18}}}{dt} = -r_{A_{18}} \cdot \frac{W}{V} \quad (5.29)$$

Se obtiene el gráfico dado por la figura 5.17

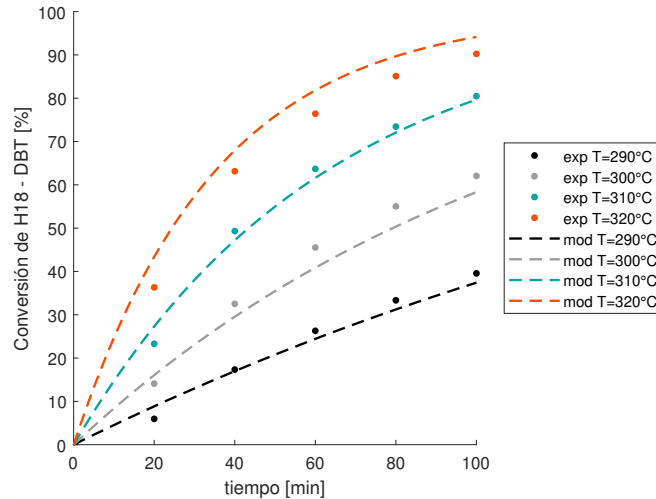


Figura 5.17: Ajuste de modelo de ley de potencia para reacciones de deshidrogenación de H18–DBT desarrolladas por Modisha et al.[26]

Se presentan los errores relativos porcentuales para cada temperatura en la tabla 5.17.

Tabla 5.17: Errores relativos porcentuales para cada temperatura de predicción del modelo ley de potencia con respecto a los datos experimentales de Modisha et al. [26]

Temperatura [°C]	E_{rp} [%]
290	13,9
300	9,57
310	5,53
320	8,76

Se presenta el ajuste del modelo L-H para deshidrogenación propuesto en la figura 5.18.

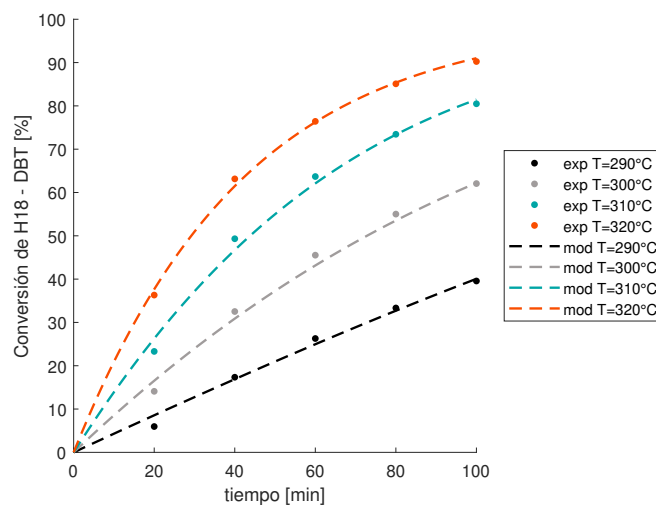


Figura 5.18: Ajuste de modelo L-H para reacciones de deshidrogenación de H18–DBT desarrolladas por Modisha et al.[26]

Obteniendo errores relativos porcentuales ligeramente menores con respecto al modelo de ley de potencia, presentados en la tabla 5.18.

Tabla 5.18: Errores relativos porcentuales para cada temperatura de predicción del modelo L-H con respecto a los datos experimentales de Modisha et al. [26]

Temperatura [°C]	E_{rp} [%]
290	10,87
300	6,11
310	4,36
320	1,55

En la tabla 5.19 se presentan los parámetros cinéticos óptimos para cada temperatura.

Tabla 5.19: Parámetros óptimos del modelo L-H encontrados por mínimos cuadrados para las reacciones de deshidrogenación de Modisha et al.[26]

T [°C]	k_D	K_{A_0}	$K_{A_{18}}$	K_{H_2}
290	0,0012	2,4913	0,6866	5,5078
300	0,0022	2,2538	0,5345	3,2025
310	0,0041	2,2570	0,5350	2,2722
320	0,0074	2,076	0,4996	1,4155

Se construyen gráficos de Arrhenius y van't Hoff (ver figura 5.19) de acuerdo a los resultados obtenidos.

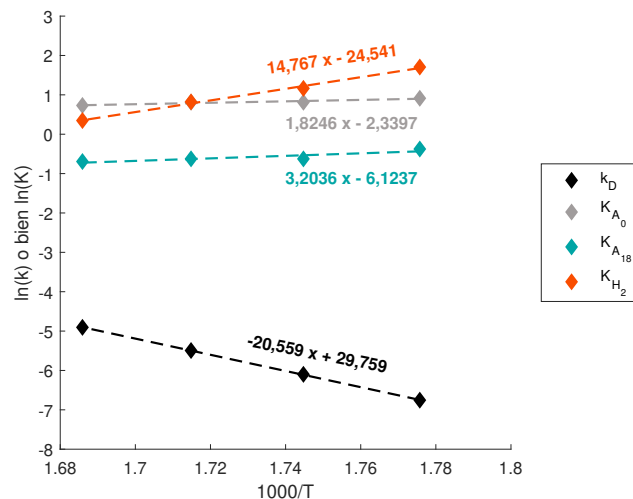


Figura 5.19: Gráfico de Arrhenius y van't Hoff elaborado a partir de los parámetros cinéticos óptimos del modelo L-H de hidrogenación ajustado a las reacciones de hidrogenación de Modisha et al.[26]

Los resultados de energía de activación, calores y entropías de adsorción para cada especie a partir del modelo L-H obtenido son presentados en la tabla 5.20.

Tabla 5.20: Energía de activación, entalpías y entropías de adsorción estimadas a partir del gráfico de Arrhenius y van't Hoff de la figura 5.19.

Parámetro	Ea [kJ/mol]	ΔH_{ads} [kJ/mol]	ΔS_{ads} [cal/mol · K]
k_D	170,9	- - -	- - -
K_{A_0}	- - -	-15,17	-4,65
$K_{A_{18}}$	- - -	-26,64	-12,16
K_{H_2}	- - -	-122,77	-48,73

5.7. Discusión respecto de modelo de deshidrogenación

El modelo L-H propuesto para deshidrogenación ajusta de forma satisfactoria matemáticamente para los casos analizados. El error relativo porcentual es cercano a 5% o menor a ello para la publicación de Bulgarin et al. [25] a presión atmosférica y para las temperaturas de 310 y 320°C del estudio realizado por Modisha y colaboradores [26]. Para el experimento realizado por Bulgarin et al. [25] a 2,5 bar de presión el error incrementa al orden de 10%, al igual que para las temperaturas de 290 y 300°C en la simulación realizada para la publicación de Modisha et al. [26].

De acuerdo a los criterios de Vannice [32] se comprueba la consistencia física del modelo. Las energías de activación de todos los ajustes es positiva, del mismo modo, se cumple con el carácter negativo de los calores de adsorción, siendo validados estos criterios. Sin embargo, el criterio de S_g^0 de hidrógeno no se cumple para la publicación de Modisha et al. [26] a presión atmosférica, con un valor de $-\Delta S_{\text{ads}} = 48,7 < 36$ cal/mol · K.

En términos generales para Bulgarin et al. [25] las propiedades estimadas de calor de adsorción y entropía de adsorción se encuentran dentro del rango esperado, sin embargo los valores para la especie A_0 son de elevada magnitud, lo que exhibe una dependencia en exceso de la concentración de dicho compuesto en el modelo cinético, tanto que se sobrepone a la contribución de las demás especies. Para corregir esto en posteriores investigaciones, se sugiere desarrollar un modelo L-H que considere 2 sitios involucrados (el modelo de la memoria es de 3 sitios), lo cual se puede lograr tomando en cuenta una adsorción átomo a átomo de hidrógeno, utilizando sólo un sitio activo en un paso elemental de hidrógeno adsorbido. La selección de RDS influye en el comportamiento del modelo, por lo que otra solución sería elegir otro paso RDS. Como último punto se propone disponer de mayor información experimental, lo que contribuiría en al robustez del modelo.

Para Modisha et al [26] el valor de $-\Delta S_{\text{ads}}$ supera apenas a 36 cal/mol · K, también se sugiere que pueda ser corregido con lo descrito anteriormente.

Es importante discutir por qué el modelo de ley de potencia ajusta satisfactoriamente. Es cierto que el modelo L-H propuesto mejora levemente la predicción matemática, esto es por considerar la influencia de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, sin embargo, dicha contribución no es tan significativa, dando cuenta que la adsorción de las especies es débil. Basándose en el texto de Chorkendorff [33] el denominador es capaz de disminuir el orden aparente de la ley cinética, como el modelo de ley de potencia ajusta bien asumiendo orden 1, se comprueba que la adsorción de las especies es débil y no presenta efectos significativos en la ley cinética.

Por otro lado, para las condiciones de operación dadas, la constante de equilibrio toma valores ínfimos que reducen el efecto de la reacción inversa, esto también se comprueba con el ajuste del modelo de ley de potencia, el cual es satisfactorio incluso al no considerar reversibilidad.

En resumen, el modelo L-H para deshidrogenación tiene principios de ser físicamente consistente, ya que la energía de activación estimada es positiva y la adsorción es exotérmica para todas las especies, sin embargo, los excesivos valores de calor y entropía de adsorción para A_0 en la simulación de Bulgarin et al. [25] y el sobrepasar el límite de S_g^0 para el hidrógeno en la simulación de Modisha et al. [25] hacen necesario proponer un nuevo modelo. Para los casos estudiados un modelo de ley de potencia logra describir el proceso, pero es conveniente obtener un modelo L-H consistente ya que son capaces de considerar contribución de especies adsorbidas y equilibrio de la reacción, alcanzando predicciones más representativas del proceso y en consecuencia, con menor E_{rp} . Los modelos L-H al ser más robustos también son capaces de ser extrapolados a rangos operacionales más amplios, en cuanto a diseño de reactores.

5.8. Resumen de resultados

Los experimentos de hidrogenación fueron seleccionados de Ali et al. [3], Jorschick et al. [19] y Shi et al. [20], mientras que para deshidrogenación Bulgarin et al. [25] y Modisha et al. [26]. En cada uno de ellos se resolvió la ecuación de diseño del reactor, incorporando los modelos (es cinéticas) obtenidos, se asumió que los reactores son ideales, es decir, isotérmicos, las propiedades físicas son constantes y que no existen limitaciones de transferencia de materia, además se asumió que el proceso ocurre en una única fase. Los parámetros cinéticos del modelo fueron obtenidos a través de mínimos cuadrados entre la conversión predicha por el modelo y la conversión como dato experimental extraída de los gráficos de las publicaciones.

En la tabla 5.21 se presentan los resultados de energía de activación, entalpías y entropías de adsorción para cada experimento, estimadas a partir de los modelos cinéticos de hidrogenación y deshidrogenación.

Tabla 5.21: Resumen de energías de activación, calores de adsorción y entropías de adsorción para cada uno de los experimentos considerados para la memoria. Las unidades de medida son: para E_a [kJ/mol]; para ΔH_{ads} [kJ/mol]; para ΔS_{ads} [cal/(mol · K)]

Reacción	Referencia	E_a	A_0		A_{18}		H_2	
			ΔH_{ads}	ΔS_{ads}	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}
Hidrogenación	[20]	18,5	-3,6	-0,092	-4,6	-3,17	-38,4	-20,7
	[3]	133,3	-57,5	-25,67	-52,6	-35,84	-49,7	-23,45
	[19]	87,3	-38,97	-16,43	-37,9	-17,94	-23,7	-9,47
Deshidrogenación	[25]	282,8	-1071	-460,8	-104,5	-37,5	-10,2	-5,2
	[26]	170,9	-15,17	-4,65	-26,64	-12,16	-122,77	-48,73

La dispersión entre los valores de energía de activación estimada mediante los modelos es alta, sin embargo, de lo discutido a lo largo del documento es posible determinar qué valores son confiables.

Como no se cumplen los criterios de consistencia física para los experimentos de deshidrogenación, sus energías de activación estimadas no son confiables y quedan descartadas. Para el caso de las hidrogenaciones, la primera de ellas es bastante baja, lo que es un indicio de que existen limitaciones de transferencia de materia, siendo no confiable este valor. Por último, las hidrogenaciones de Ali et al. [3] y Jorschick et al. [20] aparentemente no tienen inconvenientes de difusión en los poros y cumplen con los criterios de consistencia física del modelo, por lo que para estos dos experimentos la energía de activación sí serían valores confiables, y la energía de activación real del proceso tendría ese orden de magnitud.

6. Conclusiones

- Se seleccionaron publicaciones de carácter experimental y se extrajeron datos de conversión a lo largo del tiempo (o tiempo de residencia modificado) de los procesos de hidrogenación de dibenciltolueno o deshidrogenación de perhidro-dibenciltolueno realizados por los investigadores. La extracción de datos fue validada al comparar la energía de activación aparente del modelo de ley de potencia de las publicaciones de Bulgarin et al. [25] y Modisha et al. [26] obtenidas por los investigadores (117 y 206 kJ/mol, respectivamente) con la energía de activación aparente de ley de potencia obtenidas por métodos propios en el desarrollo de la memoria (124 y 166 kJ/mol, respectivamente), obteniendo desviaciones de 5 % y 20 %, respectivamente.
- Los modelos cinéticos desarrollados para hidrogenación y deshidrogenación de dibenciltolueno (DIO-DBT) y perhidro-dibenciltolueno (H18-DBT) respectivamente, tienen su sustento principal en el texto de catálisis de Vannice [32], complementándose del texto de Chorkendorff [33]. A partir de su teoría y del conocimiento de las reacciones estudiadas se plantearon mecanismos de tipo L-H, bajo los supuestos de cuasi-equilibrio, aproximación de estado estacionario y MARI.
- Se destaca que en términos matemáticos los modelos presentan un error relativo porcentual alrededor de 5 % o menor a él para la gran mayoría de las simulaciones, para predicciones menos favorables el máximo valor de E_{rp} alcanzado es del orden de 12 %, lo que es bastante satisfactorio en términos de modelos cinéticos.
- Los criterios de consistencia física de los modelos, de energía de activación positiva y calores de adsorción negativos, se cumplen para todos los casos estudiados. Sin embargo, el criterio de $-\Delta S_{ads} < S_g^0$ sólo se cumple para las publicaciones de hidrogenación. Para las reacciones de deshidrogenación se exhiben contribuciones sobre estimadas de hidrógeno y dibenciltolueno en el modelo, lo cual se puede observar de los gráficos de Arrhenius y van't Hoff y de los valores de las propiedades termodinámicas de ΔH_{ads} y ΔS_{ads} de cada especie. Por lo anterior, se valida el modelo para hidrogenación y no se valida el modelo para deshidrogenación.

7. Objetivos de desarrollo sustentable

Los objetivos de desarrollo sustentable (ODS) que se vinculan con la memoria desarrollada son: ODS 7: Energía asequible y no contaminante; ODS 11: Ciudades y comunidades sostenibles; ODS 12: Producción y consumo responsables y ODS 13: Acción por el clima.

- ODS 7: Se propone la utilización de hidrógeno verde como medio de producción de energía que no emite gases de efecto invernadero en su combustión, contribuyendo a la incorporación de energía renovable en la sociedad contemporánea.
- ODS 11: Al migrar paulatinamente de una economía basada en el petróleo a una economía basada en el hidrógeno verde aseguraría el desarrollo de las ciudades y comunidades de forma sostenible, ya que sería posible seguir desarrollando las actividades necesarias para la vida cotidiana de forma que se genere menor impacto ambiental.
- ODS 12: Es de vital importancia obtener modelos cinéticos que caractericen hidrogenación y deshidrogenación de líquidos orgánicos con el fin de almacenar hidrógeno, ya que contribuiría al posterior diseño de reactores. Los ingenieros deben realizar estudios sólidos y exhaustivos, y hacerse cargo de los ciclos de vida de procesos y productos, esto se refiere a la responsabilidad profesional del ingeniero químico.
- ODS 13: Para realizar cambios significativos en la sociedad se deben realizar estudios elementales previamente. Siguiendo esto, para reducir las emisiones de gases nocivos para el ambiente se deben realizar esfuerzos científicos, tecnológicos, económicos, gubernamentales, etc. La memoria busca contribuir en el almacenamiento de hidrógeno verde, lo que promueve su uso. De esta forma, es posible tomar medidas o acciones con respecto al cambio climático al incorporar fuentes renovables a la matriz energética mundial.

8. Referencias

- [1] REN21, *Renewables 2022 Global Status*. 2022.
- [2] F. Auer, A. Hupfer, A. Bösmann, N. Szesni, and P. Wasserscheid, “Influence of the nanoparticle size on hydrogen release and side product formation in liquid organic hydrogen carrier systems with supported platinum catalysts”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 19, pp. 6669–6678, 2020, doi: 10.1039/d0cy01173h.
- [3] A. Ali, G. U. Kumar, and H. J. Lee, “Investigation of hydrogenation of Dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier”, *Mater. Today Proc.*, vol. 45, pp. 1123–1127, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.03.232.
- [4] N. Brückner, K. Obesser, A. Bösmann, D. Teichmann, W. Artl, J. Dungs and P. Wassercheid, “Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems”, *ChemSusChem*, vol. 7, no. 1, pp. 229–235, 2014, doi: 10.1002/cssc.201300426.
- [5] M. Niermann, S. Timmerberg, S. Drünert, and M. Kaltschmitt, “Liquid Organic Hydrogen Carriers and alternatives for international transport of renewable hydrogen”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 135, no. July 2020, p. 110171, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110171.
- [6] J. Andersson and S. Grönkvist, “Large-scale storage of hydrogen”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11901–11919, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.
- [7] A. Wunsch, M. Mohr, and P. Pfeifer, “Intensified LOHC-dehydrogenation using multi-stage microstructures and Pd-based membranes”, *Membranes (Basel)*, vol. 8, no. 4, 2018, doi: 10.3390/membranes8040112.
- [8] S. Dürr, S. Zilm, M. Geißelbrecht, K. Müller, P. Preuster, A. Bösmann and P. Wassercheid, “Experimental determination of the hydrogenation/dehydrogenation - Equilibrium of the LOHC system H0/H18-dibenzyltoluene”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 64, pp. 32583–32594, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.119.
- [9] H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 2008.
- [10] K. Sisáková, N. Podrojková, R. Oriňáková, and A. Oriňak, “Novel catalysts for dibenzyltoluene as a potential liquid organic hydrogen carrier use-A mini-review”, *Energy and Fuels*, vol. 35, no. 9, pp. 7608–7623, 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00692.
- [11] HySTOC, *Potential DBT Mixtures Identified*. 2018.
- [12] HySTOC, *LOHC production cost estimation study*. 2018.
- [13] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, and K. Bonhoff, “Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 13, pp. 6631–6654, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.199.
- [14] K. Müller, K. Stark, V. N. Emel'yanenko, M. A. Varfolomeev, D. H. Zaitsau, E. Shoifet, C. Schick, S. P. Verevkin and W. Artl, “Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermophysical and Thermochemical Studies of Benzyl- and Dibenzyl-toluene Derivatives”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 32, pp. 7967–7976, 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b01840.

-
- [15] S. Park, M. Naseem, and S. Lee, “Experimental assessment of perhydro-dibenzyltoluene dehydrogenation reaction kinetics in a continuous flow system for stable hydrogen supply”, *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 24, 2021, doi: 10.3390/ma14247613.
- [16] A. Ali, A. K. Rohini, Y. S. Noh, D. J. Moon, and H. J. Lee, “Hydrogenation of dibenzyltoluene and the catalytic performance of Pt/Al₂O₃ with various Pt loadings for hydrogen production from perhydro-dibenzyltoluene”, *Int. J. Energy Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 6672–6688, 2022, doi: 10.1002/er.7604.
- [17] A. Ali, G. U. Kumar, and H. J. Lee, “Parametric study of the hydrogenation of dibenzyltoluene and its dehydrogenation performance as a liquid organic hydrogen carrier”, *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 7, pp. 3069–3077, 2020, doi: 10.1007/s12206-020-0638-x.
- [18] D. Geburtig, P. Preuster, A. Bösmann, K. Müller, and P. Wasserscheid, “Chemical utilization of hydrogen from fluctuating energy sources - Catalytic transfer hydrogenation from charged Liquid Organic Hydrogen Carrier systems”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 2, pp. 1010–1017, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.013.
- [19] H. Jorschick, P. Preuster, S. Dürr, A. Seidel, K. Müller, A. Bösmann and P. Wasserscheid., “Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 7, pp. 1652–1659, 2017, doi: 10.1039/c7ee00476a.
- [20] L. Shi, S. Qi, J. Qu, T. Che, C. Yi, and B. Yang, “Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 11, pp. 5345–5354, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.083.
- [21] N. D. Huynh, S. H. Hur, and S. G. Kang, “Tuning the dehydrogenation performance of dibenzyl toluene as liquid organic hydrogen carriers”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 70, pp. 34788–34796, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.039.
- [22] P. M. Modisha, J. H. L. Jordaan, A. Bösmann, P. Wasserscheid, and D. Bessarabov, “Analysis of reaction mixtures of perhydro-dibenzyltoluene using two-dimensional gas chromatography and single quadrupole gas chromatography”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 11, pp. 5620–5636, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.005.
- [23] S. Lee, J. Lee, T. Kim, G. Han, J. Lee, K. Lee and J. Bae, “Pt/CeO₂ catalyst synthesized by combustion method for dehydrogenation of perhydro-dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier: Effect of pore size and metal dispersion”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 7, pp. 5520–5529, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.038.
- [24] A. Ali, A. K. Rohini, and H. J. Lee, “Dehydrogenation of perhydro-dibenzyltoluene for hydrogen production in a microchannel reactor”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 48, pp. 20905–20914, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.212.
- [25] A. Bulgarin, H. Jorschick, P. Preuster, A. Bösmann, and P. Wasserscheid, “Purity of hydrogen released from the Liquid Organic Hydrogen Carrier compound perhydro dibenzyltoluene by catalytic dehydrogenation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 1, pp. 712–720, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.067.
- [26] P. Modisha, P. Gqogqa, R. Garidzirai, C. N. M. Ouma, and D. Bessarabov, “Evaluation of catalyst activity for release of hydrogen from liquid organic hydrogen carriers”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 39, pp. 21926–21935, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.212.

-
- [27] R. Peters, R. Deja, Q. Fang, V. N. Nguyen, P. Preuster, L. Blum, P. Wassercheid and D. Stolten, “A solid oxide fuel cell operating on liquid organic hydrogen carrier-based hydrogen – A kinetic model of the hydrogen release unit and system performance”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 26, pp. 13794–13806, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.220.
- [28] R. Aslam, K. Müller, M. Müller, M. Koch, P. Wasserscheid, and W. Arlt, “Measurement of Hydrogen Solubility in Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers”, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, no. 1, pp. 643–649, 2016, doi: 10.1021/acs.jced.5b00789.
- [29] P. Modisha, R. Garidzirai, H. Güneş, S. E. Bozbag, S. Rommel, E. Uzunlar, M. Aindow, C. Erkey and D. Bessarabov, “A promising catalyst for the dehydrogenation of perhydro-dibenzyltoluene: Pt/Al₂O₃ prepared by supercritical CO₂ deposition”, *Catalysts*, vol. 12, no. 5, pp. 489, 2022, doi: 10.3390/catal12050489
- [30] H. Segura, *Termodinámica de Procesos Químicos*. 2000
- [31] G. N. Stephanopoulos, A. A. Aristidou and J. Nielsen, *Metabolic Engineering Principles and Methodologies*. 1998
- [32] M. A. Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*. 2005
- [33] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2003.

Anexos

A. Descripción de uso de software

A.1. Aspen

Si bien el H0-DBT y el H18-DBT son compuestos no comunes, siguen siendo compuestos orgánicos por lo que se recurre al método de contribución de grupos, el cual toma la estructura orgánica para estimar propiedades termodinámicas como las buscadas. Existen diversos métodos de contribución de grupos, entre ellos Joback, UNIFAC y Ambrose. Algunos de estos métodos están optimizados en páginas web, fue seleccionada la página de “Dortmund Data Bank” (DDB) como base de datos termodinámica, en ella se encuentra H0-DBT y H18-DBT en su biblioteca, si no se encuentra almacenada en su biblioteca existe la opción de dibujar la molécula orgánica y luego generar un archivo molfile para que la página web estime las propiedades, para la memoria se comprobó esta alternativa con los datos almacenados en la biblioteca, obteniendo los mismos resultados. La página web utiliza el método de contribución de grupos de Joback para estimar propiedades.

En la tabla A.1 se presentan los resultados. Se destaca que corresponden a datos obtenidos con la ecuación de estado gas ideal, como en la memoria se trabaja con los compuestos orgánicos en estado líquido, se explicará la estimación realizada para las propiedades en el software Aspen Plus, utilizando la ecuación de estado “Non-Random Two-Liquid” (NRTL).

Tabla A.1: Propiedades estimadas por método de Joback

Compuesto	Propiedad	Valor [kJ/mol]
H0-DBT	\tilde{H}_f^0	209,88
	\tilde{G}_f^0	443,91
H18-DBT	\tilde{H}_f^0	-354,49
	\tilde{G}_f^0	183,87

Además de estas propiedades, la base de datos proporciona otras propiedades físicas y termodinámicas que son de interés para la estimación de propiedades en Aspen, presentadas en la tabla A.2.

Tabla A.2: Propiedades complementarias estimadas por método de Joback

Compuesto	Propiedad	Valor
H0-DBT	Peso molecular	272
	Punto de ebullición normal [K]	770,08
H18-DBT	Peso molecular	290
	Punto de ebullición normal [K]	729,39

Para los compuestos H0-DBT y H18-DBT el procedimiento de estimación de propiedades en Aspen es análogo, es necesario definir la molécula orgánica en el ambiente de propiedades, se asignó el

nombre DBT y P-DBT como Component ID, respectivamente. En el tipo de compuesto ambos se declaran como compuestos convencionales, luego se selecciona la opción User Defined para asignar las propiedades a los compuestos. La primera pestaña es sobre lo definido anteriormente, Component ID y tipo de compuesto, por lo que se selecciona next.

En la siguiente pestaña Aspen solicita la siguiente información: peso molecular, punto de ebullición normal, gravedad específica a 60°F (que es conocida por [14], entalpía de formación de gas ideal, energía libre de Gibbs de formación de gas ideal. Todas a excepción de gravedad específica son estimadas mediante método de Joback. De forma complementaria se solicita dibujar la molécula orgánica seleccionando Draw/Import/Edit structure, las herramientas de este ambiente permiten dibujar la estructura sin mayor dificultad. Terminado el dibujo basta con cerrar la pestaña emergente para que se guarde en la simulación.

En la última pestaña se debe seleccionar Estimate using Aspen property estimation system y luego finish.

Realizada la definición de propiedades se debe abrir la sección Methods y elegir como Base method NRTL. Luego se debe correr el programa seleccionando Run. Como último paso antes de la estimación, Aspen solicitará que se entregue la estructura molecular nuevamente, pero en la sección Molecular Structure de los compuestos, por lo que nuevamente se selecciona Draw/Import/Edit. Aspen solicitará el método de estimación, para el caso se selecciona JOBACK y de acuerdo a la figura 3.2 los grupos de contribución son los siguientes para H0-DBT:

Tabla A.3: Grupos de método de contribución para H0-DBT

Grupo	Cantidad
= CH– en anillo	13
> C = en anillo	5
–CH ₂ – en cadena	2
–CH ₃ en cadena	1

De acuerdo a la figura 3.4 los grupos de contribución son los siguientes para H18-DBT:

Tabla A.4: Grupos de método de contribución para H18-DBT

Grupo	Cantidad
–CH ₂ – en anillo	13
> CH– en anillo	5
–CH ₂ – en cadena	2
–CH ₃ en cadena	1

Para estimar las propiedades deseadas se eligen las herramientas de análisis con la opción Pure para componentes puros, se especifica que el método utilizado es NRTL y que se trata de propiedades termodinámicas. Se elige la propiedad a estimar (entalpía y energía libre de Gibbs), sus unidades de medida y el estado de agregación en que se requiere calcular (líquido). Se define además el rango de temperaturas a las que se desea estimar y la presión de operación, al tratarse de condiciones normales los valores de interés son 25°C para temperatura y 1 atm para presión. Finalmente se elige el compuesto deseado en Available components y se corre el programa mediante Run Analysis.

Como resultado se obtiene un gráfico y una tabla a presión constante con el rango de temperaturas escogido en el eje x y los valores de la propiedad estimada en el eje y. Para conocer la propiedad estimada a condiciones estándar basta con interpolar buscando $T = 25^{\circ}\text{C}$, siendo los resultados finales los informados en la tabla 3.1.

A.2. Explicación de grabit

Teniendo el gráfico de una publicación en formato de imagen se carga en el ambiente de grabit, en él se puede calibrar el eje x seleccionando sus límites y asignando los valores correspondientes al principio y fin del eje, se calibra de forma análoga para el eje y. Luego, se seleccionan manualmente los puntos experimentales con el cursor del computador, haciendo “click” en ellos. Como los ejes son calibrados, el programa asigna un valor de acuerdo a la escala dada para el eje x e y, guardando estos datos en el espacio de trabajo de MATLAB en formato de vectores.

De esta forma, se obtienen datos que son similares a los datos reales del experimento, y que para efectos de la memoria, cumplen con la precisión requerida, ya que se desea predecir un comportamiento con respecto a la cinética de la reacción, siendo no estrictamente necesario disponer de los datos exactos de los experimentos.

Cabe destacar que este procedimiento puede ser repetido para cada una de las temperaturas de operación tratadas en las diferentes publicaciones.

B. Ejemplos de cálculo MATLAB

Se presenta un ejemplo de cálculo de la obtención de parámetros cinéticos, tomando “Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier” [20] como referencia a una temperatura de 140°C, el mismo tipo de optimización se realizó para cada temperatura.

```
% Simulación Paper 6

% Resolución

x0 = [0.28 2.7 1.28 1.5]; % punto inicial

options=optimset('Display','iter','MaxFunEvals',1000);

LB=[0 0 0 0];
UB = [ ];

[x,fval,exitflag] = fminsearchbnd(@FUNCOBJETIVO,x0,LB,UB,options)

function Almac = modelo(C0,K1,K2,K3,K4)

t1 = 0; % min
t2 = 35; % min

% Se define el volumen de control del reactor
V = 0.009615385; % L

% Masa de catalizador

W = 0.43; % g

% Se definen las constantes de la ley de reacción "r"

R = 8.314; % J/mol*K
Ph2 = 39.4769; % atm; Presión 4 MPa
T0 = 298.15; % K
T = 413.15; % K
T_K = [413.15 443.15 473.15]; % K

% Propiedades termodinámicas de ACS

Gf_H0 = 395140; % J/mol
Gf_H18 = 143760; % J/mol
```

```

% Propiedades estimadas en Aspen

% Hf_H0 = 129450; % J/mol
% Hf_H18 = -425380; % J/mol
Hf_H0 = 112900; % J/mol
Hf_H18 = -475600; % J/mol

% Cálculo de constante de equilibrio

Grx = Gf_H18 - Gf_H0; % delta G rx
Hrx = Hf_H18 - Hf_H0; % delta H rx

K0 = exp(-(Grx)/(R*T0)); % cte eq a condiciones estandar
Keq = K0*exp(-(Hrx/R)*((1/T)-(1/T0))); % cte eq a condiciones de
                                     % reacción

% Se define el modelo introducido en la ecuación de diseño del reactor
% Para que se vea completamente la ecuación será dividida en líneas
% Cuando se quiera usar en MATLAB debe ser escrita en una sola fila

ecuacion = @(t,y) [-(K1.*(y(1).*Ph2-(1/Keq).*((C0-y(1))./(Ph2.^8))))
                  ./((K2.*y(1)+K3.*(C0-y(1))+K4.*(Ph2.^0.5)+1).^3)]
                  *(W/V);

% y(1) = Na = N-DBT = moles de DBT; escrita de forma auxiliar
% t es tiempo de operación del reactor

% Resolución del reactor

[t,y] = ode15s(ecuacion,t1:0.1:t2,C0);
%W_DBT = y(:,1)*PM_DBT;

% Expresar concentraciones obtenidas en términos de conversión

N_inic_vec = (y(1,1))*ones(length(y),1);
Almac = ((N_inic_vec - y(:,1))./(y(1,1)))*100;

% Almac = X = Conversión

end

```

```
function fobj = FUNCOBJETIVO(x)

N = 0.0367647058823529; % mol
V = 0.009615385; % L
N_inicial = N/V; % mol/L
K1 = x(1); % K rx directa
K2 = x(2); % K ads de Ao
K3 = x(3); % K ads de A18
K4 = x(4); % K ads de H2

% Datos experimentales extraídos con grabit
y1_T140=[0
    12.5045630892420
    28.7432804591415
    52.5400282559039
    68.6078770768374
    81.6513078714236
    91.7941943394612
    99.6652425351490
];

% Uso del modelo definido
S = modelo(N_inicial,x(1),x(2),x(3),x(4));

% Selección de conversiones a tiempos dados, para hacer
% corresponder con los tiempos en que los datos experimentales
% fueron medidos.

Teorico = [S(21,1) S(51,1) S(101,1) S(151,1) S(201,1) S(251,1)
    S(301,1)]';
Experimental = y1_T140(:,1);

% Definición de función objetivo y aplicación de mínimos cuadrados

for p = 1:length(Teorico)
MinCuad(p) = ((Teorico(p,1)-Experimental(p+1,1)).^2);
end

fobj = sum(MinCuad);
end
```


C. Derivación de modelo Langmuir-Hinshelwood para hidrogenación

De acuerdo a la nomenclatura definida, se plantea

Tabla C.1: Mecanismo de hidrogenación de H0-DBT

1)	$[A_0] + [*] \rightleftharpoons [A_0^*]$	$K_{A_0} C_{A_0} [*] = [A_0^*]$
2)	$9 ([H_2] + 2[*] \rightleftharpoons 2[H^*])$	$K_{H_2} P_{H_2} [*]^2 = [H^*]^2$
3)	$[A_0^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_2^*] + 2[*]$	RDS
4)	$[A_2^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_4^*] + 2[*]$	$K_{A_2} [A_2^*][H^*]^2 = [A_4^*][*]^2$
5)	$[A_4^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_6^*] + 2[*]$	$K_{A_4} [A_4^*][H^*]^2 = [A_6^*][*]^2$
6)	$[A_6^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_8^*] + 2[*]$	$K_{A_6} [A_6^*][H^*]^2 = [A_8^*][*]^2$
7)	$[A_8^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_{10}^*] + 2[*]$	$K_{A_8} [A_8^*][H^*]^2 = [A_{10}^*][*]^2$
8)	$[A_{10}^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_{12}^*] + 2[*]$	$K_{A_{10}} [A_{10}^*][H^*]^2 = [A_{12}^*][*]^2$
9)	$[A_{12}^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_{14}^*] + 2[*]$	$K_{A_{12}} [A_{12}^*][H^*]^2 = [A_{14}^*][*]^2$
10)	$[A_{14}^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_{16}^*] + 2[*]$	$K_{A_{14}} [A_{14}^*][H^*]^2 = [A_{16}^*][*]^2$
11)	$[A_{16}^*] + 2[H^*] \rightleftharpoons [A_{18}^*] + 2[*]$	$K_{A_{16}} [A_{16}^*][H^*]^2 = [A_{18}^*][*]^2$
12)	$[A_{18}^*] \rightleftharpoons [A_{18}] + [*]$	$K_{A_{18}} [A_{18}^*] = C_{A_{18}} [*]$
global $A_0 + 9H_2 \rightleftharpoons A_{18}$		

Del paso 3) correspondiente a RDS, se plantea la ley cinética:

$$r = k_D \theta_{A_0} \theta_H^2 - k_i \theta_{A_2} \theta_*^2$$

Expresiones para coberturas:

i) Para θ_{A_0} :

De 1):

$$K_{A_0} C_{A_0} [*] = [A_0^*] \quad \Rightarrow \quad \boxed{K_{A_0} C_{A_0} = \frac{[A_0^*]}{[*]}}$$

ii) Para θ_H :

De 2):

$$K_{H_2} P_{H_2} [*]^2 = [H^*]^2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} = \frac{[H^*]}{[*]}}$$

iii) Para θ_{A_2} :

De 12):

$$K_{A_{18}} [A_{18}^*] = C_{A_{18}} [*] \quad \Rightarrow \quad \boxed{K'_{A_{18}} C_{A_{18}} = \frac{[A_{18}^*]}{[*]}}$$

donde,

$$K'_{A_{18}} = \frac{1}{K_{A_{18}}} \quad ; \quad (\text{Aplica la misma notación para cualquier constante de adsorción})$$

Siguiendo la lógica de lo planteado, para conocer θ_{A_2} se requiere obtener $[A_{2*}]/[*]$. Se desarrolla: De 11):

$$K_{A_{16}}[A_{16*}][H*]^2 = [A_{18*}][*]^2$$

$$\Rightarrow [A_{16*}] = K'_{A_{16}} [A_{18*}] \frac{[*]^2}{[H*]^2}$$

De 10):

$$K_{A_{14}}[A_{14*}][H*]^2 = [A_{16*}][*]^2$$

$$\Rightarrow [A_{14*}] = K'_{A_{14}} [A_{16*}] \frac{[*]^2}{[H*]^2}$$

De 9):

$$K_{A_{12}}[A_{12*}][H*]^2 = [A_{14*}][*]^2$$

$$\Rightarrow [A_{12*}] = K'_{A_{12}} [A_{14*}] \frac{[*]^2}{[H*]^2}$$

⋮

El procedimiento es análogo hasta llegar al paso 4), obteniendo:

$$K_{A_2}[A_{2*}][H*]^2 = [A_{4*}][*]^2$$

$$\Rightarrow [A_{2*}] = K'_{A_2} [A_{4*}] \frac{[*]^2}{[H*]^2}$$

Se reemplaza la expresión obtenida para $[A_{4*}]$ en el paso 4)

$$[A_{2*}] = K'_{A_2} K'_{A_4} [A_{6*}] \left(\frac{[*]^2}{[H*]^2} \right)^2$$

de forma consecutiva,

$$\Rightarrow [A_{2*}] = K'_{A_2} K'_{A_4} K'_{A_6} [A_{8*}] \left(\frac{[*]^2}{[H*]^2} \right)^3$$

$$\Rightarrow [A_{2*}] = K'_{A_2} K'_{A_4} K'_{A_6} K'_{A_8} [A_{10*}] \left(\frac{[*]^2}{[H*]^2} \right)^4$$

⋮

$$\Rightarrow [A_{2*}] = K'_{A_2} K'_{A_4} K'_{A_6} K'_{A_8} K'_{A_{10}} K'_{A_{12}} K'_{A_{14}} K'_{A_{16}} [A_{18*}] \left(\frac{[*]^2}{[H*]^2} \right)^8$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{[A_{2*}]}{[*]} = K'_{A_2} K'_{A_4} K'_{A_6} K'_{A_8} K'_{A_{10}} K'_{A_{12}} K'_{A_{14}} K'_{A_{16}} \frac{[A_{18*}]}{[*]} \left(\frac{[*]^2}{[H*]^2} \right)^8}$$

Reemplazando $[A_{18*}]/[*]$ y $[H*]^2/[*]^2$ de iii) y ii), respectivamente.

$$\Rightarrow \boxed{\frac{[A_{2*}]}{[*]} = \frac{C_{A_{18}}}{K_{A_2} K_{A_4} K_{A_6} K_{A_8} K_{A_{10}} K_{A_{12}} K_{A_{14}} K_{A_{16}} K_{A_{18}} K_{H_2}^8} \cdot \frac{1}{P_{H_2}^8}}$$

Por último se define el balance de sitios,

$$L = [A_{0*}] + [A_{2*}] + [A_{4*}] + [A_{6*}] + [A_{8*}] + [A_{10*}] + [A_{12*}] + [A_{14*}] + [A_{16*}] + [A_{18*}] + [H*] + [*]$$

Bajo el supuesto MARI se eliminan los intermediarios A_2, \dots, A_{16} .

$$\begin{aligned} L &= [A_{0*}] + [A_{18*}] + [H*] + [*] \\ \Rightarrow L &= \frac{[A_{0*}]}{[*]} + \frac{[A_{18*}]}{[*]} + \frac{[H*]}{[*]} + \frac{[*]}{[*]} \\ \Rightarrow L &= K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \end{aligned}$$

Se presenta,

$$\begin{aligned} \blacksquare \theta_{A_2} &= \frac{[A_{2*}]/[*]}{L/[*]} = \frac{\frac{1}{K_{A_2} K_{A_4} K_{A_6} K_{A_8} K_{A_{10}} K_{A_{12}} K_{A_{14}} K_{A_{16}} K_{A_{18}} K_{H_2}^8} \cdot \frac{C_{A_{18}}}{P_{H_2}^8}}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)} \\ \blacksquare \theta_*^2 &= \left(\frac{[*]/[*]}{L/[*]} \right)^2 = \frac{1}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^2} \\ \blacksquare \theta_{A_0} &= \frac{[A_{0*}]/[*]}{L/[*]} = \frac{K_{A_0} C_{A_0}}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)} \\ \blacksquare \theta_H^2 &= \left(\frac{[H*]/[*]}{L/[*]} \right)^2 = \left(\frac{K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)} \right)^2 \\ &= \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^2} \end{aligned}$$

Volviendo a la ley cinética,

$$r = k_D \theta_{A_0} \theta_H^2 - k_I \theta_{A_2} \theta_*^2$$

Se reemplazan las expresiones de las coberturas

$$r = \frac{k_D K_{A_0} K_{H_2} C_{A_0} P_{H_2} - \frac{k_I}{K_{A_2} K_{A_4} K_{A_6} K_{A_8} K_{A_{10}} K_{A_{12}} K_{A_{14}} K_{A_{16}} K_{A_{18}} K_{H_2}^8} \cdot \frac{C_{A_{18}}}{P_{H_2}^8}}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3}$$

Factorizando se obtiene la expresión final para la ley cinética según el mecanismo propuesto

$$r = k_D K_{A_0} K_{H_2} \left[\frac{C_{A_0} P_{H_2} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot \frac{C_{A_{18}}}{P_{H_2}^8}}{\left(K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right]$$

Se destacan las constantes que deben ser obtenidas mediante mínimos cuadrados aplicando el algoritmo de MATLAB al comparar los datos predichos por el modelo con los datos experimentales de las publicaciones. Para que MATLAB encuentre los parámetros óptimos con una convergencia más eficiente se deben agrupar las constantes:

$$r = k_1 \left[\frac{C_{A_0} P_{H_2} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot \frac{C_{A_{18}}}{P_{H_2}^8}}{\left(K_2 C_{A_0} + K_3 C_{A_{18}} + K_4 P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right]$$

D. Derivación de modelo Langmuir-Hinshelwood para deshidrogenación

De acuerdo a la nomenclatura definida se plantea

Tabla D.1: Mecanismo de deshidrogenación de H18-DBT

1)	$[A_{18}] + [*] \rightleftharpoons [A_{18}^*]$	$K_{A_{18}} C_{A_{18}} [*] = [A_{18}^*]$
2)	$[A_{18}^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_{16}^*] + 2[H^*]$	RDS
3)	$[A_{16}^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_{14}^*] + 2[H^*]$	$K_{A_{16}} C_{A_{16}} [*]^2 = [A_{14}^*][H^*]^2$
4)	$[A_{14}^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_{12}^*] + 2[H^*]$	$K_{A_{14}} [A_{14}^*][*]^2 = [A_{12}^*][H^*]^2$
5)	$[A_{12}^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_{10}^*] + 2[H^*]$	$K_{A_{12}} [A_{12}^*][*]^2 = [A_{10}^*][H^*]^2$
6)	$[A_{10}^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_8^*] + 2[H^*]$	$K_{A_{10}} [A_{10}^*][*]^2 = [A_8^*][H^*]^2$
7)	$[A_8^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_6^*] + 2[H^*]$	$K_{A_8} [A_8^*][*]^2 = [A_6^*][H^*]^2$
8)	$[A_6^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_4^*] + 2[H^*]$	$K_{A_6} [A_6^*][*]^2 = [A_4^*][H^*]^2$
9)	$[A_4^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_2^*] + 2[H^*]$	$K_{A_4} [A_4^*][*]^2 = [A_2^*][H^*]^2$
10)	$[A_2^*] + 2[*] \rightleftharpoons [A_0^*] + 2[H^*]$	$K_{A_2} [A_2^*][*]^2 = [A_0^*][H^*]^2$
11)	$9 (2[H^*] \rightleftharpoons [H_2] + 2[*])$	$K_{H_2} [H^*]^2 = P_{H_2} [*]^2$
12)	$[A_0^*] \rightleftharpoons [A_0] + [*]$	$K_{A_0} [A_0^*] = C_{A_0} [*]$
global $A_{18} \rightleftharpoons A_0 + 9H_2$		

Del paso 2) correspondiente a RDS, se plantea la ley cinética:

$$r = k_D \theta_{A_{18}} \theta_*^2 - k_I \theta_{A_{16}} \theta_H^2$$

Expresiones para coberturas:

i) Para $\theta_{A_{18}}$:

De 1):

$$K_{A_{18}} C_{A_{18}} [*] = [A_{18}^*] \quad \Rightarrow \quad K_{A_{18}} C_{A_{18}} = \frac{[A_{18}^*]}{[*]}$$

ii) Para θ_H :

De 11):

$$K_{H_2} [H^*]^2 = P_{H_2} [*]^2 \quad \Rightarrow \quad K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} = \frac{[H^*]}{[*]}$$

iii) Para $\theta_{A_{16}}$

De 12):

$$K_{A_0} [A_0^*] = C_{A_0} [*] \quad \Rightarrow \quad K'_{A_0} C_{A_0} = \frac{[A_0^*]}{[*]}$$

donde,

$$K'_{A_0} = \frac{1}{K_{A_0}} \quad ; \quad (\text{Aplica la misma notación para cualquier constante de adsorción})$$

Siguiendo la lógica de lo planteado, para conocer $\theta_{A_{16}}$ se requiere obtener $[A_{16}^*]/[*]$. Se desarrolla:

De 10):

$$K_{A_2}[A_2^*][*]^2 = [A_0^*][H^*]^2$$

$$\Rightarrow [A_2^*] = \frac{[A_0^*][H^*]^2}{K_{A_2}[*]^2}$$

En 9):

$$K_{A_4}[A_4^*][*]^2 = [A_2^*][H^*]^2$$

$$\Rightarrow [A_4^*] = \frac{[A_2^*][H^*]^2}{K_{A_4}[*]^2}$$

En 8):

$$K_{A_6}[A_6^*][*]^2 = [A_4^*][H^*]^2$$

$$\Rightarrow [A_6^*] = \frac{[A_4^*][H^*]^2}{K_{A_6}[*]^2}$$

⋮

El procedimiento es análogo hasta llegar al paso 3), obteniendo:

$$K_{A_{16}}[A_{16}^*][*]^2 = [A_{14}^*][H^*]^2$$

$$\Rightarrow [A_{16}^*] = \frac{[A_{14}^*][H^*]^2}{K_{A_{16}}[*]^2}$$

Se reemplaza la expresión obtenida para $[A_{14}^*]$ en el paso 3)

$$[A_{16}^*] = \frac{[A_{12}^*]}{K_{A_{16}}K_{A_{14}}} \left(\frac{[H^*]^2}{[*]^2} \right)^2$$

de forma consecutiva,

$$\Rightarrow [A_{16}^*] = \frac{[A_{10}^*]}{K_{A_{16}}K_{A_{14}}K_{A_{12}}} \left(\frac{[H^*]^2}{[*]^2} \right)^3$$

⋮

$$\begin{aligned} \Rightarrow [A_{16}^*] &= \frac{[A_0^*]}{K_{A_{16}} K_{A_{14}} K_{A_{12}} K_{A_{10}} K_{A_8} K_{A_6} K_{A_4} K_{A_2}} \left(\frac{[H^*]^2}{[*]^2} \right)^8 \\ \Rightarrow \boxed{\frac{[A_{16}^*]}{[*]} &= \frac{[A_0^*]/[*]}{K_{A_{16}} K_{A_{14}} K_{A_{12}} K_{A_{10}} K_{A_8} K_{A_6} K_{A_4} K_{A_2}} \left(\frac{[H^*]^2}{[*]^2} \right)^8} \end{aligned}$$

Reemplazando $[A_0^*]/[*]$ y $[H^*]^2/[*]^2$ de iii) y ii), respectivamente.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \boxed{\frac{[A_{16}^*]}{[*]} &= \frac{K'_{A_0} C_{A_0}}{K_{A_{16}} K_{A_{14}} K_{A_{12}} K_{A_{10}} K_{A_8} K_{A_6} K_{A_4} K_{A_2}} P_{H_2}^8 K_{H_2}'^8} \\ \Rightarrow \boxed{\frac{[A_{16}^*]}{[*]} &= \frac{C_{A_0} P_{H_2}^8}{K_{A_{16}} K_{A_{14}} K_{A_{12}} K_{A_{10}} K_{A_8} K_{A_6} K_{A_4} K_{A_2} K_{A_0} K_{H_2}^8}} \end{aligned}$$

Por último se define el balance de sitios,

$$L = [A_0^*] + [A_2^*] + [A_4^*] + [A_6^*] + [A_8^*] + [A_{10}^*] + [A_{12}^*] + [A_{14}^*] + [A_{16}^*] + [A_{18}^*] + [H^*] + [*]$$

Bajo el supuesto MARI se eliminan los intermediarios A_2, \dots, A_{16} .

$$\begin{aligned} L &= [A_0^*] + [A_{18}^*] + [H^*] + [*] \\ \Rightarrow L &= \frac{[A_0^*]}{[*]} + \frac{[A_{18}^*]}{[*]} + \frac{[H^*]}{[*]} + \frac{[*]}{[*]} \\ \Rightarrow L &= K_{A_0} C_{A_0} + K'_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \end{aligned}$$

Se presenta,

$$\blacksquare \theta_{A_{18}} = \frac{[A_{18}^*]/[*]}{L/[*]} = \frac{K_{A_{18}} C_{A_{18}}}{K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1}$$

$$\blacksquare \theta_*^2 = \left(\frac{[*]/[*]}{L/[*]} \right)^2 = \frac{1}{\left(K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^2}$$

$$\blacksquare \theta_{A_{16}} = \frac{[A_{16}^*]/[*]}{L/[*]} = \frac{\frac{C_{A_0} P_{H_2}^8}{K_{A_{16}} K_{A_{14}} K_{A_{12}} K_{A_{10}} K_{A_8} K_{A_6} K_{A_4} K_{A_2} K_{A_0} K_{H_2}^8}}{K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1}$$

$$\begin{aligned} \blacksquare \theta_H^2 &= \left(\frac{[H^*]/[*]}{L/[*]} \right)^2 = \left(\frac{K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}{K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1} \right)^2 \\ &= \frac{K_{H_2}' P_{H_2}}{\left(K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^2} \end{aligned}$$

Volviendo a la ley cinética,

$$r = k_D \theta_{A_{18}} \theta_*^2 - k_I \theta_{A_{16}} \theta_H^2$$

Se reemplazan las expresiones de las coberturas

$$r = \frac{k_D K_{A_{18}} C_{A_{18}} - k_I \frac{C_{A_0} P_{H_2}^8}{K_{A_{16}} K_{A_{14}} K_{A_{12}} K_{A_{10}} K_{A_8} K_{A_6} K_{A_4} K_{A_2} K_{A_0} K_{H_2}^8} \cdot \frac{P_{H_2}}{K_{H_2}}}{\left(K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K'^{1/2}_{H_2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3}$$

Factorizando se obtiene la expresión final para la ley cinética según el mecanismo propuesto

$$r = \frac{k_D K_{A_{18}} \left[C_{A_{18}} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) C_{A_0} P_{H_2}^9 \right]}{\left(K'_{A_0} C_{A_0} + K_{A_{18}} C_{A_{18}} + K'^{1/2}_{H_2} P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3}$$

Se destacan las constantes que deben ser obtenidas mediante mínimos cuadrados aplicando el algoritmo de MATLAB al comparar los datos predichos por el modelo con los datos experimentales de las publicaciones. Para que MATLAB encuentre los parámetros óptimos con una convergencia más eficiente se deben agrupar las constantes:

$$r = \frac{k_1 \left[C_{A_{18}} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) C_{A_0} P_{H_2}^9 \right]}{\left(K_2 C_{A_0} + K_3 C_{A_{18}} + K_4 P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3}$$

E. Ecuaciones de diseño de reactores

Reactor batch con catalizador

Para un reactor batch convencional la ecuación de diseño está dada por la expresión:

$$\frac{dN_A}{dt} = -r_A \cdot V$$

Al tratarse de un reactor catalítico el diseño está dado por la masa de catalizador en lugar del volumen

$$\frac{dN_A}{dt} = -r_A \cdot W$$

Con el objetivo de que la integración sea en función de la concentración del reactivo consumido, los moles son convertidos de la expresión son convertidos:

$$\frac{dC_A \cdot V}{dt} = -r_A \cdot W$$

Suponiendo que el volumen es constante, se tiene:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A \cdot \frac{W}{V}$$

Reactor de lecho empacado (PBR)

Para un PFR convencional la ecuación de diseño está dada por:

$$\frac{dF_A}{dV} = -r_A$$

Al tratarse de un PBR se reemplaza el volumen por la masa de catalizador:

$$\frac{dF_A}{dW} = -r_A$$

Con el objetivo de que la integración sea en función de la concentración del reactivo consumido, el flujo molar es convertido, resultando la expresión:

$$\frac{dC_A \cdot q}{dW} = -r_A$$

Suponiendo que el caudal que fluye a través del lecho es constante, se tiene:

$$\frac{dC_A}{dW} = -r_A \cdot \frac{1}{q}$$

F Resultados de parámetros cinéticos en formato MATLAB

Como se ha descrito anteriormente, los parámetros cinéticos presentados se refieren a su formato MATLAB, es decir agrupados de la siguiente manera para hidrogenación:

$$r = k_1 \left[\frac{C_{A_0} P_{H_2} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot \frac{C_{A_{18}}}{P_{H_2}^8}}{\left(K_2 C_{A_0} + K_3 C_{A_{18}} + K_4 P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right]$$

y para deshidrogenación:

$$r = \frac{k_1 \left[C_{A_{18}} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) C_{A_0} P_{H_2}^9 \right]}{\left(K_2 C_{A_0} + K_3 C_{A_{18}} + K_4 P_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3}$$

Resultados para hidrogenación

Tabla F.1: Parámetros óptimos del modelo Shi et al

T [°C]	k ₁	K ₂	K _{A₃}	K ₄
140	0,287	2,730	1,297	1,462
170	0,158	2,445	1,473	0,960
200	0,122	2,399	1,532	0,722

Tabla F.2: Parámetros óptimos del modelo Ali et al

T [°C]	k ₁	K ₂	K _{A₃}	K ₄
150	0,021	5,952	23,001	2,927
170	0,040	3,920	41,106	2,583
190	0,062	1,591	79,287	1,945
200	0,039	1,107	111,894	1,309

Tabla F.3: Parámetros óptimos del modelo Jorschick et al

T [°C]	k_1	K_2	K_{A_3}	K_4
216	0,060	4,471	0,630	1,574
231	0,065	2,188	1,313	1,536
251	0,087	1,723	1,559	1,473
271	0,125	1,676	1,600	1,358
291	0,144	1,093	2,122	1,352
311	0,139	0,731	4,149	0,871

Resultados para deshidrogenación

Tabla F.4: Parámetros óptimos del modelo Bulgarin et al

T [°C]	k_1	K_2	K_{A_3}	K_4
287	0,463	3,849	37,466	1,227
292	0,674	171,523	25,993	1,267
297	0,906	215,664	25,298	1,250

Tabla F.5: Parámetros óptimos del modelo Modisha et al

T [°C]	k_1	K_2	K_{A_3}	K_4
290	0,0008	0,401	0,687	1,227
300	0,0012	0,444	0,535	1,267
310	0,0022	0,443	0,535	1,250
320	0,0037	0,482	0,500	0,841