



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Estudio cinético de la hidrogenación de 9-etilcarbazol para el almacenamiento de H_2 sobre catalizadores de Ru

Por

Vicente Alonso Inzunza Campos

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

Patrocinantes

Tatiana Bustamante Betancur

Alejandro Karelovic

Comisión

Ximena García

Enero 2025

Concepción, Chile

©2025 Vicente Alonso Inzunza Campos

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

Me es imposible poder presentarles este trabajo sin antes agradecer a quienes siempre me han apoyado a lo largo de mi vida. A mi querida madre, por siempre ser un pilar en mi vida, quien siempre me ha aconsejado y nunca me ha dejado solo. A mi querido padre, quien me ha dado la oportunidad de poder estudiar sin ninguna otra preocupación, y por ser siempre tan atento con mi persona. A mi hermano, con quien siempre encontramos momentos en los cual reírnos, despreocuparnos, y también querernos. A mi tío y mis abuelos, quienes siempre me han apoyado desde el primer día, quienes siempre me motivaban a seguir pese a todas las adversidades de la vida.

Agradezco también al laboratorio CarboCat y todos sus integrantes, sobre todo a mis profesores guía Tatiana y Alejandro, quienes siempre estuvieron disponibles para responder dudas y dar ideas para poder continuar nuestra investigación. También agradecer a Bastián, quien sin pedir nada a cambio me mostró un continuo apoyo, ya sea para dar ideas o conversar haciendo la estadía en los laboratorios mucho más agradables.

Tampoco me puedo olvidar de mis amigos del alma Ignacio, Cristóbal, Maximiliano, Matías y David, quienes nunca me faltaron en el transcurso de la culminación de mis estudios. Las largas noches de risas, discusiones, felicidad y apoyo significaron mucho para mí.

Finalmente, agradecer a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) a través del proyecto FONDECYT Iniciación N°11240126 por el financiamiento para esta investigación.

Resumen

Los combustibles fósiles, aunque predominantes en la generación de energía, poseen un fuerte impacto ambiental, motivando la búsqueda de otras fuentes energéticas más limpias y sostenibles. Bajo este contexto, el hidrógeno emerge como un candidato ideal para el transporte energético, pues posee una alta eficiencia energética, tiene una alta disponibilidad y baja toxicidad ambiental. Sin embargo, los actuales desafíos relacionados con su almacenamiento generan un gran impedimento para su masificación y uso a gran escala.

Una solución prometedora son los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs, por sus siglas en inglés) los cuales son seguros, fáciles de transportar y poseen una alta densidad energética. El 9-etilcarbazol (9EC) emerge como un candidato bastante atractivo, pues es capaz de almacenar hasta un 5,7wt% de hidrógeno, por lo que su estudio nos permite enfrentar los desafíos técnicos de las hidrogenaciones, las cuales requieren condiciones específicas y son favorecidas por catalizadores de metales nobles como el platino, el paladio y el rutenio.

El objetivo de este trabajo fue realizar un estudio cinético de la hidrogenación de 9EC sobre un catalizador de 5wt% Ru/Al₂O₃. El catalizador fue sintetizado mediante impregnación húmeda, teniendo un área superficial específica de 209 m²/g, una dispersión del 11,6% de sus nanopartículas de rutenio y una reducción total a los 523 K.

El modelo cinético de ley de potencias obtenido mediante regresión lineal posee errores bajo el 4% y ordenes de reacción aparente entre 0,3 y 0,7 con respecto al 9EC y de orden 0,11 con respecto al hidrógeno. Para los modelos cinéticos Langmuir-Hinshelwood (L-H), se siguió la teoría postulada por Vannice y Chorkendorff, donde las aproximaciones de cuasi-equilibrio, MARI y estado estacionario fueron usadas. Para el diseño del reactor se supuso que el reactor es isotérmico, propiedades físicas constantes y sin limitaciones de transporte, lo cual fue demostrado. El primer modelo L-H se realizó sin considerar productos tuvo errores entre un 7% y un 47% teniendo consistencia física con respecto al H₂ cumpliendo con los tres criterios de Vannice, sin embargo, el ajuste gráfico no es representativo pues no presenta inhibición por productos. El segundo modelo L-H se realizó considerando que todos los productos son equivalentes al tetrahidro-9-etilcarbazol, donde se obtuvieron errores entre un 7% y un 19%. Siendo matemáticamente más exacto y presentando inhibición por productos, la entropía de adsorción del 9EC_{12H} resulta ser positiva, por lo que el modelo es descartado requiriendo un mayor análisis.

Abstract

Fossil fuels, although predominant in energy generation, have a significant environmental impact that prompts the search for cleaner and more sustainable energy sources. Based on this context, hydrogen emerges as an ideal candidate for energy transport due to its high energy efficiency and low environmental toxicity. However, current challenges related to its storage pose a significant barrier for a mass adoption scenario.

A promising solution lies in liquid organic hydrogen carriers (LOHCs), which are safe, easy to transport and have high energy density. Among these, 9-ethylcarbazole (9EC) stands out as a particularly attractive candidate, capable of storing up to 5.7 wt% of hydrogen. Its study allows us to address the technical challenges of hydrogenation, a catalytic reaction favored by noble metals like Platinum, Palladium and Ruthenium that require specific operation conditions.

The objective of this work was to conduct a kinetic study of the hydrogenation of 9EC using a 5 wt% Ru/Al₂O₃ catalyst. The catalyst was synthesized via wet impregnation, exhibiting a specific surface area of 209 m²/g, possess an 11.6% dispersion of ruthenium nanoparticles, and reduces completely at 523 K.

The power-law kinetic model, obtained through linear regression, exhibited errors below 4%, with apparent reaction orders between 0.3 and 0.7 for 9EC and 0.11 for hydrogen. For the Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic models, the theory proposed by Vannice and Chorkendorff was followed, employing quasi-equilibrium, MARI, and steady-state approximations. Reactor design assumed an isothermal reactor with constant physical properties and no transport limitations, which was demonstrated during this work.

The first L-H model, developed without considering products, exhibited errors ranging from 7% to 47%. While it showed physical consistency with respect to H₂ and met Vannice's criterias, its graphical fit was not representative as it did not account for product inhibition. The second L-H model assumed that all products were equivalent to tetrahydro-9-ethylcarbazole, yielding errors between 7% and 19%. Although being more accurate and incorporating product inhibition, the positive adsorption entropy of 9EC_{12H} rendered this model invalid, requiring further analysis.

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	4
2.1. Objetivo general	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
3. Metodología	5
3.1. Preparación y caracterización del catalizador	5
3.2. Actividad catalítica.....	8
3.3. Código en Matlab para la obtención de los órdenes aparentes con respecto al 9-etilcarbazol y el hidrógeno	10
3.4. Código en Matlab para la obtención de las constantes de adsorción y desorción del modelo Langmuir-Hinshelwood.....	11
3.4.1. Modelo del reactor	12
3.4.2. Función objetivo.....	13
3.4.3. Resolución del código	14
3.5. Mecanismo de reacción – Hidrogenación de 9-etilcarbazol	14
4. Resultados y discusión.....	16
4.1. Caracterización de los catalizadores	16
4.1.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	16
4.1.2. Difracción de rayos X	17
4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión	18
4.1.4. Reducción Programada de Temperatura – H ₂ (H ₂ -TPR).....	19
4.2. Limitaciones de transporte	21
4.2.1. Criterio de Weisz-Prater.....	21
4.2.2. Criterio de Koros y Nowak	24

4.3.	Determinación del pseudo orden de reacción con respecto al 9-etilcarbazol y el hidrógeno	25
4.3.1.	Determinación de los pseudo ordenes de reacción, constantes de velocidad y errores porcentuales absolutos	25
4.3.2.	Obtención de la energía de activación aparente	28
4.4.	Derivación de modelo Langmuir-Hinshelwood para la hidrogenación de 9-etilcarbazol .	29
4.4.1.	Suposiciones realizadas durante el desarrollo del modelo	29
4.4.2.	Modelado Langmuir-Hinshelwood	29
4.5.	Verificación de la consistencia física	31
4.6.	Resultados de los ajustes Langmuir-Hinshelwood.....	32
4.6.1.	Ajuste Langmuir-Hinshelwood sin considerar productos	32
4.6.2.	Ajuste Langmuir-Hinshelwood considerando productos	34
5.	Conclusiones	37
6.	Referencias.....	38
7.	Anexos	41
7.1.	Protocolo de reacciones en reactor Batch	41
7.2.	Solubilidad del H ₂ en ciclohexano	42
7.3.	Resultados TEM.....	43
7.4.	Criterio de Weisz-Prater y Koros y Nowak, teoría y datos experimentales.....	44
7.5.	Datos obtenidos para la obtención de pseudo orden de reacción	50
7.6.	Gráfico de la linealización de la ecuación de Arrhenius.....	57
7.7.	Obtención de ordenes de reacción aparente y parámetros cinéticos	58
7.8.	Obtención de los parámetros del modelo Langmuir-Hinshelwood para la hidrogenación de 9-etilcarbazol sin considerar productos	62
7.9.	Cálculo del área bajo la curva de los perfiles TPR-H ₂	68
7.10.	Espectroscopía de Raman – 5wt% Ru/Al ₂ O ₃	71

7.11. Gráficos de conversión, concentración y selectividad de las reacciones realizadas	75
7.12. Desarrollo completo del modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood de la hidrogenación de 9-etilcarbazol	90
7.13. Linealización de van't Hoff y obtención de constantes	93
7.14. Gráficos ajuste Langmuir-Hinshelwood sin considerar productos	94
7.15. Código Langmuir-Hinshelwood considerando productos.....	95
7.16. Graficos Modelo Langmuir-Hinshelwood tomando en cuenta el $9EC_{12H}$	99
7.17. Manual de uso reactor Parr.....	100

Índice de figuras

Figura 1.1. 1 ilustración del concepto de los LOHC junto con las condiciones de operación usualmente usadas. LOHC ⁻ indica una molécula completamente hidrógenada y LOHC ⁺ es la molécula deshidrogenada. Obtenido de [35].	2
Figura 3.2. 1 Diagrama esquematizado del sistema de reacción para la hidrogenación de 9-etilcarbazol.	8
Figura 3.4. 1 diagrama de flujo del código de MATLAB (Diego Santana, [34]).	14
Figura 3.5. 1 mecanismo de reacción de la hidrogenación de 9-etilcarbazol (a) 9EC _{0H} (b) 9EC _{4H} (c) 9EC _{8H} (d) 9EC _{6H} (e) 9EC _{10H} (f) 9EC _{12H} [14].	15
Figura 4.1. 1 Isotermas de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poros del (a) soporte (b) catalizador.	16
Figura 4.1. 2 XRD del catalizador 5wt% Ru/Al ₂ O ₃ reducido y del soporte, junto a sus patrones de referencia	17
Figura 4.1. 3 (a) TEM soporte Al ₂ O ₃ , (b) TEM soporte Al ₂ O ₃ , (c) TEM soporte AL ₂ O ₃	18
Figura 4.1. 4 (a) Catalizador con escala 200 nm (b) Catalizador con escala 100 nm (c) Clusters de nanopartículas de rutenio	19
Figura 4.1. 5 dispersión de las nanopartículas de rutenio en el catalizador 5wt% Ru/Al ₂ O ₃ .	19
Figura 4.1. 6 Perfil TPR del catalizador 5wt% Ru/Al ₂ O ₃	20
Figura 4.2. 1 ln (C _{9-EC,i} /C _{9-EC,0}) en función del tiempo a 140°C/80 bar/400 rpm/60mg catalizador.	22
Figura 4.2. 2 Número de Weisz-Prater en función del (a) radio del pellet de catalizador y (b) radio cinético del soluto.	23
Figura 4.2. 3 ln (C _{9-ec,i} /C _{9-ec,0}) de las reacciones con 10/20/40 mg de catalizador en función del tiempo.	24
Figura 4.2. 4 velocidad de reacción observada en función de la carga de catalizador.	25
Figura 4.3. 1 Ajuste ley de potencias para el efecto de (a) la temperatura y (b) la presión en la reacción.	27
Figura 4.3. 2 Ajuste ley de potencias para el efecto de la concentración inicial de 9-etilcarbazol en la reacción	27
Figura 4.6. 1 Conversión de 9EC _{0H} según ajuste Langmuir-Hinshelwood sin productos para el efecto de la temperatura.	33
Figura 4.6. 2 ln(k) o ln(K) de los resultados obtenidos para el modelo Langmuir-Hinshelwood.	33
Figura 7.3. 1 Imágenes TEM para el soporte.	43

Figura 7.3. 2 Imágenes TEM del catalizador 5wt% Ru/Al ₂ O ₃	43
Figura 7.5. 1 Concentración de 9-etilcarbazol en función del tiempo.....	50
Figura 7.5. 2 Gráfico de paridad pseudo orden 0.....	51
Figura 7.5. 3 ln(C _v /C _{A0}) en función del tiempo.....	51
Figura 7.5. 4 Gráfico de paridad pseudo orden 1.....	52
Figura 7.5. 5 1/C _A en función del tiempo.....	53
Figura 7.5. 6 Gráfico de paridad pseudo orden 2.....	53
Figura 7.6. 1 ecuación de Arrhenius linealizada para las reacciones RT1, RT2, RT3 y RT4.....	57
Figura 7.9. 1 TPR de H ₂ con línea base del catalizador 5wt% Ru/Al ₂ O ₃	68
Figura 7.9. 2 integración utilizando OriginPro.....	69
Figura 7.9. 3 Integración del perfil de TPR-H ₂ del catalizador estudiado.....	69
Figura 7.9. 4 curva de calibración TPR-H ₂	70
Figura 7.10. 1 Espectroscopía de Raman en la zona 1.....	71
Figura 7.10. 2 Espectroscopía de Raman en la zona 2.....	72
Figura 7.10. 3 Espectroscopía de Raman en la zona 3.....	72
Figura 7.10. 4 Espectroscopía de Raman en la zona 4.....	73
Figura 7.10. 5 Espectroscopía de Raman en la zona 5.....	73
Figura 7.10. 6 Espectroscopía de Raman en la zona 6.....	74
Figura 7.14. 1 Ajuste Langmuir-Hinshelwood para el efecto de la presión en la reacción.....	94
Figura 7.14. 2 Ajuste Langmuir-Hinshelwood para el efecto de la concentración inicial de 9-etilcarbazol en la reacción.....	94
Figura 7.16. 2 Ajuste Langmuir-Hinshelwood para el efecto de la presión en la reacción.....	99
Figura 7.16. 3 Ajuste Langmuir-Hinshelwood para el efecto de la concentración inicial de 9EC _{OH} en la reacción.....	99
Figura 7.17. 1 Representación del cierre en forma de cruz.....	100
Figura 7.17. 2 Anillo de sellado final del reactor Parr.....	101
Figura 7.17. 3 Indicaciones de las válvulas de alimentación, purga y manómetro respectivos.....	102
Figura 7.17. 4 Controlador del reactor Parr.....	103
Figura 7.17. 5 Controlador de temperatura del reactor Parr.....	103
Figura 7.17. 6 válvula de alimentación del reactor Parr.....	104

Índice de Tablas

Tabla 3.2. 1 reacciones realizadas para el análisis cinético de la hidrogenación de 9-etilcarbazol	9
Tabla 3.5. 1 Productos de la hidrogenación de 9-etilcarbazol.....	15
Tabla 4.1. 1 Consumo teórico y experimental del catalizador 5w% Ru/Al ₂ O ₃	20
Tabla 4.3. 1: Resultados de los órdenes aparentes y error porcentual absoluto de la ley de potencia...	26
Tabla 4.3. 2 energías de activación de la hidrogenación de 9-etilcarbazol de diferentes investigadores	29
Tabla 4.4. 1 Mecanismo de hidrogenación de 9-etilcarbazol.....	29
Tabla 4.6. 1 Resultados de las constantes de adsorción del modelo Langmuir-Hinshelwood.....	32
Tabla 4.6. 2 tabla resumen de los parámetros físicos obtenidos para el modelo Langmuir-Hinshelwood	34
Tabla 4.6. 3 resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood considerando el 9EC _{12H}	34
Tabla 4.6. 4 Ajuste Langmuir-Hinshelwood para el efecto de la temperatura en la reacción	35
Tabla 4.6. 5 Ecuaciones de Arrhenius y van't Hoff para k _D , K _{9ECOH} , K _{H2} y K _{9EC12H}	36
Tabla 4.6. 6 Tabla resumen de los parámetros para el modelo Langmuir-Hinshelwood considerando el 9EC _{12H}	36
Tabla 7.2. 1 ajuste para la obtención de la constante de Henry del hidrógeno en n-hexano.....	42
Tabla 7.4. 1 constantes obtenidas para los cálculos requeridos.....	45
Tabla 7.4. 2 resultados experimentales para la hidrogenación de 9-etilcarbazol. (C: 140°C/80 bar/400 rpm/ 60 mg cat).	46
Tabla 7.4. 3 linealización de la ley de velocidad de primer orden de la hidrogenación de 9-etilcarbazol.	46
Tabla 7.4. 4 número de Weisz-Prater en función del radio del pellet de catalizador.....	47
Tabla 7.4. 5 número de Weisz-Prater en función del radio cinético del soluto.	47
Tabla 7.4. 6 resultados experimentales para la hidrogenación de 9-etilcarbazol. (C: 140°C/80 bar/400 rpm/ 10-20 mg catalizador).	48
Tabla 7.4. 7 resultados experimentales para la hidrogenación de 9-etilcarbazol. (C: 140°C/80 bar/400 rpm/ 40 mg catalizador).	48
Tabla 7.4. 8 ln (C _{9-ec,i} /C _{9-ec,0}) de las reacciones realizadas con 10 – 20 – 40 mg de catalizador.....	49

Tabla 7.5. 1 datos experimentales de la reacción T1 (140°C/80 bar/400 rpm).....	54
Tabla 7.5. 2 concentración de 9-etilcarbazol obtenida de forma experimental y ajustada a pseudo orden 0.....	54
Tabla 7.5. 3 $\ln(C/C_{A0})$ en función del tiempo.....	55
Tabla 7.5. 4 Concentración de 9-etilcarbazol obtenida de forma experimental y ajustada a pseudo orden 1.....	55
Tabla 7.5. 5 $(1/C_A)$ en función del tiempo.	56
Tabla 7.5. 6 Concentración de 9-etilcarbazol obtenida de forma experimental y ajustada a pseudo orden 2.....	56
Tabla 7.12. 1 Mecanismo de hidrogenación de 9-etilcarbazol.....	90

1. Introducción

Hoy en día los combustibles fósiles son la primera y más atractiva opción para generar energía, ya sea para los automóviles o incluso generadores de electricidad. Sin embargo, su rápido decrecimiento en disponibilidad junto con su alto impacto al medio ambiente y calentamiento global ha motivado al ser humano a priorizar la implementación de fuentes de energía renovables que sean más limpias y sostenibles en el tiempo [1,2,3].

Ya estudiado durante un tiempo, el hidrógeno es un prometedor candidato para ser un transportador de energía, dado por su nula toxicidad al medio ambiente sumado a sus únicas características como su alto valor calorífico y alta eficiencia, donde un kilogramo de H₂ posee 140 MJ en comparación a los 44 MJ de un kilogramo de petróleo. Sin embargo, la dificultad de su almacenamiento en estado líquido debido a sus propiedades termodinámicas (altas presiones y bajas temperaturas) genera un pronunciado cuello de botella al momento de querer masificar su uso, sobre todo en su aplicación automovilística.

Siendo esta aplicación la más atractiva, el *U.S. Department of Energy (DOE)* establece ciertos criterios para el uso en automóviles, donde se destaca que la solución posea un mínimo del 5.5wt% H₂ y su liberación bajo los 473 K con baja toxicidad [4]. Sumado a esto, el DOE realizó un estudio de rendimiento del hidrógeno en una celda de combustible PEM tradicional donde 3.58 kg de H₂ fueron necesarios para manejar 480 km [5]. Entonces, es necesario encontrar una forma de almacenar una densidad de energía de hidrógeno similar a la descrita por el DOE para llegar a tener un rango de conducción comparable.

De aquí surgen los atractivos principales por los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs) por sus siglas en inglés. Los LOHCs son compuestos orgánicos cuya estructura química les permite almacenar y liberar hidrógeno de forma reversible mediante la formación y ruptura de enlaces covalentes. Normalmente estos están compuestos por moléculas aromáticas o heterocíclicas como el 9-etilcarbazol, las cuales poseen la cualidad de poder saturarse completamente de hidrógeno. Esta cualidad estructural de los LOHCs es crucial para su funcionamiento, pues permite la conversión controlada en los procesos de hidrogenación y deshidrogenación. Si bien hoy en día existen formas de almacenar hidrógeno usando tanques comprimidos a alta presión o tanques criogénicos, las ventajas que ponen en la mesa estos nuevos candidatos son la facilidad de almacenaje, alta seguridad al momento de transportarlo y sobre todo su alta densidad energética [6].

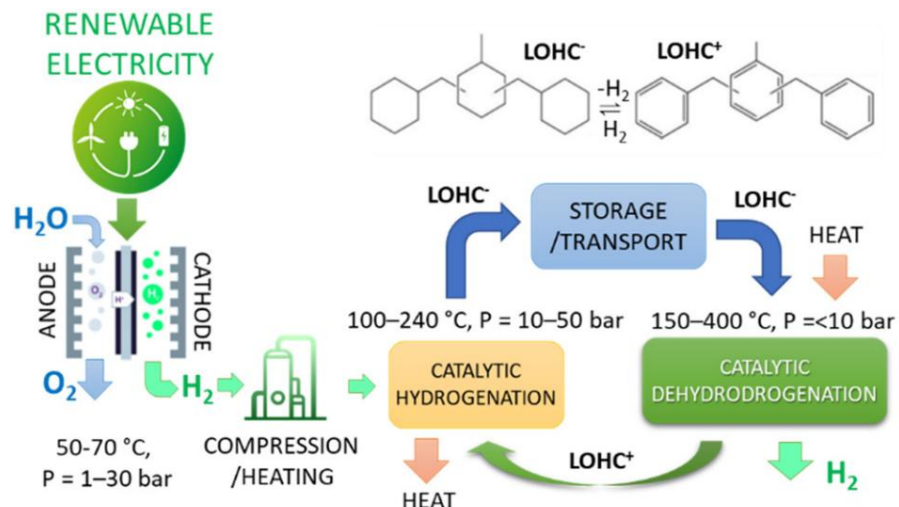


Figura 1.1. 1 ilustración del concepto de los LOHC junto con las condiciones de operación usualmente usadas. LOHC⁻ indica una molécula completamente hidrogenada y LOHC⁺ es la molécula deshidrogenada. Obtenido de [35].

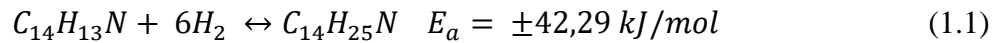
Para poder utilizar al máximo el potencial de los LOHCs, como lo indica la figura 1.1.1, es necesario realizar una hidrogenación catalítica. Con la ayuda entonces de la catálisis heterogénea es posible hidrogenar y deshidrogenar estos compuestos. Si bien estos requieren usualmente condiciones muy específicas de temperatura, presión o agitación para poder ocurrir, este tipo de reacciones han sido estudiadas de forma extensiva utilizando metales nobles como Pd, Ru, Pt, etc. [7,8,9].

Considerando lo anterior, los compuestos heterocíclicos nitrogenados tienen la particularidad de producir múltiples productos intermedios hasta llegar a saturarse de hidrógeno, lo que a su vez desactiva el metal noble del catalizador en función de la estructura de la molécula. De esta forma, el 9-etilcarbazol aparece como un candidato ideal para el almacenamiento de hidrógeno [10,11,12]. Teniendo una capacidad para almacenar hasta un 5.7wt% de hidrógeno, aún estamos lejos de los 6,5 wt% establecidos por el DOE a largo plazo [4], sin embargo, nos puede ayudar a estudiar y enfrentar los múltiples desafíos y problemas sin resolver en esta área.

Como el primer paso para utilizar los LOHCs como almacenadores de hidrógeno es la hidrogenación, es atractivo estudiar esta etapa y enfrentarse a los actuales retos asociados a ella, como lo pueden ser las condiciones óptimas de operación.

Idealmente este proceso de hidrogenación se debe llevar a cabo en condiciones medias de presión y temperatura, usando la menor cantidad de catalizador posible y sin utilizar ningún tipo de solvente, pues disminuiría su atractivo tanto económico como medio ambiental [13].

La hidrogenación de 9-etilcarbazol (Ec 1.1) se llevará a cabo en un catalizador de 5wt% de Ru soportado en óxido de aluminio, el cual según la literatura es el que entregó mejor actividad entre varios catalizadores testeados [13]. Además de su gran actividad, el rutenio dentro de los metales nobles llega a ser de los más baratos, lo que es beneficioso a largo plazo.



Entonces, estudiar la cinética de esta reacción resulta ser de alta importancia, pues el conocer cómo se comporta la reacción frente a diferentes parámetros nos permite establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo esta hidrogenación. Para poder realizar dicho análisis existen una gran variedad de modelos cinéticos, como la Ley de Potencia, el tipo Eley-Rideal y los tipos Langmuir-Hinshelwood. Este último es ampliamente utilizado en los sistemas heterogéneos, debido a su capacidad de describir reacciones catalíticas de forma detallada, considerando como pasos clave la adsorción de reactivos sobre la superficie del catalizador. Este enfoque permite incorporar fenómenos que usualmente otros modelos no consideran como la saturación de sitios activos y la competencia entre especies ofreciendo una representación física y termodinámica de la reacción, información que la ley de potencia no puede ofrecer. Sin embargo, para poder generar un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood que represente los fenómenos físicos de forma real es necesario tener una gran cantidad de datos experimentales.

Para ello, se realizaron varios experimentos de esta hidrogenación utilizando un catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃ donde se variaron múltiples parámetros como la temperatura de operación, la presión de hidrógeno, la agitación y, por último, la concentración inicial de 9-etilcarbazol.

Inicialmente se corrobora que nos encontramos en un régimen de control cinético utilizando criterios como el de Weisz-Prater y el de Koros y Nowak, lo cual es un paso crucial pues si nos encontramos en condiciones donde la transferencia de masa controla la velocidad de reacción, el modelo ajustado no es realmente representativo. Finalmente, simulando en base a la información experimental obtenida mediante las reacciones realizadas, se obtiene el modelo macrocinético Langmuir-Hinshelwood para la hidrogenación estudiada.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Estudiar experimentalmente la reacción de hidrogenación de 9-etilcarbazol sobre un catalizador de 5wt% Ru/Al₂O₃ y proponer un modelo cinético para esta reacción.

2.2. Objetivos específicos

- Estudiar las propiedades fisicoquímicas del catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃
- Desarrollar un modelo cinético Langmuir-Hinshelwood de la hidrogenación de 9-etilcarbazol utilizando un catalizador de 5wt% Ru/Al₂O₃.
- Estudiar las condiciones de control cinético en el reactor.

3. Metodología

En los siguientes apartados se presenta la metodología aplicada para la medición cinética de la reacción de hidrogenación de 9-etilcarbazol para el catalizador de 5wt% rutenio sobre alúmina. Esto es, tanto la preparación de las muestras, el equipo de laboratorio utilizado, las mediciones, criterios y métodos desarrollados para el ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos.

3.1. Preparación y caracterización del catalizador

El catalizador de Ru sobre Al_2O_3 fue sintetizado en el laboratorio CarboCat del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. El método que se optó por usar fue el de impregnación húmeda, pues permite una mejor dispersión del metal en la superficie del soporte. Cabe destacar que la opción de impregnación incipiente fue descartada debido a que, frente a altas cargas metálicas, este método puede presentar una distribución no uniforme del metal, junto con la aparición de aglomeraciones metálicas.

Se emplearon los siguientes productos para la llevar a cabo la impregnación húmeda:

- Precursor de Rutenio: AcetilAcetonato de Rutenio (III), $\text{RuC}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (Merck, CAS N° 14284-93-6, >99%)
- Soporte: óxido de aluminio, Al_2O_3 (Saint-Gobain)

El precursor de rutenio es diluido en 100 mL de etanol de alta pureza (>99%) y es posteriormente agitado en una placa magnética a 225 rpm durante 20 minutos para asegurar su completa disolución. Cabe destacar que en ciertas ocasiones la disolución mostraba dificultades con el agitador magnético, por lo que las mezclas fueron sometidas a vibraciones ultrasonido durante 5 minutos.

La impregnación húmeda fue llevada a cabo en un rotavapor a 60°C , el cual está conectado a una bomba de vacío y un sistema de destilación. Entonces, en un matraz de fondo redondo se introdujo la masa de óxido de aluminio determinada y la disolución de precursor. Una vez todo el etanol fue evaporado y se haya corroborado que la mezcla tiene forma de polvo y/o de lodo, se almacena el matraz en una estufa a 65°C por 24 horas.

Luego, el precursor de catalizador es traspasado a un crisol de porcelana y llevado a un proceso de calcinación en una mufla a 250°C durante 3 horas, manteniendo una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Luego del proceso de calcinación realizado con aire atmosférico, es necesario reducir el óxido que se generó en la superficie del catalizador. Por esto, el catalizador también fue sometido a un proceso de reducción. Empleando un reactor tubular de acero inoxidable, se somete el catalizador calcinado a un

calentamiento a 250°C por 3 horas utilizando hidrógeno gaseoso con un flujo de 30 mL/min. Estas condiciones fueron determinadas después de realizar una reducción a temperatura programada del catalizador cuyos resultados se encuentran en el inciso 4.1.4. Para llevar a cabo el calentamiento, se utilizó una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta llegar a los 250°C, temperatura a la cual el reactor se mantiene isotérmico durante 3 horas para que finalmente el horno deje de calentar. El proceso de enfriamiento fue acelerado haciendo uso de un ventilador. Una vez el catalizador se encuentre a temperatura ambiente, este fue saturado con nitrógeno gaseoso con un flujo de 30 mL/min durante 30 minutos con el objetivo de que este no se vuelva a oxidar al hacer contacto con el aire atmosférico.

Para poder caracterizar el catalizador sintetizado, se utilizaron cuatro técnicas: una reducción de temperatura programada con hidrógeno, adsorción-desorción de nitrógeno, difracción de rayos X y finalmente una microscopía de transmisión electrónica.

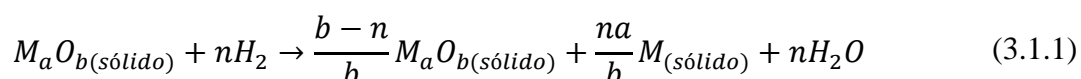
El proceso de reducción de temperatura programada de hidrógeno (TPR-H₂) es un método destructivo que sirve para caracterizar la superficie como el “bulk” del catalizador como también estudiar sus propiedades redox. [26]

Esta técnica de análisis consiste en someter un catalizador oxidado (o bien, que posea óxido) a un proceso de aumento de temperatura en el cual al mismo tiempo se le hace pasar un flujo de gas reductor (el cual generalmente es una mezcla entre hidrógeno y otros gases inertes). La tasa de reducción se obtiene monitoreando la composición del gas efluente del reactor [27].

Ahora bien, cuando se trabaja con catalizadores metálicos el paso de reducción es necesario. Esto es debido a que gracias a la reducción programada de temperatura utilizando hidrógeno, el usuario sabe a qué temperatura exactamente el catalizador llega a un estado de valencia cero, es decir, que la fase activa del catalizador esté completamente activada. Si uno no realizase este paso, podría reducirlo a una temperatura errónea lo que resultaría en un estado de activación poco óptimo [21].

Además, es posible obtener el consumo de hidrógeno total calculando el área bajo la curva del TPR previa calibración del equipo, el cual es expresado comúnmente en moles consumidos de hidrógeno por moles de átomos de metal (H₂/M) [22].

Vale decir también que la reducción programa de temperatura es una reacción química en la cual cabe la posibilidad de que no exista una conversión completa. La reducción es completa si $b = n$ y su comportamiento está descrito por la ecuación 3.1.1 [26]:



Se aplicará además la adsorción-desorción de nitrógeno, utilizando el método BET, el cual nos permite medir el área superficial de un sólido utilizando la fisorción. Utilizando un gas como el nitrógeno (N_2), podemos calcular dicha área determinando cuanto gas fue adherido a su superficie usando una cantidad determinada de material.

Este proceso se realiza a una temperatura constante, y se reduce periódicamente hasta los 77 K aproximadamente para así medir la adsorción en relación con la presión de N_2 . Usualmente el proceso inverso igual se estudia, donde se mide la desorción y equivale al aumento periódico de temperatura del material.

Usualmente, se le dice método BET pues el fenómeno que estamos causando se describe usando la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller. [21]

Por otro lado, también se someterá el catalizador a una difracción de rayos X, o por sus siglas en inglés XRD, la cual es una técnica utilizada para la caracterización de catalizadores, la cual permite identificar las fases cristalinas dentro de estos mediante parámetros estructurales de red para así obtener indicaciones sobre las fases de los sólidos cristalinos y el tamaño de las partículas.

Ahora bien, Scherrer elaboró una fórmula con la cual se puede obtener el grosor del cristal relacionando un factor K con la longitud de onda (λ) usada y el ancho de banda de difracción (β) correspondiente al ángulo de Bargg (θ). Sin embargo, en nuestro caso dado al fuerte solapamiento entre los peaks del soporte y el precursor, no se puede utilizar dicha relación la cual se expresa en la ecuación 3.1.2:

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.1.2)$$

Finalmente, se aplicará la técnica de microscopía electrónica la cual utiliza un haz de electrones para obtener imágenes de la estructura y composición de materiales a través del microscopio electrónico. El uso de electrones en vez de luz para las imágenes posee beneficios cruciales para la caracterización de catalizadores, pues nos otorga una alta resolución espacial. Esto es beneficioso para analizar la estructura cristalina de los materiales, las disposiciones atómicas y los defectos de red.

Con los resultados arrojados por este estudio, es posible determinar la dispersión del material, es decir, la fracción de átomos que está expuesta a la superficie. Para ello, se utiliza la ecuación 3.1.3 [31]:

$$D = \frac{N_s}{N_t} = \frac{6 \cdot (V_M/A_M)}{d_p} \quad (3.1.3)$$

3.2. Actividad catalítica

Para llevar a cabo el estudio cinético de la hidrogenación de 9-etilcarbazol, se utilizó un reactor batch de la marca Parr (Modelo 4670 de volumen 0,3 litros) en el Laboratorio de Carbono y Catálisis (CarboCat) ubicado en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. Previo a la realización de ensayos, se montó el sistema de reacción el cual se encuentra esquematizado en la figura 3.2.1:



Figura 3.2. 1 Diagrama esquematizado del sistema de reacción para la hidrogenación de 9-etilcarbazol.

En la figura 3.2.1 se puede ver la disposición del sistema de reacción, el cual se encuentra compuesto de una bureta con un manómetro, una manta calefactora, una bomba de refrigeración, un controlador de agitación y temperatura marca Parr (Modelo 4848) y el reactor batch que posee un manómetro, una termocupla y una válvula toma muestras incorporada.

Para analizar la composición y los productos resultantes de la reacción, se utiliza la válvula de toma muestras y se retiran muestras a lo largo de la reacción. Estas muestras se inyectarán en un cromatógrafo de gases modelo HP 4890, el cual está equipado con una columna polar, un inyector y un detector de ionización de llama. El gas portador utilizado en el cromatógrafo es nitrógeno de alta pureza (>99,999%), mientras que los gases utilizados para la ignición del FID son aire e hidrógeno de alta pureza (>99,999%).

Dado que la reacción se lleva a cabo en fase líquida, es necesario asegurar la integridad del cromatógrafo de gases para que este no se vea dañado por la presencia de líquidos. Con la finalidad de que las muestras inyectadas al cromatógrafo pasen por el detector en estado gas, el mismo software del equipo nos permite ajustar las temperaturas del horno, del inyector y del FID para evaporar las

muestras. En este caso, los productos de la hidrogenación de 9-etilcarbazol tienden a pasar por la columna en un rango de 3 minutos posterior a la inyección, junto con una temperatura de horno de 250 °C, una temperatura del FID de 250°C y una temperatura de 250°C en el inyector.

Dicho esto, se establece entonces un protocolo para llevar a cabo la reacción y así estandarizar cada reacción realizada el cual se encuentra en el anexo 7.1.

Por otro lado, en la tabla 3.2.1. se presentan las reacciones y las condiciones de operación de estas con las cuales se hará el tratamiento de datos durante este trabajo.

Tabla 3.2. 1 reacciones realizadas para el análisis cinético de la hidrogenación de 9-etilcarbazol

Reacción	Condiciones de operación					
	Temperatura [°C]	Presión [bar]	Agitación [RPM]	C _{inicial} 9EC _{0H} [mol/L]	W _{catalizador} [mg]	
RT1	140	80	400	0,0512	10	
RT2	120	80	400	0,0512	10	
RT3	100	80	400	0,0512	10	
RT4	80	80	400	0,0512	10	
RP1	120	80	400	0,0512	10	
RP2	120	70	400	0,0512	10	
RP3	120	60	400	0,0512	10	
RP4	120	50	400	0,0512	10	
RC1	120	70	400	0,0512	10	
RC2	120	70	400	0,0350	10	
RC3	120	70	400	0,0800	10	
RC4	120	70	400	0,1000	10	
RA1	140	80	300	0,0512	100	
RA2	140	80	400	0,0512	100	
RA3	140	80	500	0,0512	100	
RM1	140	80	400	0,0512	10	
RM2	140	80	400	0,0512	20	
RM3	140	80	400	0,0512	30	
RM4	140	80	400	0,0512	40	
RM5	140	80	400	0,0512	60	
RM6	140	80	400	0,0512	100	

3.3. Código en Matlab para la obtención de los órdenes aparentes con respecto al 9-etilcarbazol y el hidrógeno

Para poder determinar si el ajuste tipo Langmuir-Hinshelwood a realizar describe los datos experimentales, hay que determinar los órdenes aparentes de la reacción. En un principio, se hizo la suposición de que el reactivo limitante es el 9-etilcarbazol (A) y que el hidrógeno se encontraba en exceso. Entonces, la cinética de la reacción debiese seguir la siguiente forma [33]:

$$-r_A = k \cdot C_A^\alpha \quad (3.3.1)$$

Sin embargo, al realizar los experimentos relacionados con la variación de la presión de hidrógeno en la reacción, se observó que a medida que esta baja, también lo hacía su conversión. Entonces, en realidad la reacción de hidrogenación debiese seguir el siguiente formato:

$$-r_A = k' \cdot C_A^\alpha \cdot C_{H_2}^\beta \quad (3.3.2)$$

Entonces, para poder encontrar estos valores, haremos uso de una regresión no lineal en base a mínimos cuadrados según la ecuación 3.2.1:

$$f = \sum_{i=1}^n (t_{i,exp} - t_{i,teo})^2 \quad (3.3.3)$$

Entonces, definiremos el tiempo teórico según lo estipulado por H. Scott Fogler [33]:

$$t = \frac{1}{k} \left[\frac{C_{A0}^{(1-\alpha)} - C_A^{(1-\alpha)}}{(1-\alpha)} \right] \quad (3.3.4)$$

El código utilizado se encuentra dividido en dos partes. La primera parte es la cual almacena y define los parámetros experimentales obtenidos para tanto el tiempo como las concentraciones de tanto el 9-etilcarbazol como el hidrógeno en los tiempos definidos en el anexo 7.7. Además, para facilitar la lectura y la precisión de los datos, se inserta también la generación de una tabla la cual permitirá identificar fácilmente a qué reacción experimental corresponden los valores optimizados.

La segunda parte del código corresponde al planteamiento de las funciones objetivo para luego realizar la búsqueda de los parámetros óptimos. Ahora, si bien esta parte del código fue realizada utilizando las mismas funciones que tiene incorporada el software de MATLAB, se hizo uso de un script dado la necesidad de realizar acciones agrupadas. Para profundizar un poco más en el contenido del código en sí, este funciona utilizando la función *fminsearch* y un ciclo *for*.

Dentro de este ciclo *for* se plantea en primer lugar la primera función objetivo equivalente a la ecuación (3.3.3) a la cual se reemplaza el término $t_{i,teo}$ por la ecuación (3.3.4). Planteando los valores iniciales supuestos en un vector x_{0-1} , optimizamos la función objetivo con *fminsearch*. Posterior a esto, guardamos los valores iniciales para plantear la segunda función objetivo.

Como la primera parte del ciclo for se realizó utilizando el formato de la ecuación (3.3.1), podemos descomponer el resultado del kopt obtenido de la siguiente manera:

$$k_{opt} = k_1 \cdot C_{H_2}^\beta \quad (3.3.5)$$

Entonces podemos realizar la misma optimización realizando una regresión no lineal con mínimos cuadrados, donde la función objetivo es la siguiente:

$$f = \sum_{i=1}^n \left(k_{opt} - k_1 \cdot C_{H_2}^\beta \right)^2 \quad (3.3.6)$$

Posterior a esto, se quiere calcular el error porcentual absoluto entre el modelado teórico y los datos obtenidos de forma experimental. Para ello, utilizaremos la función *interp11*, el cual calculara la concentración de 9-etilcarbazol para cada punto interpolando el ajuste matemático. Entonces, calculamos el error porcentual absoluto con la ecuación (3.2.7)

$$APE[\%] = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\frac{C_{A,interpolada} - C_A}{C_{A,interpolada}} \cdot 100}{n} \right| \quad (3.3.7)$$

Ambas regresiones lineales junto al error porcentual absoluto quedan organizadas en una tabla en la misma caja de resultados de MATLAB. El código utilizado puede ser encontrado en el anexo 7.7 de este trabajo.

3.4. Código en Matlab para la obtención de las constantes de adsorción y desorción del modelo Langmuir-Hinshelwood

Para poder determinar un ajuste cinético que sea acorde a los valores que se obtuvieron de forma experimental, se utiliza la minimización del error al cuadrado entre los valores experimentales y los valores obtenidos por el modelo matemático según la ecuación (3.4.1):

$$f = \sum_{i=1}^n (x_{i,exp} - x_{i,teo})^2 \quad (3.4.1)$$

Donde,

- f es la función por minimizar
- $x_{i,exp}$ es el dato experimental de conversión en el tiempo i
- $x_{i,teo}$ es el dato teórico de conversión en el tiempo i
- n es el tiempo experimental

El desarrollo de esta minimización será llevado a cabo en el software MATLAB con un código ya desarrollado por Diego Santana [34], el cual se encuentra en el anexo 7.8 y fue modificado para suplir

las condiciones de nuestra reacción. Todos los programas necesarios para poder ejecutar el código son también nombrados en el anexo previamente mencionado.

El código se encuentra dividido en tres partes. La primera parte determina y plantea las ecuaciones del reactor, para luego seguir con la parte del planteamiento de la función objetivo para finalizar con la búsqueda de los parámetros óptimos. Si bien las primeras dos partes están realizadas con funciones propias de MATLAB, su última parte corresponde a una secuencia de acciones agrupadas en un script. A continuación, profundizaremos en el contenido de cada una de sus partes junto con la lógica detrás de estos.

La obtención del modelo Langmuir-Hinshelwood de la hidrogenación de 9-etilcarbazol está detallada en el inciso 4.5 y en el anexo 7.13. Para facilitar la comprensión del programa como tal, se utilizará la nomenclatura utilizada en MATLAB para encontrar los parámetros cinéticos.

Para la hidrogenación, tenemos entonces la ecuación (3.4.2):

$$r_{9EC_{0H}} = k_1 \left[\frac{C_{9EC_{0H}} C_{H_2} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot \frac{C_{9EC_{12H}}}{C_{H_2}^5}}{\left(K_2 C_{9EC_{0H}} + K_3 C_{9EC_{12H}} + K_4 C_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right] \quad (3.4.2)$$

Donde,

- k_1 es la constante de reacción
- K_2 es la constante de adsorción del 9-etilcarbazol
- K_3 es el inverso de la constante de adsorción del tetrahidro-9-etilcarbazol
- K_4 es la constante de adsorción del hidrógeno

3.4.1. Modelo del reactor

Gracias a la estructura *function*, podemos declarar las variables de entrada para llevar a cabo nuestra optimización de parámetros. Entre estas se encuentran la concentración inicial de 9-etilcarbazol, los parámetros a optimizar, la masa de catalizador, las temperaturas a condiciones estándar y de operación, las presiones a condiciones de operación, la constante de los gases y el volumen de control del reactor. Además, no es necesario definir la constante de equilibrio K_{eq} para las condiciones dadas pues la reacción no se encuentra en equilibrio.

Como la reacción llevada a cabo fue realizada en un reactor batch, la ecuación de diseño es la siguiente (3.4.3) [33]:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A \quad (3.4.3)$$

Donde:

- C_A es la concentración molar de la especie A (9-etilcarbazol)
- r_A es la ley cinética de la reacción

La ecuación diferencial es resuelta utilizando el comando *ode15s*, el cual como resultado genera un vector de tiempo y un vector de concentraciones, que es equivalente al consumo de 9-etilcarbazol a lo largo del tiempo. Entonces, para determinar la concentración esta se estimará en función de la conversión en el tiempo determinado según la ecuación (3.3.4):

$$X_i = \frac{C_{A0} - C_{A,i}}{C_{A0}} \quad (3.4.4)$$

Donde,

- X_i es la conversión de 9-etilcarbazol en el tiempo i
- $C_{9\text{ECOH},i}$ es la concentración de 9-etilcarbazol inicial
- $C_{9\text{ECOH},i}$ es la concentración de 9-etilcarbazol en el tiempo i

3.4.2. Función objetivo

Para poder definir la función objetivo, es necesario declarar el vector x_0 que definimos al comienzo. Este debe poseer una cantidad j de componentes con los n parámetros a optimizar. Para ello, utilizaremos la estructura *function* de MATLAB, donde:

- $x(1) = k_1$
- $x(2) = K_2$
- $x(3) = K_3$
- $x(4) = K_4$

Posterior a ello, definimos los datos experimentales obtenidos de conversión. Como realizamos varias reacciones, hay que ejecutar varias veces el código modificando el vector de conversiones requerido. Ejecutado el código, se genera entonces el vector de concentraciones del experimento, el cual relaciona el inciso de función objetivo con el inciso del modelo del reactor.

Como los experimentos fueron llevados en un reactor Batch, para el ambiente del modelo se define un vector de tiempo compuesto de m componentes, con m cantidad de datos experimentales. De esta forma, si una concentración se obtuvo a $t = 300$ s (por ej.), se debe elegir el par ordenado (t,C) en que $t = 300$ s 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 (3.4.1).

3.4.3. Resolución del código

Ya descritas las funciones previamente mencionadas, se compila el código para realizar la optimización. Definimos nuestro punto inicial x_0 y le pedimos a MATLAB que muestre cada iteración realizada con un máximo de 1000.

El método de optimización escogido es Nelder-Mead el cual ha demostrado ser eficiente para funciones objetivo de este tipo. Dicho método está ya incorporado en el software MATLAB utilizando el comando *fminsearch* para resolverlos sin restricción. Dado que las constantes de adsorción no pueden ser negativas, es necesario restringir nuestro código para evitar incongruencias matemáticas (valores inferiores a 0). Para ello, podemos recurrir a un add-on de MATLAB llamado *fminsearchbnd*, el cual permite restringir los valores. Utilizando este último comando, podemos resolver entonces el problema de optimización.

Para otorgar una mayor claridad a la comprensión del código y como este funciona, se adjunta un diagrama de flujo de los pasos a seguir que realiza este mismo.

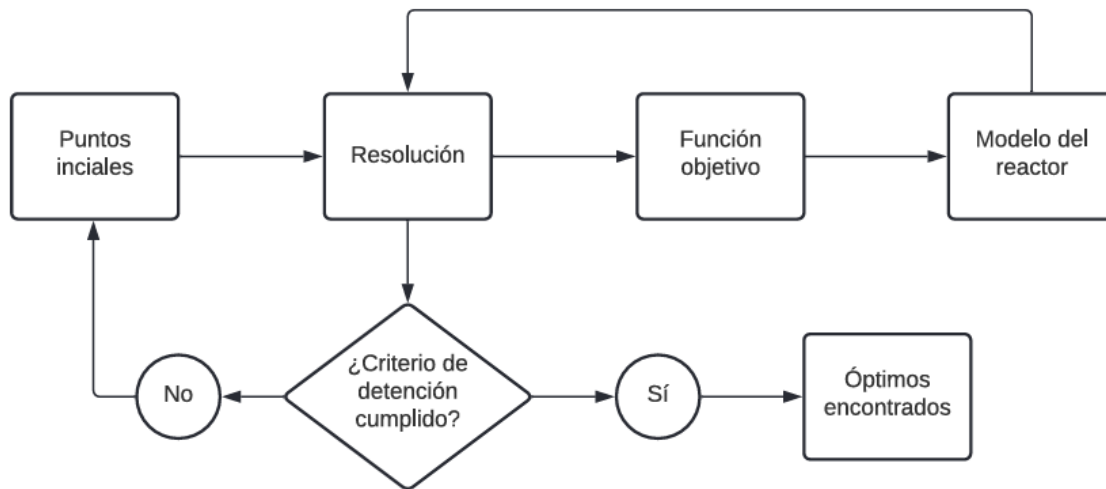


Figura 3.4. 1 diagrama de flujo del código de MATLAB (Diego Santana, [34])

En palabras más simples, el inciso 3.4.3 necesita información del inciso 3.4.2, el cual necesita información del inciso 3.4.1 para poder encontrar los parámetros cinéticos óptimos.

Se destaca que para la ejecución de esta optimización se consideran propiedades físicas constantes, un diseño ideal del reactor (temperatura y presión constantes) y que no existen limitaciones de transporte de masa, lo cual es visto más a fondo en el inciso 4.3.

3.5. Mecanismo de reacción – Hidrogenación de 9-etilcarbazol

Como ya se ha estudiado previamente, es común que dependiendo de cuál catalizador se utilice, el camino que tome la reacción cambie o sufra ligeros cambios. Para la hidrogenación del 9-etilcarbazol,

tanto K. Eblagon como F. Sotoodeh [13] [14] estudiaron el mecanismo de reacción, la primera para un catalizador de 5wt% Ru/Al₂O₃, catalizador con el cual se trabajará durante esta memoria, y el segundo con un catalizador en base a paladio. Entonces, en la tabla 3.5.1. se dispone una tabla resumen de la nomenclatura que se usará para los productos y en la figura 3.5.1. se muestra el mecanismo de reacción ya estudiado.

Tabla 3.5. 1 Productos de la hidrogenación de 9-etilcarbazol

Compuesto	Abreviación
9-etilcarbazol	9EC _{0H}
Dihidro-9-etilcarbazol	9EC _{2H}
Tetrahidro-9-etilcarbazol	9EC _{4H}
Hexahidro-9-etilcarbazol	9EC _{6H}
Octahidro-9-etilcarbazol	9EC _{8H}
Decahidro-9-etilcarbazol	9EC _{10H}
Dodecahidro-9-etilcarbazol	9EC _{12H}

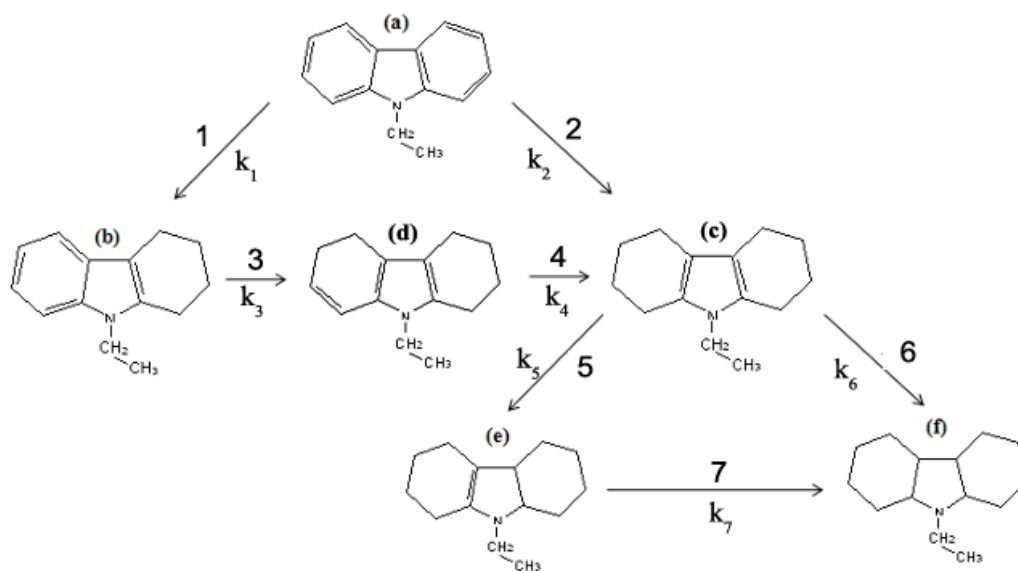


Figura 3.5. 1 mecanismo de reacción de la hidrogenación de 9-etilcarbazol (a) 9EC_{0H} (b) 9EC_{4H} (c) 9EC_{8H} (d) 9EC_{6H} (e) 9EC_{10H} (f) 9EC_{12H} [14].

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de los catalizadores

4.1.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Mediante el análisis de la fisisorción de N₂ a 77K se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de tanto el catalizador de 5wt% Ru/Al₂O₃ como de su soporte. Las isotermas graficadas se encuentran en las figuras 4.1.1.(a) y 4.1.1.(b). Adicionalmente, en conjunto con las isotermas también se presentan las propiedades superficiales características del catalizador, como lo son su área superficial específica obtenida mediante el método BET y el volumen y distribución de los poros utilizando el método BJH en conjunto con Harkins-Jura y la corrección de Faass. [38]

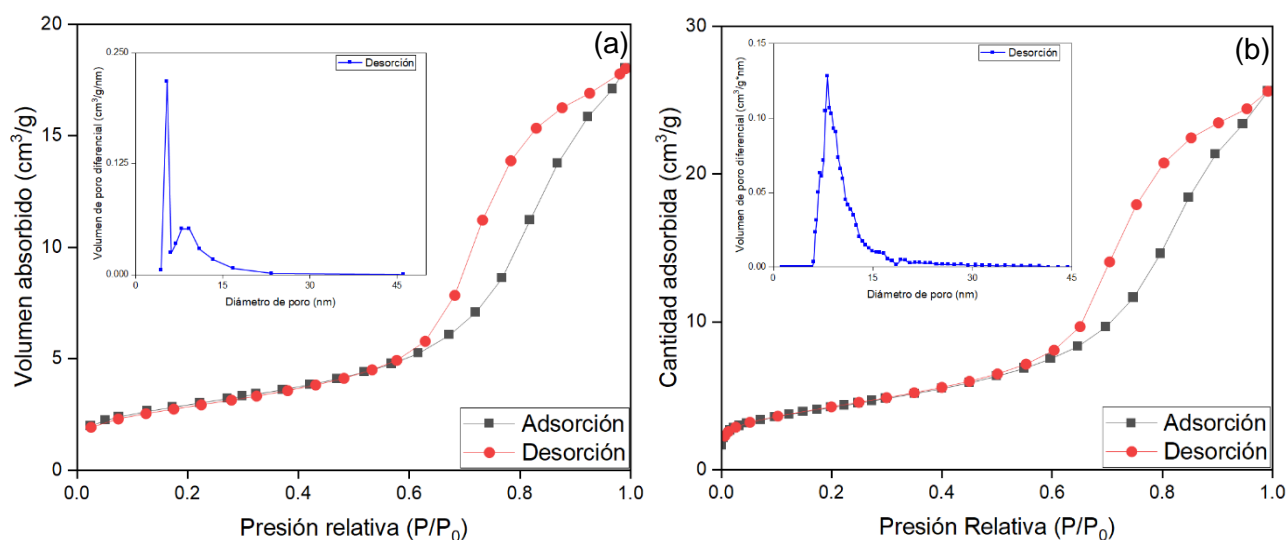


Figura 4.1. 1 Isotermas de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poros del (a) soporte (b) catalizador

Las figuras previamente mencionadas muestran las isotermas de tanto el soporte como el catalizador, las cuales son clasificadas como tipo IV según la IUPAC [36]. Esta clasificación es característica de las estructuras mesoporosas, donde el diámetro de partícula se encuentra en un rango entre los 2 hasta los 50 nm. Analizando las áreas superficiales específicas de los materiales estudiados, estos son casi idénticos. El óxido de aluminio posee un área superficial de 210 m²/g, la cual resulta ser ligeramente superior a la del catalizador sintetizado, siendo este último de 209 m²/g. De esto se puede inferir que las nanopartículas de rutenio están bien dispersas en el soporte, y que la impregnación de la fase activa en el soporte no posee un efecto destructivo en el material.

Además, del gráfico de distribución de tamaño de poros, se obtiene que ambos materiales sugieren una estructura mesoporosa, donde se sugiere un diámetro de poro entre 6 y 15 nm para el soporte y un diámetro de poro entre los 8 y 15 nm un diámetro para el catalizador sintetizado. Esto también

explicaría también el por qué la existencia de histéresis de tipo I(a), pues, según la IUPAC, lo previo ocurre cuando el ancho del poro analizado sobrepasa el ancho de poro crítico a las condiciones analizadas. En nuestro caso, para el nitrógeno a 77 K esto ocurre comúnmente cuando el diámetro de los poros es mayor a 4 nm, valor cual coincide tanto para el soporte como para el catalizador sintetizado [36].

4.1.2. Difracción de rayos X

En la figura 4.1.3 se muestran los difractogramas realizados para el soporte y el catalizador de 5wt% Ru/Al₂O₃, donde los picos del soporte se mantienen y se observan en el catalizador sintetizado. Para el procesamiento de datos e identificación de la presencia de fases cristalinas se hizo uso del software *X'Pert Highscore*, junto con la base de datos COD y RRUFF.

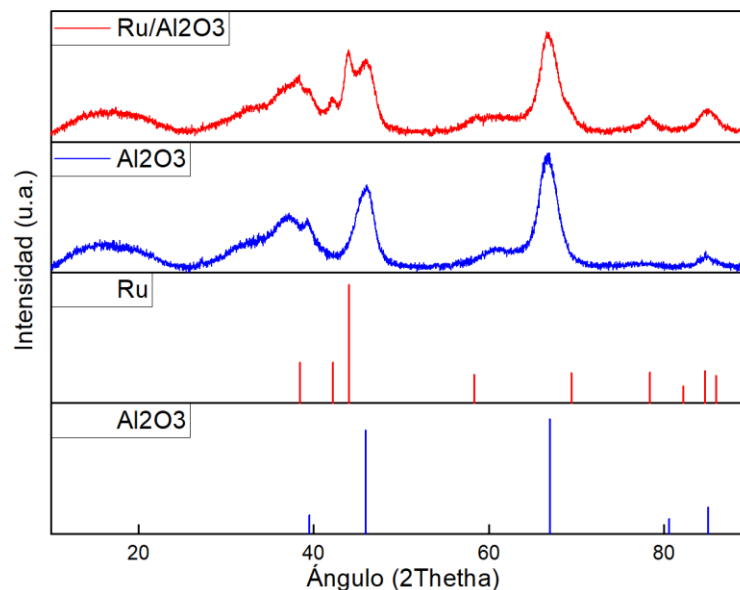


Figura 4.1. 2 XRD del catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃ reducido y del soporte, junto a sus patrones de referencia

Los ángulos de difracción de 43.9° corresponden al plano (101) y el ángulo 58.6° al plano (102) del bulk hexagonal del rutenio (ICDD-JCPDS Card No. 06-0663) [23]. Además, se presencia el ángulo de difracción de 45.9°, el cual es consistente con el plano (400) del γ -óxido de aluminio cúbico y el ángulo de difracción 66.95°, consistente con el plano (440) del γ -óxido de aluminio [28].

Por otro lado, se observa el solapamiento de los ángulos de difracción del plano (101) del bulk hexagonal del rutenio y del plano (400) del γ -óxido de aluminio cúbico. Por esta razón, no ha sido posible poder calcular y determinar el tamaño de los cristales de las nanopartículas de rutenio utilizando la ecuación formulada por Scherrer [27].

Cabe además señalar que no se observan picos relacionados con el óxido de rutenio (RuO_2), sin embargo, si el catalizador se deja en contacto con aire atmosférico durante mucho tiempo este puede llegar a oxidarse. [13] Por ende, podemos inferir que las nanopartículas de rutenio se encuentran en un estado de valencia cero (Ru) [23], lo que se confirma además con los resultados obtenido de la actividad catalítica.

4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión

Gracias a la microscopía electrónica de transmisión se puede confirmar la suposición realizada en el inciso 4.1.1, donde se termina por confirmar que las nanopartículas de rutenio, las cuales pueden ser identificadas como puntos negros de tonalidad oscura, se encuentran bien dispersas en el soporte. Dada la tecnología utilizada en esta caracterización, las imágenes TEM (por sus siglas en inglés) muestran la cantidad de electrones reflejados en el material. Entonces, como el rutenio es más denso que el soporte de óxido de aluminio, este tiene a reflejar más electrones resultando en un color más oscuro. Esto se ve evidenciado en la figura 4.1.3 y 4.1.4, donde se muestran tres imágenes TEM del soporte γ -óxido de aluminio y del catalizador 5wt% Ru/ Al_2O_3 respectivamente. Por otro lado, en la figura 4.1.2(c) se pueden apreciar pequeñas formaciones de grupos de nanopartículas provocadas por el alto contenido metálico del catalizador [30].

Además, se calcula la dispersión de las nanopartículas de rutenio del catalizador, creando un histograma y modelando la dispersión mediante una distribución normal utilizando el programa Origin, el cual se muestra en la figura 4.1.5. De esta misma figura podemos determinar que en promedio las nanopartículas de rutenio tienen un diámetro de 11,1 nm, con una variación de 2,7 nm.

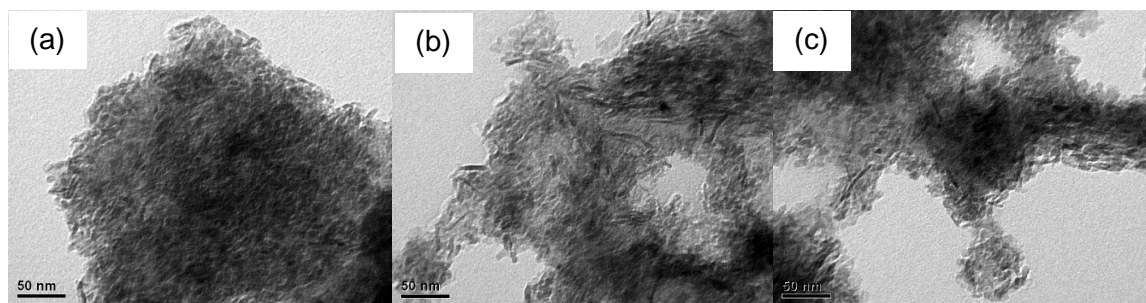


Figura 4.1. 3 (a) TEM soporte Al_2O_3 , (b) TEM soporte Al_2O_3 , (c) TEM soporte Al_2O_3

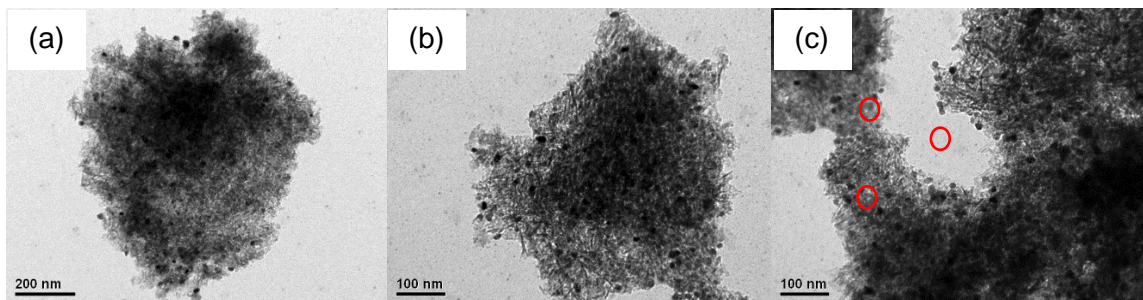


Figura 4.1. 4 (a) Catalizador con escala 200 nm (b) Catalizador con escala 100 nm (c) Clusters de nanopartículas de rutenio

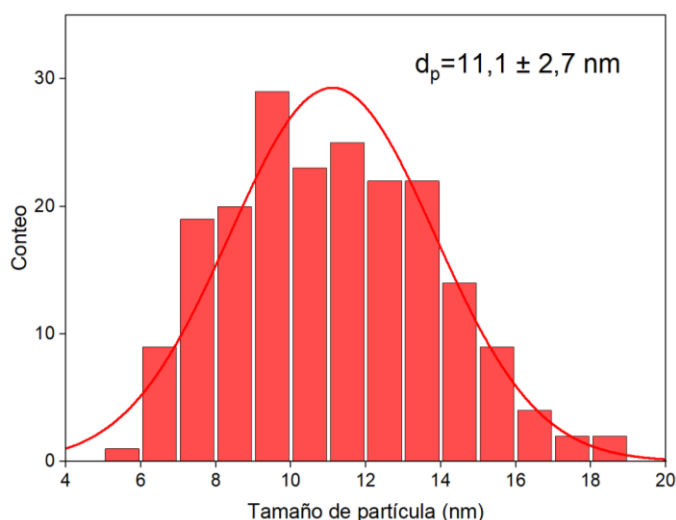


Figura 4.1. 5 dispersión de las nanopartículas de rutenio en el catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃.

Ahora, utilizando la ecuación 1.4 y los datos disponibles en [31], podemos obtener la dispersión del rutenio en el catalizador en la ecuación (4.3):

$$D = 6 \cdot \frac{13,65}{6,35} \text{ \AA} \cdot \frac{0,1 \text{ nm}}{1 \text{ \AA}} \cdot \frac{1}{11,108 \text{ nm}} \cdot 100 = 11,6 \% \quad (4.3)$$

El resto de las imágenes TEM obtenidas se encuentran en la sección de anexos, inciso 7.3.

4.1.4. Reducción Programada de Temperatura – H₂ (H₂-TPR)

Según K. Eblagon y F. Sotoodeh [13] [14], la fase activa para la hidrogenación de 9-etilcarbazol es Ru⁰, es decir el rutenio completamente reducido. Para asegurarnos que al finalizar la reducción del catalizador solo exista dicha fase activa en su superficie y no tengamos el material orgánico del precursor, el TPR nos permite saber a qué temperatura el óxido termina por reducirse. Entonces, según M. Shirai *et al.* y M.F. Williams *et al.*, la presencia de oxígeno a temperatura ambiente en la superficie de un catalizador de rutenio puede formar una pequeña capa de óxido, la cual puede volverse más gruesa a medida que este se encuentre expuesto a mayores temperaturas lo que afecta drásticamente

la actividad del catalizador. [8] [9] Por ende, en la figura 4.1.6 se presenta el perfil de consumo de H₂ durante la reducción del catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃ a temperatura programada.

El perfil del TPR del catalizador estudiado muestra tres picos, a 413K, 433K y 468K aproximadamente, lo que nos indica que a esta última temperatura el óxido de rutenio se encontrará completamente reducido. Según K. Eblagon [13], la especie más estable del óxido de rutenio corresponde al RuO₂, el cual posee un estado de oxidación +4. En contraste con K. Eblagon, el TPR de su catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃ comercial solo mostraba un pico a los 390 K aproximadamente. Por otro lado, según M. J. Mendes *et al.* [37], al realizar el TPR a su catalizador, encontró solo un pico dominante a los 473K, muy similar a lo encontrado en este trabajo. Entonces, para corroborar el estado de oxidación del óxido de rutenio en la superficie, el catalizador calcinado fue sometido a una espectroscopía de Raman, el cual su análisis se encuentra en el anexo 7.10. Dicho esto, sumado a la baja intensidad que poseen los primeros dos picos, se podría atribuir que estos se atribuyen a la existencia de diferentes tamaños de partícula de óxido de rutenio presentes en la superficie del catalizador.

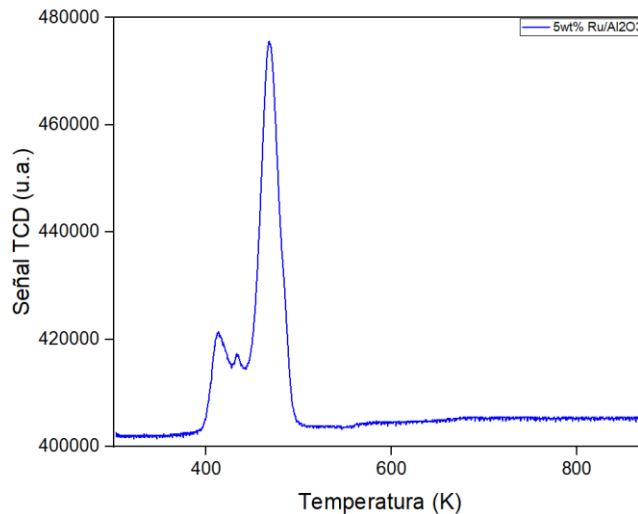


Figura 4.1. 6 Perfil TPR del catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃

Por otro lado, se calcula el área bajo la curva del perfil TPR del catalizador sintetizado según el procedimiento descrito en el anexo 7.9 con el fin de verificar si la reducción del catalizador fue completa. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la tabla 4.1.1:

Tabla 4.1. 1 Consumo teórico y experimental del catalizador 5w% Ru/Al₂O₃

Catalizador	Masa [g]	Consumo de H ₂ teórico [μmol]	Consumo de H ₂ experimental [μmol]	Razón Exp./Teórico
5wt% Ru/Al ₂ O ₃	$5 \cdot 10^{-2}$	49,5	38,1	0,8

Los resultados obtenidos sobre el consumo de H₂ en el catalizador sintetizado muestra una razón cercana a 1, por lo que uno podría argumentar que la síntesis y reducción del catalizador se realizó en su totalidad. Esto también se refuerza con los resultados obtenidos en el XRD, donde no se observan ángulos de difracción relacionados con el óxido de rutenio RuO₂.

4.2. Limitaciones de transporte

Para poder realizar estudios cinéticos, es de suma importancia que los datos experimentales obtenidos se encuentren en régimen cinético. Esto quiere decir que el paso de la reacción que limite la velocidad de esta sea la cinética y no exista un control por algún gradiente de masa como lo pueden ser los pasos difusionales.

Esto es crucial, pues es muy difícil obtener ecuaciones de velocidad precisas y fieles si los datos se encuentran bajo las limitaciones de transporte. Estas limitaciones de transporte se calcularon en base a un banco de reacciones llevadas a cabo durante 6 horas a 140°C, 80 bar de presión y una agitación de 400 rpm, donde se varió la cantidad de catalizador entre 10 y 60 mg.

Para poder determinar si existen limitaciones difusionales intrapartícula, se utilizaron dos criterios diferentes: el primero, siendo el número de Weisz-Prater y un segundo criterio siendo el de Koros y Nowak.

4.2.1. Criterio de Weisz-Prater

Para determinar el criterio de Weisz-Prater se utilizará el material teórico el cual se encuentra en el anexo 7.4. Con ello, definimos a continuación los factores que serán constantes durante este ejemplo de cálculo, las cuales se encuentran en la tabla 7.4.1. Cabe recalcar que no se encontró un valor exacto para el radio cinético de la molécula de 9-etilcarbazol, pero Farnaz Sotoodeh definió un radio cinético para el producto final de la hidrogenación del reactivo siendo el 1,2,3,4-tetrahydro-9-etilcarbazol, por lo que se usará dicho radio para los cálculos preliminares [14].

Con lo previo, podemos definir entonces la difusión del bulk y, por consiguiente, la difusión efectiva. Entonces:

$$D_{bulk} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \mu \cdot \pi \cdot R_{k,soluto}} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 413}{6 \cdot \pi \cdot 2,529 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-5}} = 2,392 \cdot 10^{-9} \left[m^2/s \right]$$

$$D_{eff} = \frac{D_{bulk} \cdot \phi_p \cdot \sigma_c}{\tilde{\tau}} = \frac{2,392 \cdot 10^{-9} \cdot 0,634 \cdot 0,8}{1,182} = 1,026 \cdot 10^{-9} \left[m^2/s \right]$$

Con esto, tenemos casi todo definido para determinar el criterio de Weisz-Prater. Sin embargo, aún nos falta determinar la velocidad de la reacción. Entonces, utilizando los datos experimentales de la

reacción realizada utilizando 60 mg de catalizador a 140°C, 80 bar y 400 rpm de agitación, se obtienen los datos de tiempo, conversión y concentración los cuales se encuentran disponibles en la tabla 7.4.2. Según Ming Yang et al [17], la hidrogenación de 9-etilcarbazol es una reacción de primer orden con respecto al 9-etilcarbazol, por ende, la ley de velocidad de la reacción posee la siguiente forma:

$$r_{9EC} = k \cdot C_{9EC}^1$$

Por consiguiente, podemos linealizar esta ecuación utilizando logaritmo natural y según la literatura [17] podemos llegar a la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{C_{9-EC,i}}{C_{9-EC,0}}\right) = -k \cdot t$$

Tomando los datos de concentración de la reacción previamente mencionada, podemos llegar a la siguiente gráfica de la figura 4.2.1. utilizando los datos de la tabla 7.4.3:

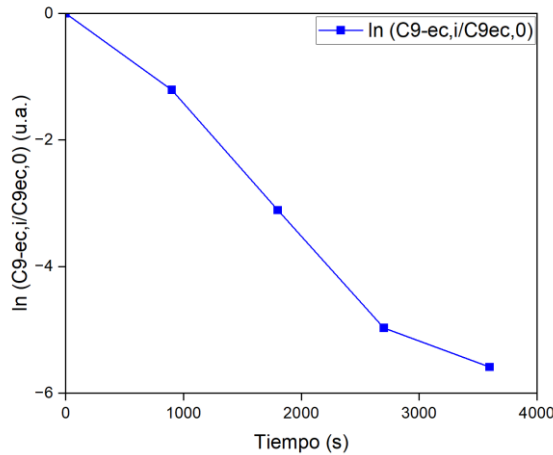


Figura 4.2. 1 ln (C_{9-EC,i}/C_{9-EC,0}) en función del tiempo a 140°C/80 bar/400 rpm/60mg catalizador.

Como lo plantea la linealización realizada, la pendiente del gráfico es equivalente a -kt. Entonces:

$$\ln\left(\frac{C_{9-EC,i}}{C_{9-EC,0}}\right) = -kt = -0,0017 \cdot t$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción en s⁻¹.

Entonces, como queremos tener r_{obs,0} este valor tenemos que multiplicarlo por la concentración inicial. Por ende:

$$r_{obs,0} = k \cdot C_{9-EC,0} = 0,0017 \cdot 0,0512 = 0,00008755 \frac{mol}{L \cdot s}$$

Con este dato, podemos ya finalmente determinar el número de Weisz-Prater y determinar si se cumple con el criterio. Entonces, según la ecuación (7.4.1):

$$N_{W-P} = \frac{0,08704 \cdot (1,14 \cdot 10^{-4})^2}{51,2 \cdot 1,026 \cdot 10^{-9}} = 0,0215 \leq 0,3$$

Se ve entonces que el criterio de Weisz-Prater se cumple para las condiciones propuestas. Además de este procedimiento, se plantearon dos casos: ¿Qué sucede si el radio del pellet de catalizador o el radio cinético del soluto no son constantes?

Para responder a estas incógnitas, se variaron estos parámetros y se determinó el número de Weisz-Prater para múltiples casos, y se graficó su comportamiento. Las gráficas resultantes se muestran en la figura 4.2.2.(a) y 4.2.2.(b), donde los datos crudos se encuentran en las tablas 7.5.4 y 7.5.5.

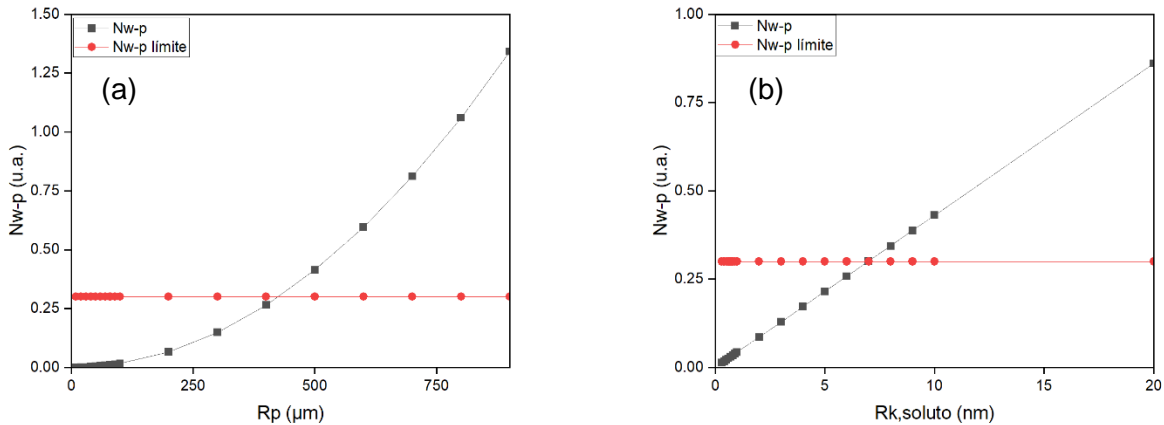


Figura 4.2. 2 Número de Weisz-Prater en función del (a) radio del pellet de catalizador y (b) radio cinético del soluto

Como se observan en las figuras 4.2.2.(a) y 4.2.2.(b), se agregó una recta la cual representa un valor de 0,3 (máximo admisible) para el número de Weisz-Prater. Con estos gráficos, uno puede descartar grandes factores influyentes en la transferencia de masa, donde se incluye el radio del catalizador y el radio cinético del soluto. Dado que el catalizador no fue tamizado y se supuso que su radio era suficientemente pequeño, se planteó el caso donde el radio de este no fuese uniforme y se determinó el número de Weisz-Prater para varios radios, donde se determinó que existía control difusional cuando el catalizador presentaba un radio mayor a 400 nm. De la misma manera, nos pusimos en el caso donde el radio cinético del soluto también fuese incorrecto, donde se determinó que existía control difusional cuando el radio cinético del soluto superaba los 6 nm. Ahora, apoyándonos del caso donde se realizó la reacción con 60 mg de catalizador, junto con todo el banco de datos experimental, podemos descartar casi toda existencia de control difusional o limitaciones de transporte en esta reacción y que el paso cinéticamente dominante es la reacción de superficie.

4.2.2. Criterio de Koros y Nowak

El criterio de Koros y Nowak establece que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de material activo en la partícula siempre y cuando nos encontremos en régimen de control cinético [16] [18]. Si bien busca demostrar lo mismo que el criterio de Weisz-Prater, este no depende del orden de reacción y se mide exclusivamente de forma experimental.

Esto fue analizado más a fondo por Madon y Boudart, los cuales propusieron una prueba que confirmaría si una reacción ocurre en ausencia de efectos limitantes de transferencia de masa, calor, envenenamiento, entre otros. Su metodología se explica más a fondo en el anexo 7.4.

Entonces, para poder analizar este criterio, tomaremos las reacciones realizadas con 10 mg, 20 mg y 40 mg de catalizador. Los resultados de las reacciones se presentan en las tablas 7.4.6 y 7.4.7.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito con el criterio de Weisz-Prater, obtenemos las constantes de velocidad de reacción para las reacciones de 10, 20 y 40 mg de catalizador. Entonces, graficamos los puntos descritos en la tabla 7.5.8 en la figura 4.2.3:

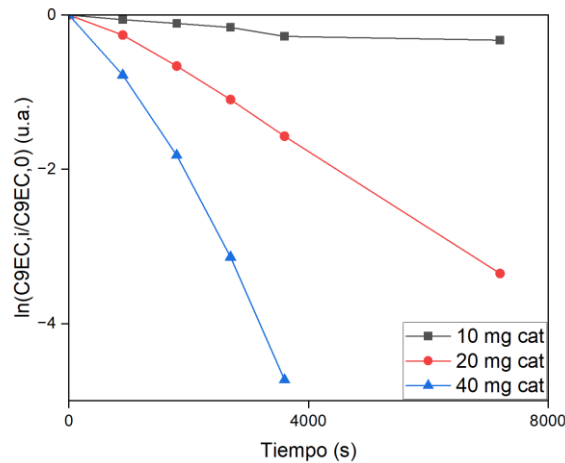


Figura 4.2. 3 $\ln(C_{9-ec,i}/C_{9-ec,0})$ de las reacciones con 10/20/40 mg de catalizador en función del tiempo.

De esto, definimos entonces las constantes de velocidad de las reacciones:

$$k_{10mg} = 0,000083 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{20mg} = 0,000449 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{40mg} = 0,001710 \text{ s}^{-1}$$

Para poder verificar la prueba de Madon-Boudart, necesitamos obtener la velocidad de reacción observada de cada una de estas reacciones. Entonces, sabiendo que la concentración inicial de cada reacción es de 0,0512 mol/L:

$$r_{obs,10mg} = k_{10mg} \cdot 0,0512 \cdot \frac{1}{0,01 \text{ g}_{cat}} = 0,004608 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1}$$

$$r_{obs,20mg} = k_{20mg} \cdot 0,0512 \cdot \frac{1}{0,02 \text{ g}_{cat}} = 0,03072 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1}$$

$$r_{obs,40mg} = k_{40mg} \cdot 0,0512 \cdot \frac{1}{0,04 \text{ g}_{cat}} = 0,08704 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1}$$

Graficando estas velocidades de reacción en función de la masa de catalizador, llegamos al siguiente gráfico:

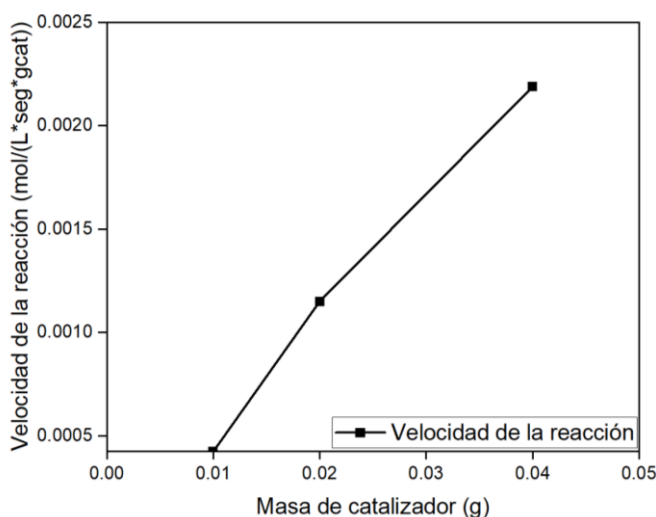


Figura 4.2. 4 velocidad de reacción observada en función de la carga de catalizador.

Como se observa en la figura 4.2.4, a medida que aumentamos la cantidad de sitios activos (la cantidad de mol de Ru presentes) en la reacción, este sigue una tendencia lineal. Entonces, si la suposición de que cada átomo de Rutenio es igual de activo y accesible, podemos concluir entonces que no existen limitaciones de transporte.

4.3. Determinación del pseudo orden de reacción con respecto al 9-etilcarbazol y el hidrógeno

4.3.1. Determinación de los pseudo ordenes de reacción, constantes de velocidad y errores porcentuales absolutos

Según F. Sotoodeh y K. Eblagon [13] [14], se establece que la reacción de hidrogenación de 9-etilcarbazol es de orden 1 con respecto al 9-etilcarbazol y de orden 0 con respecto al hidrógeno. Para poder corroborar que nuestra reacción realizada de forma experimental concuerde con lo estipulado en la literatura, se obtuvieron estos parámetros de dos maneras: la primera suponiendo ordenes de reacción (desarrollo el cual se encuentra en el anexo 7.5), y la segunda que se presenta a continuación que es utilizando una regresión lineal. Del primer método se determinó que la reacción se ajustaba a un pseudo orden 1, pero al momento de realizar el estudio de variación de la concentración inicial, se

observó en las figuras 7.11.11 y 7.11.2 del anexo 7.11 que a medida que aumentábamos la concentración inicial de 9-etilcarbazol, la constante de velocidad también cambiaba.

Según lo postulado por H.S. Fogler [33], si una reacción fuese de primer orden, debiese seguir el siguiente comportamiento:

$$-r_A = k \cdot C_A \quad (4.3.14)$$

Quiere decir que, a mayor concentración de reactivo más rápida debería ser la reacción llegando a conversiones altas en menor tiempo, lo cual en los experimentos realizados se observa lo contrario. Entonces, se optó por agregar el método integral para determinar la constante de velocidad y el orden de reacción.

Para ello, se hará uso de una regresión no lineal utilizando el software MATLAB, donde se determinará tanto la velocidad de reacción específica k como el orden de reacción α . Entonces, integrando la ecuación 4.3.10:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A^\alpha \quad (4.3.15)$$

$$t = \frac{1}{k_1} \left[\frac{C_{A0}^{(1-\alpha)} - C_A^{(1-\alpha)}}{(1-\alpha)} \right] \quad (4.3.16)$$

Por otro lado, también se vio que la constante de velocidad de la reacción cambiaba con la presión de hidrógeno del sistema, por lo que también se determinó el orden de reacción con respecto al hidrógeno realizando una regresión no lineal utilizando mínimos cuadrados:

$$FO = \sum_{i=1}^n \left(k_1 - k_2 \cdot C_{H_2}^\beta \right)^2 \quad (4.3.17)$$

Los resultados obtenidos para la constante de velocidad y orden de reacción con respecto al 9-etilcarbazol se encuentran en la tabla 4.3.1, como también los gráficos obtenidos las figuras 4.3.1, 4.3.2 y 4.3.3.

Tabla 4.3. 1: Resultados de los órdenes aparentes y error porcentual absoluto de la ley de potencia

Reacción	Condiciones [T/P/RPM/C _{9ECO} H]	k ₁ (s ⁻¹)	α	EPA (%)	k ₂ (s ⁻¹)	β
RT1	140°C/80 bar/400 RPM/0,0512 M	2.60E-05	0.588	3.317	1.04E-05	0.112
RT2	120°C/80 bar/400 RPM/0,0512 M	2.96E-05	0.656	2.804	1.18E-05	0.114
RT3	100°C/80 bar/400 RPM/0,0512 M	3.68E-06	0.328	0.579	1.49E-06	0.114
RT4	80°C/80 bar/400 RPM/0,0512 M	1.73E-06	0.376	0.287	7.07E-07	0.116
RP1	120°C/80 bar/400 RPM/0,0512 M	2.96E-05	0.656	2.804	1.18E-05	0.114
RP2	120°C/80 bar/400 RPM/0,0512 M	7.17E-06	0.348	1.326	2.87E-06	0.115
RP3	120°C/80 bar/400 RPM/0,0512 M	5.76E-06	0.352	0.825	2.38E-06	0.113
RP4	120°C/80 bar/400 RPM/0,0512 M	2.82E-06	0.421	0.497	1.16E-06	0.117

RC1	120°C/80 bar/400 RPM/0,0512 M	4.50E-06	0.226	0.791	1.81E-06	0.115
RC2	120°C/80 bar/400 RPM/0,035 M	1.90E-05	0.547	3.859	7.72E-06	0.114
RC3	120°C/80 bar/400 RPM/0,080 M	1.42E-05	0.682	0.582	5.51E-06	0.120
RC4	120°C/80 bar/400 RPM/0,100 M	3.55E-04	2.299	0.762	1.51E-04	0.107

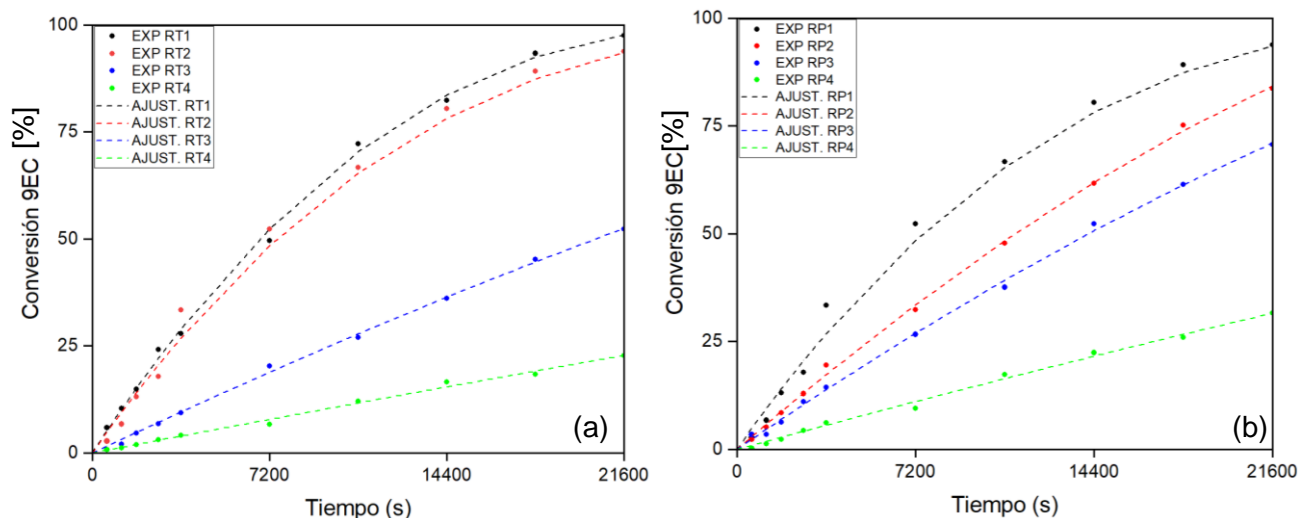


Figura 4.3. 1 Ajuste ley de potencias para el efecto de (a) la temperatura y (b) la presión en la reacción

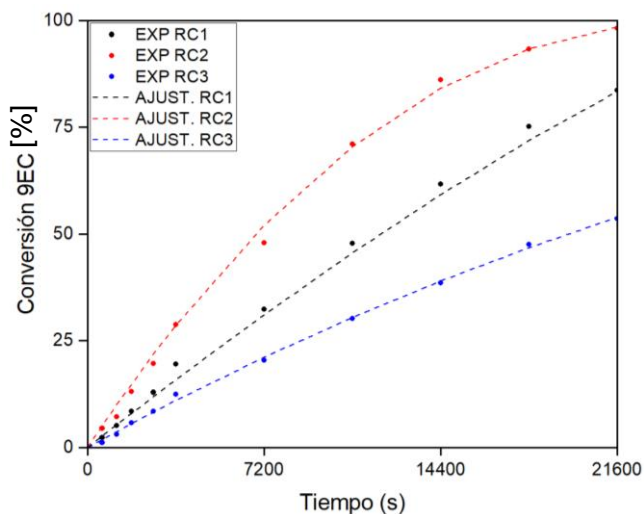


Figura 4.3. 2 Ajuste ley de potencias para el efecto de la concentración inicial de 9-etilcarbazol en la reacción

Como podemos observar, cada reacción nos otorga un orden de reacción diferente, mientras que la reacción con una concentración de 0,1 mol/L de 9-etilcarbazol da un orden muy alto, se puede atribuir a un error experimental.

Entonces el modelo Languir-Hinshelwood que determinaremos durante el transcurso de este trabajo debe ser capaz de predecir este orden aparente que varía entre 0,3 y 0,7 para el 9-etilcarbazol y un orden aparente de 0,11 para el hidrógeno. Vale decir que el valor de la reacción RC4 no será tomado en cuenta dado a su gran diferencia en el orden de magnitud de su constante de velocidad y orden aparente de reacción en comparación a las reacciones previamente realizadas.

4.3.2. Obtención de la energía de activación aparente

Con lo previo presentado, se observa que el modelo que mejor se ajusta a esta reacción es una reacción de pseudo primer orden con respecto al 9-etilcarbazol. Nuestro banco de reacciones experimentales nos permite obtener al menos tres constantes de velocidad de reacción a temperaturas diferentes, entonces podemos realizar una linealización mediante un gráfico tipo Arrhenius de velocidad de reacción con un eje logarítmico en función del inverso de la temperatura [23]. Por consiguiente, asumiendo que se cumple la siguiente relación:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (4.3.9)$$

Donde,

- k es la constante de reacción
- A es el factor pre-exponencial
- Ea es la energía de activación
- R es la constante de los gases
- T es la temperatura de operación de la reacción

Al linealizar la ecuación anterior, obtenemos la siguiente linealización de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.3.10)$$

Donde el coeficiente de posición es equivalente a $\ln(A)$ y la pendiente de la curva obtenida es equivalente $-Ea/R$. Para poder obtener este valor, primero obtenemos las constantes de velocidad de las reacciones realizadas a las temperaturas de 140°C, 120°C, 100°C y 80°C.

Al graficar entonces el $\ln(k)$ de estas constantes en función del inverso de su temperatura, obtenemos el siguiente gráfico que se encuentra en la figura 7.6.1 en el anexo 7.6. Al realizar un ajuste lineal, obtenemos la siguiente función:

$$y = -5086,7x + 0,1312 \quad (4.3.11)$$

De aquí, podemos obtener lo siguiente, siguiendo el formato de la ecuación (4.4.10):

$$Ea = \frac{5086,7 \cdot R}{1000} = \pm 42,29 \text{ kJ/mol} \quad (4.3.12)$$

$$A = e^{0,1312} \quad (4.3.13)$$

El valor de energía de activación difiere de otros trabajos realizados con la misma reacción y catalizadores, como se puede apreciar en la tabla 4.3.2:

Tabla 4.3. 2 energías de activación de la hidrogenación de 9-etilcarbazol de diferentes investigadores

Autor	Ea [kJ/mol]	Catalizador	D _p [nm]
K. Eblagon (2011) [13]	58	5wt% Ru/Al ₂ O ₃	1,6 ± 0,4
K. Eblagon (2011) [13]	64,7	Ruthenium-Black	“Aggregated”
F. Sotoodeh (2011) [14]	99,5	5wt% Ru/Al ₂ O ₃	20,8
Ye et al. (2010)	65,17	1-10wt% Raney-Ni	“Aggregated”
Este trabajo (2024)	42,29	5wt% Ru/Al ₂ O ₃	11,1 ± 2,7

Podemos concluir entonces que no es poco común que para una misma reacción y mismo catalizador existan diferentes energías de activación.

4.4. Derivación de modelo Langmuir-Hinshelwood para la hidrogenación de 9-etilcarbazol

4.4.1. Suposiciones realizadas durante el desarrollo del modelo

Dado que el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood depende de múltiples factores, es muy conveniente considerar ciertas suposiciones para simplificar el modelo. Entre ellas:

- Se selecciona un único paso cinéticamente relevante, el cual usualmente es la reacción de superficie. Esto quiere decir que se considera que el resto de los pasos cinéticos que forman parte de la reacción ocurren mucho más rápido en comparación a este, por lo que estos pasos se consideran en cuasi-equilibrio y es posible igualar sus leyes cinéticas a cero.
- Se opta por una aproximación de estación estacionario, igualando todas las expresiones diferenciales de coberturas por unidad de tiempo a cero.
- Se utiliza la aproximación de “Most Abundant Reactive Intermediate” (más adelante, MARI) para eliminar y simplificar del balance de sitios los intermediarios que aparecen en la reacción, desde 9EC_{2H} hasta 9EC_{10H}.

4.4.2. Modelado Langmuir-Hinshelwood

De acuerdo con la nomenclatura que hemos definido al comienzo, planteamos entonces el mecanismo de hidrogenación de 9-etilcarbazol.

Tabla 4.4. 1 Mecanismo de hidrogenación de 9-etilcarbazol

1) $[9EC_{0H}] + [S] \leftrightarrow [9EC_{0H} \cdot S]$	$K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} [S] = [9EC_{0H} \cdot S]$
2) $6 \cdot ([H_2] + 2 \cdot [S]) \leftrightarrow 2 \cdot [H \cdot S]$	$K_{H_2} P_{H_2} [S]^2 = [H \cdot S]^2$
3) $[9EC_0 \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{2H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$	Reacción de Superficie
4) $[9EC_{2H} \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{4H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$	$K_{9EC_{2H}} [9EC_{2H} \cdot S] [H \cdot S]^2 = [9EC_{4H} \cdot S] [S]^2$

- 5) $[9EC_{4H} \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{6H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$ $K_{9EC_{4H}} [9EC_{4H} \cdot S][H \cdot S]^2 = [9EC_{6H} \cdot S][S]^2$
6) $[9EC_{6H} \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{8H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$ $K_{9EC_{6H}} [9EC_{6H} \cdot S][H \cdot S]^2 = [9EC_{8H} \cdot S][S]^2$
7) $[9EC_{8H} \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{10H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$ $K_{9EC_{8H}} [9EC_{8H} \cdot S][H \cdot S]^2 = [9EC_{10H} \cdot S][S]^2$
8) $[9EC_{10H} \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{12H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$ $K_{9EC_{10H}} [9EC_{10H} \cdot S][H \cdot S]^2 = [9EC_{12H} \cdot S][S]^2$
9) $[9EC_{12H} \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{12H}] + [S]$ $K_{9EC_{12H}} [9EC_{12H} \cdot S] = C_{9EC_0} [S]$

En el inciso 4.2 determinamos que no existen limitaciones de transporte en la reacción, lo que quiere decir que los pasos de adsorción y desorción de los compuestos son más rápidos que el paso de la reacción de superficie. Entonces, podemos decir que el paso 3, equivalente a la reacción de superficie, es el único paso limitante y en base a este se plantea la ley cinética:

$$r = k_D \theta_{9EC_{0H}} \theta_H^2 - k_I \theta_{9EC_{2H}} \theta_S^2 \quad (4.4.1)$$

Planteado esto, obtención de las constantes de cobertura $\theta_{9EC_{0H}}$, θ_H^2 , $\theta_{9EC_{2H}}$, θ_S^2 se pueden encontrar en el anexo 7.12.

De aquí, podemos definir las expresiones de cobertura requeridas:

$$\theta_{9EC_{2H}} = \frac{[9EC_{2H} \cdot S]/[S]}{L/[S]} = \frac{1}{\left(K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1 \right)} \cdot \frac{C_{9EC_{12H}}}{C_{H_2}^5} \quad (4.4.2)$$

$$\theta_S^2 = \left(\frac{[S]/[S]}{L/[S]} \right)^2 = \frac{1}{\left(K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^2} \quad (4.4.3)$$

$$\theta_{9EC_{0H}} = \frac{[9EC_{0H} \cdot S]/[S]}{L/[S]} = \frac{K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}}}{K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1} \quad (4.4.4)$$

$$\theta_{9EC_{0H}} = \frac{[9EC_{0H} \cdot S]/[S]}{L/[S]} = \frac{K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}}}{K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1} \quad (4.4.5)$$

Reemplazando las ecuaciones (4.4.2), (4.4.3), (4.4.4) y (4.4.5) en la ecuación (4.4.1) correspondiente a la ley cinética, tenemos que:

$$r = \frac{k_D K_{H_2} C_{H_2} K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} - \frac{k_I}{K_{9EC_{2H}} K_{9EC_{4H}} K_{9EC_{6H}} K_{9EC_{8H}} K_{9EC_{10H}} K_{H_2}^5} \cdot \frac{C_{9EC_{12H}}}{C_{H_2}^5}}{\left(K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \quad (4.4.6)$$

Reagrupamos y factorizamos para obtener la expresión final:

$$r = k_D K_{H_2} K_{9EC_{0H}} \left[\frac{C_{9EC_{0H}} C_{H_2} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot \frac{C_{9EC_{12H}}}{C_{H_2}^5}}{\left(K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right]$$

Ahora, si bien esta expresión cumple con varios requerimientos, es posible realizar algunas simplificaciones para facilitar el cálculo y la obtención de las constantes de adsorción y desorción.

Por ejemplo:

- El término relacionado con el equilibrio de la reacción se puede simplificar dado que en el transcurso de los objetivos experimentales se alcanzaron conversiones cercanas o igual al 100%, por lo que nos encontramos lejos del equilibrio.
- Con respecto a los supuestos MARI, podemos también considerar el producto 9EC_{12H} como poco abundante en la superficie. Esto se realizó dado que no se pudo obtener la concentración del producto al finalizar cada reacción.

Con lo anterior en cuenta, podemos simplificar la expresión a lo siguiente:

$$r = k_D K_{H_2} K_{9EC_{0H}} \left[\frac{C_{9EC_{0H}} C_{H_2}}{\left(1 + K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} \right)^3} \right]$$

4.5. Verificación de la consistencia física

Si bien el modelo planteado para la cinética de la reacción sea matemáticamente satisfactorio, es necesario que también posea sentido físico y consistentes con las características de la reacción. Para que esto se cumpla, se deben cumplir con tres criterios esenciales según M. Vannice [23]:

- i. La energía de activación resultante debe ser superior a 0;
- ii. Las constantes de adsorción obtenidas deben disminuir a medida que aumente la temperatura, es decir, que sean de carácter exotérmico;
- iii. $-\Delta S$ de adsorción debe ser mayor a 0 y menor que la entropía estándar del compuesto en estado gas a presión atmosférica S_g^0 .

Para ello, se deben tener en cuenta tanto la ecuación de Arrhenius para determinar la energía de activación como la ecuación de van't Hoff para determinar la constante de adsorción. El método de obtención de estos parámetros se detalla más a fondo en el anexo 7.13.

4.6. Resultados de los ajustes Langmuir-Hinshelwood

4.6.1. Ajuste Langmuir-Hinshelwood sin considerar productos

A continuación, en la tabla 4.6.1 se presentan los resultados obtenidos para la simulación del modelo Langmuir-Hinshelwood y los errores porcentuales absolutos, respectivamente.

Tabla 4.6. 1 Resultados de las constantes de adsorción del modelo Langmuir-Hinshelwood

Reacción	k_D	$K_{9EC_{0H}}$	K_{H_2}	EPA (%)
RT1	0,0252	1,6311	11,1082	26,3
RT2/P1	0,0253	1,6320	11,0819	19,4
RT3	0,0136	1,6878	13,3285	16,75
RT4	0,0063	1,7473	15,6976	7,08
RP2/C1	0,0202	1.6109	11,9531	8,81
RP3	0,0159	1,6402	13,0547	10,94
RP4	0,0065	1,7473	15,6675	46,11
RC2	0,0248	1,6303	11,1805	19,62
RC3	0,0131	1,6689	13,5198	12,09

De los resultados obtenidos, se observa que el error relativo porcentual absoluto del modelo creado resulta ser alto, sobre todo al momento de variar las concentraciones de hidrógeno en la reacción. Esto demuestra que el modelo es sensible a este valor y la limitada cantidad de reacciones que se realizaron variando este parámetro no permite tener una mayor cantidad de datos con lo cual se pueda comparar. Sin embargo, el resto de las reacciones posee un error que se encuentra en el margen de lo aceptable, por lo cual podemos decir que el modelo es matemáticamente satisfactorio. En la figura 4.6.1. se muestra el ajuste gráfico del modelo L-H sin considerar productos para el efecto de la temperatura, y los ajustes gráficos para el efecto de la presión y concentración inicial de 9-etilcarbazol se encuentran en el anexo 7.14.

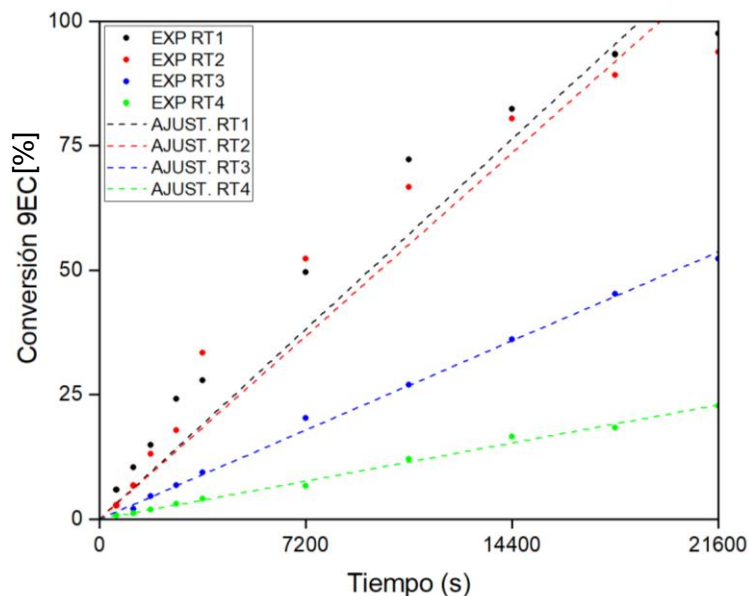


Figura 4.6. 1 Conversión de 9EC_{OH} según ajuste Langmuir-Hinshelwood sin productos para el efecto de la temperatura

El modelo obtenido no se ajusta del todo a los datos experimentales obtenidos, lo cual se ve a altas temperaturas en la figura 4.6.1. Esto se podría explicar debido a que existe una inhibición en la reacción de parte de los productos, cosa que el modelo no considera en esta ocasión, sin embargo, los errores porcentuales absolutos no resultan ser demasiado altos.

Se presentan además los gráficos de Arrhenius y van't Hoff para las reacciones RT1, RT2, RT3 y RT4 de acuerdo con los resultados obtenidos de la simulación en la figura 4.6.2:

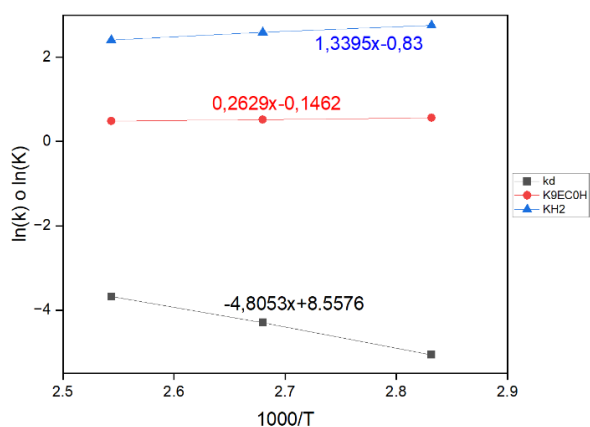


Figura 4.6. 2 ln(k) o ln(K) de los resultados obtenidos para el modelo Langmuir-Hinshelwood

Por otro lado, también tenemos los resultados obtenidos para la energía de activación, calores y entropía de adsorción para tanto el 9-etilcarbazol como el hidrógeno tomando en cuenta las reacciones mencionadas anteriormente.

Tabla 4.6. 2 tabla resumen de los parámetros físicos obtenidos para el modelo Langmuir-Hinshelwood

Parámetro	Ea [kJ/mol]	ΔH_{ads} [kJ/mol]	ΔS_{ads} [J/mol · K]
k_D	39,95	---	---
$K_{9EC_{0H}}$	---	-2,19	-1,21
K_{H_2}	---	-11,14	-6,91

Por otro lado, es necesario corroborar los criterios expuestos por M. Vannice nombrados en el inciso 4.5 para verificar la consistencia física del modelo. Para todos los experimentos que se realizaron, la energía de activación es positiva, cumpliendo con el primero criterio. Sumado a esto, también se obtuvo que los calores de adsorción son negativos, cumpliendo así con el segundo criterio. Finalmente, el tercer criterio indica que la entropía de los gases obtenidos debe ser inferior a la del compuesto a presión atmosférica. En cuanto a la entropía del reactivo 9-etilcarbazol y sus posibles productos, sus valores son desconocidos. Por ende, el valor de la entropía del hidrógeno es la determinante para ver si se cumple el tercer criterio de Vannice. Según el mismo autor, $S_g^0 = 36$ [cal/mol · K] para el hidrógeno y según los resultados de la simulación obtenemos un $-\Delta S_{ads}$ [cal/mol · K] = 1,65 para el hidrógeno. Por ende, se cumple que $\Delta S_{ads} < S_g^0$ y así el tercer criterio de Vannice se cumple y, por ende, el modelo es físicamente consistente.

4.6.2. Ajuste Langmuir-Hinshelwood considerando productos

Siguiendo los supuestos que fueron postulados en el inciso 4.5, el código se ejecutó nuevamente considerando esta vez los productos de forma general como 9EC_{12H} como MARI. Entonces, tenemos la siguiente expresión para la cinética:

$$r = k_D K_{H_2} K_{9EC_{0H}} \left[\frac{C_{9EC_{0H}} C_{H_2}}{\left(K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right]$$

El resultado de la simulación se muestra en la tabla 4.6.3:

Tabla 4.6. 3 resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood considerando el 9EC_{12H}

Reacción	k_D	$K_{9EC_{0H}}$	K_{H_2}	$K_{9EC_{12H}}$	EPA (%)
RT1	0.3713	0.1683	1.5465	9.4371	11.0156

RT2/P1	0.3721	0.1693	1.5654	9.7139	13.5193
RT3	0.2334	0.1655	2.1803	11.7222	17.9918
RT4	0.1245	0.1853	2.7320	12.9470	7.4311
RP2/C1	0.0502	1.4082	2.1575	1.6159	17.2339
RP3	0.1302	0.8493	3.2454	5.3928	17.9509
RP4	0.1396	0.1746	2.7233	12.6801	13.4501
RC2	0.2887	0.1753	1.8240	10.5891	17.2379
RC3	0.2187	0.1703	2.1745	11.7930	7.0518

De los resultados obtenidos, se observa que el error relativo porcentual absoluto del modelo creado resulta ser inferior en comparación al modelo que no consideraba productos. Esto nos termina de confirmar que existe una inhibición de parte de los productos en la reacción, pues como la hidrogenación del 9-etilcarbazol consta de múltiples pasos, cada uno de ellos requiere de un sitio activo del catalizador para ocurrir. En la figura 4.6.3. se muestra el ajuste gráfico del modelo L-H considerando productos para el efecto de la temperatura, y los ajustes gráficos para el efecto de la presión y concentración inicial de 9-etilcarbazol se encuentran en el anexo 7.16.

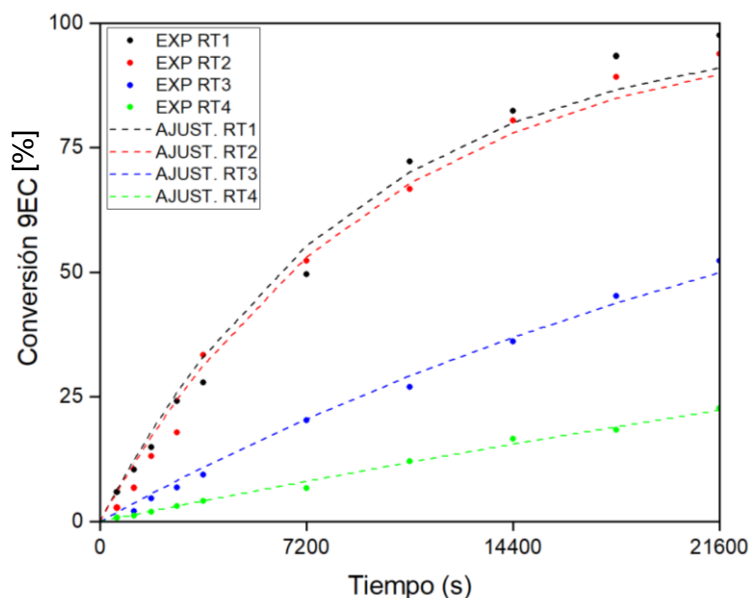


Tabla 4.6. 4 Ajuste Langmuir-Hinshelwood para el efecto de la temperatura en la reacción

Se presentan además los gráficos de Arrhenius y van't Hoff para las reacciones RT1, RT2, RT3 y RT4 de acuerdo con los resultados obtenidos de la simulación en la figura 4.6.5:

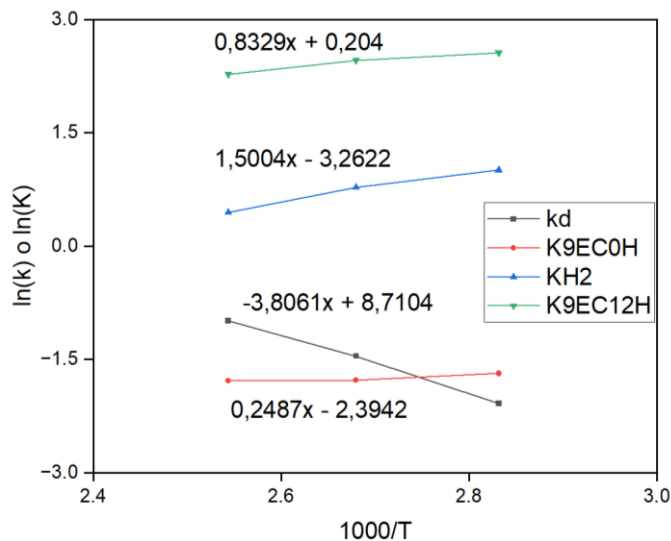


Tabla 4.6. 5 Ecuaciones de Arrhenius y van't Hoff para k_D , K_{9EC0H} , K_{H_2} y K_{9EC12H} .

Por otro lado, también tenemos los resultados obtenidos para la energía de activación, calores y entropía de adsorción para tanto el 9-etilcarbazol como el hidrógeno tomando en cuenta las reacciones mencionadas anteriormente en la tabla 4.6.6:

Tabla 4.6. 6 Tabla resumen de los parámetros para el modelo Langmuir-Hinshelwood considerando el 9EC_{12H}

Parámetro	Ea [kJ/mol]	ΔH_{ads} [kJ/mol]	ΔS_{ads} [J/mol · K]
k_D	31,64	---	---
K_{9EC0H}	---	-2,19	-1,21
K_{H_2}	---	-11,14	-6,91
K_{9EC12H}	---	-6,92	2,01

También, vemos que cumple claramente con dos de las tres condiciones impuestas por Vannice, donde la energía de activación obtenida es superior a 0, y las constantes de adsorción son de carácter exotérmico, es decir, disminuyen su valor numérico a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, el tercer criterio no se llega a cumplir del todo, donde la entropía del producto final es superior a cero. Se ve que $-\Delta S_{ads,9EC12H} [\frac{cal}{mol} \cdot K] = 0,48 > 0$, y como el valor de S_g^0 para el 9EC_{12H} es desconocido, no es posible confirmar que se cumple la segunda parte del criterio.

Sin embargo, también hay que considerar que como existen múltiples productos intermediarios como por ejemplo el 9EC_{2H} y el 9EC_{4H}, estos podrían contribuir a la inhibición de la reacción. Por ende, si uno considerara estos compuestos, es posible que el modelo obtenga nuevamente el sentido físico deseado

5. Conclusiones

En este trabajo se investigó y estudió la cinética de la hidrogenación de 9-etilcarbazol variando múltiples condiciones de operación, como la temperatura, la presión de hidrógeno, la agitación, la concentración inicial de 9-etilcarbazol y la masa de catalizador. Se realizó además una larga investigación sobre los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs) y su relevancia para el almacenamiento energético.

Se sintetizó un catalizador de 5wt% Ru/Al₂O₃ con un área superficial de 209 m²/g y un diámetro de poros entre 8 y 15 nm. Mediante XRD se confirmó la presencia de tanto el óxido de aluminio como del rutenio, donde además mediante TEM se obtuvo su dispersión equivalente a 11,6%. Además, el catalizador se redujo completamente a 523 K según lo obtenido por TPR-H₂.

Se desarrolló de forma exitosa dos tipos de modelos cinéticos. El modelo de ley de potencias mostró un orden de reacción aparente de entre 0,3 y 0,6 con respecto al 9-etilcarbazol y un orden aparente de 0,11 con respecto al hidrógeno, con un error porcentual absoluto bajo el 4% con respecto a los valores experimentales resultando en una energía de activación aparente de 41,45 kJ/mol. Por contraparte, con respecto a los modelos cinéticos Langmuir-Hinshelwood, la alternativa que no presentaba productos tuvo errores matemáticos de entre un 7% y un 46%, siendo físicamente consistente, pero teniendo un pobre ajuste gráfico. El modelo L-H que considera todos los productos como tetrahydro-9-etilcarbazol (9EC_{12H}) resultó en un mejor ajuste matemático, otorgando errores entre un 7% y 18% apoyado de un ajuste gráfico más representativo, pero la entropía del 9EC_{12H} resulta ser positiva, por lo que se requiere un mayor estudio para considerarlo físicamente consistente.

Se determinaron las condiciones de operación en el reactor batch donde nos encontramos en un régimen de control cinético, los cuales a 400 rpm dejan de presentar limitaciones por transferencia de masa y calor mediante los criterios de Weisz-Prater y Koros y Nowak. Además, se evaluó la influencia de variables como la temperatura, presión, agitación y concentración de 9-etilcarbazol inicial, datos cruciales que proporcionan una base sólida para el diseño y escalado de reactores, permitiendo un rendimiento predecible a mayor escala.

6. Referencias

- [1] Jalowieckiduhamel, L., Carpentier, J., Payen, E., & Heurtaux, F. (2006). "Hydrogen charging/discharging system with liquid organic compounds: A lacunar oxide catalyst to hydrogenate the unsaturated organic compound." *International Journal Of Hydrogen Energy*, 32(13), 2593-2597
- [2] Van Den Berg, A. W. C., & Areán, C. O. (2008). "Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. *Chemical Communications*", 6, 668-681
- [3] Satyapal, S., Petrovic, J., Read, C., Thomas, G., & Ordaz, G. (2006). "The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements." *Catalysis Today*, 120(3-4), 246-256. [4] 2006 Annual Merit Review Proceedings - Plenary / Hydrogen Program. (s. f.). www.hydrogen.energy.gov/library/annual-review/annual_review06_proceedings/annual-review06_plenary (Visitado el 21 de enero de 2025)
- [5] S.E. Moradia, et al., *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 168–171.
- [6] Sotoodeh, F., Zhao, L., & Smith, K. J. (2009). "Kinetics of H₂ recovery from dodecahydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst." *Applied Catalysis A General*, 362(1-2), 155-162.
- [7] K.B. Sidhpuria, H.A. Patel, P.A. Parikh, P. Bahadur, H.C. Bajaj, R.V. Jasr, *Appl. Clay.* (2009) "Rhodium nanoparticles intercalated into montmorillonite for hydrogenation of aromatic compounds in the presence of thiophene." *Sci.*, 2009, Vol. 42.
- [8] M. Shirai, C.V. Rode, E. Mine, A. Sasaki, O. Sato, N. Hiyoshi, *Catal.* "Ring hydrogenation of naphthalene and 1-naphthol over supported metal catalyst in supercritical carbon dioxide solvent." *Today*, 2006, Vol. 115.
- [9] M.F. Williams, B. Fonte, A. Jentys, C. Breitkopf, J.A.R.van Veen, J.A.Lercher, *J. Phys.* "Catalytically active sites of supported Pt catalysts for hydrogenation of tetralin in the presence of dibenzothiophene and quinoline." *Chem*, 2010, Vol. 114.
- [10] A.C. Cooper, K.M. Campbell, G.P. Pez Lyon. "An integrated hydrogen storage and delivery approach using organic liquid -phase carriers." France: WHEC 13-16 June, 2006.
- [11] Lototsky, M. V., Tolj, I., Pickering, L., Sita, C., Barbir, F., & Yartys, V. (2017). "The use of metal hydrides in fuel cell applications." *Progress In Natural Science Materials International*, 27(1), 3-20.

- [12] A. Cooper, A. Scott, D. Fowler, J. Cunningham, M. Ford, F. Wilhelm, V. Monk, H. Cheng, G. Pez. “*Hydrogen storage by reversible hydrogenation of liquid-phase carriers.*”
- [13] K. M. E. (2011). “*On the recyclability of liquid organic hydrides: hydrogenation of 9-ethylcarbazole and other heterocyclic compounds for application in hydrogen storage.*” *ORA - Oxford University Research Archive*. (Visitado el 21 de enero de 2025)
- [14] Sotoodeh, F. (2011). “*Hydrogenation and dehydrogenation kinetics and catalysts for new hydrogen storage liquids (T).*” *University of British Columbia*. Retrieved from <https://open.library.ubc.ca/collections/ubctheses/24/items/1.0059178> (Visitado el 21 de enero de 2025)
- [15] Kolitcheff, S., Jolimaitre, E., Hugon, A., Verstraete, J., Carrette, P., & Tayakout-Fayolle, M. (2017). “*Tortuosity of mesoporous alumina catalyst supports: Influence of the pore network organization. Microporous And Mesoporous Materials*”, 248, 91-98.
- [16] César Gómez et al. (2015). “Modelado de la reducción de 4-nitrofenol catalizada por nanopartículas de plata soportada sobre redes poliméricas porosas”.
- [17] Yang, M., Dong, Y., & Cheng, H. S. (2014). “*Hydrogenation Kinetics of N-Ethylcarbazole as a Heteroaromatic Liquid Organic Hydrogen Carrier.*” *Advanced Materials Research*, 953-954, 981-984.
- [18] Gonzo, E. E. (2010). Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea. 1era edición – p. 148 – 150
- [19] Li, W., Zhou, R., Wang, X., Hu, L., Chen, X., Guan, P., Zhang, X., Zhang, H., Dong, J., Tian, Z., & Li, J. (2021). “*Identification of the molecular pathways of RuO₂ electroreduction by in-situ electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy.*” *Journal Of Catalysis*, 400, 367-371.
- [20] Cheng, C. L., Chen, Y. F., Chen, R. S., & Huang, Y. S. (2005). “*Raman scattering and field-emission properties of RuO₂ nanorods.*” *Applied Physics Letters*, 86(10).
- [21] J. Niemantsverdriet and K. Wandelt, “Spectroscopy in catalysis. An introduction”. *Angewandte Chemie- English Edition*, vol. 34, no. 4, p. 495, 1995.
- [22] Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*.
- [23] M. Albert. Vannice, “*Kinetics of Catalytic Reactions*”, Springer, 2005.
- [24] G. Bergeret, P. Gallezot, “*Pore Size Distribution and Porosity of Solid Materials by Mercury Porosimetry and Gas Adsorption-Part 2: Analysis of Macropores by Mercury Porosimetry*”, Elsevier, 1991.

- [26] Che, M., & Viedrine, J. C. (2012). "Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts, 2 Volume Set: From Structure to Surface Reactivity." John Wiley & Sons.
- [27] F. Delannay, "Characterization of heterogeneous catalysts". Marcel Dekker, 1 1984.
- [28] H. P. Buwono et al. (Agosto, 2021). "Hydrothermal synthesis and characterization of nano-articles $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ". IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1073 012011.
- [29] Neupane, S., Kaganas, G., Valenzuela, R., Kumari, L., Wang, X. W., & Li, W. Z. (2011). "Synthesis and characterization of ruthenium dioxide nanostructures." *Journal Of Materials Science*, 46(14), 4803-4811.
- [30] Y.R. Suryawanshi et al. (septiembre, 2014). "Selective Hydrogenation of Dibenzo-18-crown-6-ether over Highly Active Monodisperse Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Nanocatalyst". *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 10 (1), 2015, 23-29.
- [31] Genhard Ertl et al. (2008). "Handbook of Heterogeneous Catalysis". Volumen 1. ISBN: 978-3-527-31241-2.
- [32] Bhaskar, S., Dobal, P. S., Majumder, S. B., & Katiyar, R. S. (2001). "X-ray photoelectron spectroscopy and micro-Raman analysis of conductive RuO₂ thin films." *Journal Of Applied Physics*, 89(5), 2987-2992.
- [33] Fogler, H. S. (2016). *Elementos de ingeniería de reacciones químicas* (5.^a ed.). Prentice Hall.
- [34] Santana, Diego (2022). Modelación del almacenamiento de hidrógeno en dibenciltolueno. Universidad de Concepción.
- [35] Centi, G., Perathoner, S., Genovese, C., & Arrigo, R. (2023). "Advanced (photo)electrocatalytic approaches to substitute the use of fossil fuels in chemical production." *Chemical Communications*, 59(21), 3005-3023.
- [36] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)." *Pure And Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [37] Mendes, M., Santos, O., Jordão, E., & Silva, A. (2001). "Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts." *Applied Catalysis A General*, 217(1-2), 253-262.
- [38] BJH Pore Volume and Area Distributions. (Visitado el 13 de enero de 2025). <https://notebook.community/RJC0514/micromeritics/documentation/BJH>

7. Anexos

7.1. Protocolo de reacciones en reactor Batch

- **Carga al reactor:** Se procede a cargar el vaso del reactor masando 10 mg de catalizador de 5wt% Ru/Al₂O₃ junto con 1g de 9-etilcarbazol, de tal forma de alcanzar una razón de soluto/catalizador de 207. Una vez hecho esto utilizando una probeta se miden 100 mL de ciclohexano posterior al cebado previo, el cual será utilizado como solvente.
- **Montaje y purga del reactor:** Luego de instalar la tapa, esta se sella con los anillos del sistema, donde los pernos son atornillados en forma de cruz. A continuación, uno monta el reactor en su respectivo motor y, utilizando la probeta de hidrógeno, purgamos el reactor al menos dos veces, donde también debemos aprovechar y usar un burbujeador para comprobar la ausencia de fugas. Esto primero se hace para que solo haya hidrógeno dentro del reactor y no aire, pues su presencia puede producir resultados no deseados, o en el peor de los casos la desactivación del catalizador. Se instala entonces la manta en el reactor y enchufamos la bomba de refrigeración.
- **Configurar controlador:** enchufamos el controlador y lo encendemos activando el interruptor que se encuentra detrás de este. Con el módulo de control de temperatura, presionamos las flechas hasta llegar a la temperatura deseada menos 10 °C. Esto se realiza de forma preventiva para controlar de mejor manera la inercia generada. Posterior a esto, presionamos next y con la flecha hacia arriba seleccionamos run. Ahora, con el interruptor grande, seleccionamos la opción 2 de calentamiento, el cual equivale a una rampa de 10°C/min. Luego, presionamos el interruptor del motor del reactor, y con la perilla cambiamos las revoluciones por minuto.
- **Carga de presión:** Luego de que llegamos a la temperatura deseada, cargamos la presión de hidrógeno en el reactor y tomaremos 11 muestras diferentes por reacción en los tiempos 0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000 y 21600 segundos. Una vez tomado el último punto, se apaga tanto la manta calefactora como el agitador y seleccionamos off en el controlador de temperatura. Una vez nos encontramos por debajo de los 40 °C, podemos despresurizar el equipo y comenzar el desmontaje.

7.2. Solubilidad del H₂ en ciclohexano

Para determinar la disolubilidad del H₂ en ciclohexano, o la concentración de H₂ en la reacción, utilizaremos la ley de Henry.

$$C_{H_2,l} = \frac{P_{H_2}}{H(T)}$$

Donde,

- C es la solubilidad del hidrógeno [mol/L]
- P es la presión parcial de hidrógeno [bar]
- $H(T)$ es la constante de ley de Henry dependiente de la temperatura para el hidrógeno sobre el ciclohexano [barL/mol]

Primero determinamos la constante de Henry para la mayor temperatura en la cual se llevó a cabo la reacción, la cual es 140 °C. Dado a que este dato se obtiene de forma experimental, podemos estimar su valor utilizando la ecuación de van't Hoff utilizando un valor ya conocido. Vinayak N. Kabadi midió de forma experimental la solubilidad del hidrógeno en diferentes LOHCs, entre ellos se encuentra el n-hexano. Como no se pudo encontrar ninguna referencia que diera la información concreta para el ciclohexano, se usará este compuesto como aproximación. Entonces, se postula lo siguiente:

Tabla 7.2. 1 ajuste para la obtención de la constante de Henry del hidrógeno en n-hexano

Solvente	Gas	A	B	C
n-hexano	H ₂	30,841476	-814,371094	-3,709661

Donde dichas constantes A, B y C pueden utilizarse para obtener

$$\ln\left(\frac{H_{2,r}}{atm}\right) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T)$$

Entonces, uno puede obtener la concentración de hidrógeno en el líquido de la siguiente manera:

$$C_{H_2,l} = \frac{P_{H_2}}{H(T)} = \frac{P_{H_2}}{1,01325 \cdot e^{\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T)\right)}}$$

7.3. Resultados TEM

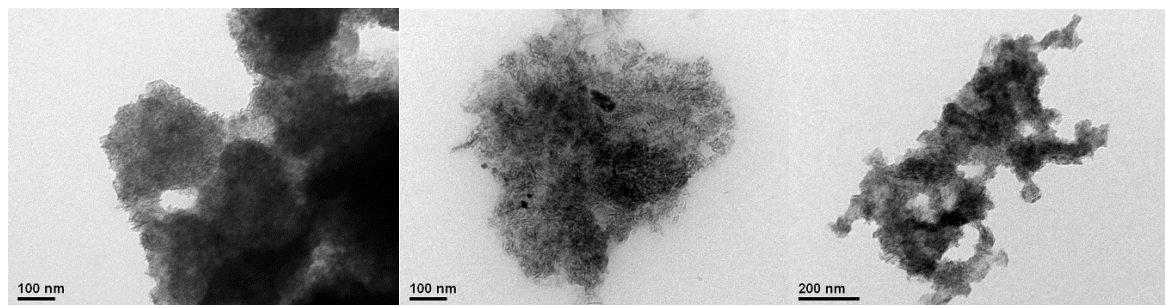


Figura 7.3. 1 Imágenes TEM para el soporte

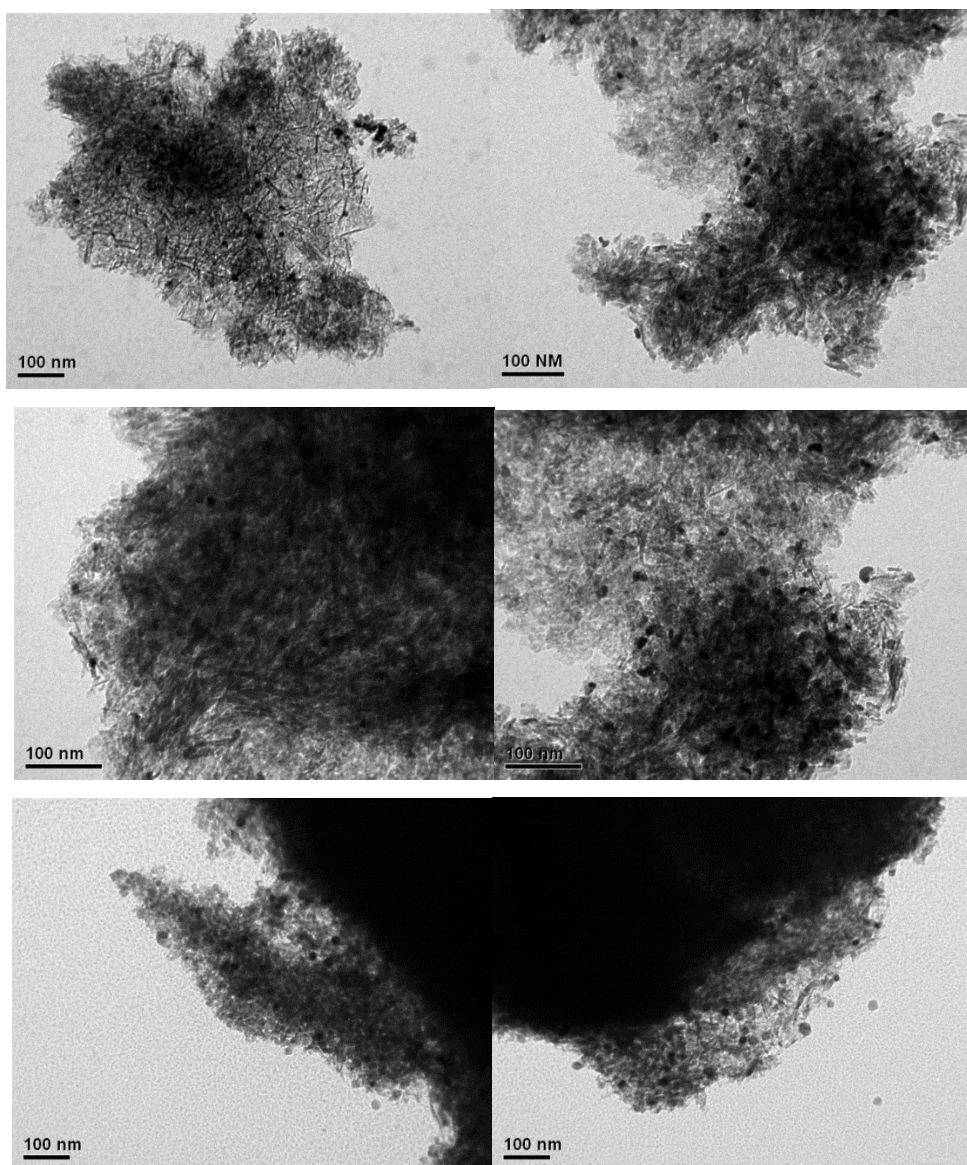


Figura 7.3. 2 Imágenes TEM del catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃.

7.4. Criterio de Weisz-Prater y Koros y Nowak, teoría y datos experimentales

• Criterio de Weisz-Prater [23]

$$N_{W-P} = \frac{r_{obs} \cdot R_p^2}{C_s \cdot D_{eff}} \leq 0,3 \quad (7.4.1)$$

Donde,

- N_{W-p} es el número de Weisz-Prater [a.d.]
- r_{obs} es la velocidad de reacción observada [mol/m³/s]
- C_s es la concentración del reactivo en la superficie del catalizador [mol/m³]
- D_{eff} es la difusividad efectiva [m²/s]

Dada la naturaleza de la reacción de hidrogenación de 9-etilcarbazol, nos encontramos en un entorno trifásico (sólido-líquido-gas) donde la reacción se lleva a cabo en el medio líquido. Entonces, para determinar la difusividad efectiva, tenemos lo siguiente:

$$D_{eff} = \frac{D_{bulk} \cdot \phi_p \cdot \sigma_c}{\tilde{\tau}} \quad (7.4.2)$$

Donde,

- D_{bulk} es la difusividad del bulk [m²/s]
- ϕ_p es la porosidad del catalizador [a.d.]
- σ_c es el factor de constricción [a.d.]
- $\tilde{\tau}$ es la tortuosidad del catalizador [a.d.]

Utilizando el estudio realizado por Svetan Kolitcheff et al. [15] se determinará la porosidad y la tortuosidad del catalizador utilizado, donde se usarán los datos obtenidos de la adsorción-desorción de N₂ de nuestro catalizador de 5wt% Ru/Al₂O₃.

$$\phi_p = \frac{V_{poros}}{V_{poros} + \frac{1}{\rho_s}} \quad (7.4.3)$$

Donde,

- ϕ_p es la porosidad del catalizador
- V_{poros} es el volumen de los poros del catalizador
- ρ_s es la densidad del catalizador

$$\tilde{\tau} = \frac{3 - \phi_p}{2} \quad (7.4.4)$$

Donde,

- $\tilde{\tau}$ es la tortuosidad del material
- ϕ_p es la porosidad del catalizador

Ahora, a diferencia de una reacción llevada a cabo en fase gas donde la difusividad del bulk puede calcularse según la difusividad de Knudsen despreciando el aporte de la difusión en el seno del fluido, en fase líquida es necesario obtenerla según la ecuación postulada por Stokes-Einstein, donde se considera como solvente el ciclohexano, pues es el utilizado a lo largo de nuestro trabajo:

$$D_{bulk} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \mu \cdot \pi \cdot R_{k,soluto}} \quad (7.4.5)$$

Donde,

- D_{bulk} es la difusividad del bulk [m^2/s]
- k_b es la constante de Boltzmann
- μ es la viscosidad del solvente a las condiciones de la reacción
- $R_{k,soluto}$ es el radio cinético del soluto

Tabla 7.4. 1 constantes obtenidas para los cálculos requeridos.

Constantes	Definición	Valores	Unidad
R_p	Radio del pellet de catalizador	$1,14 \cdot 10^{-4}$	[m]
$R_{k,soluto}$	Radio cinético del soluto (1,2,3,4-tetrahydrocarbazole)	$5 \cdot 10^{-10}$	[m]
μ	Viscosidad del ciclohexano	$2,529 \cdot 10^{-4}$	[kg/m/s]
C_s	Concentración de soluto en la superficie del catalizador	51,2	[mol/m ³]
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38 \cdot 10^{-23}$	[J/K]
ϕ_p	Porosidad del catalizador	0,634	[a.d.]
$\tilde{\tau}$	Tortuosidad del catalizador	1,182	[a.d.]
σ_c	Factor de constricción	0,8	[a.d.]
V_{poros}	Volumen de los poros del catalizador	0,526	[cm ³ /g]
T	Temperatura de la reacción	413	[K]

Tabla 7.4. 2 resultados experimentales para la hidrogenación de 9-etilcarbazol. (C: 140°C/80 bar/400 rpm/ 60 mg cat).

Tiempo [s]	Conversión 9-EC [%]	Concentración 9-EC [mol/m ³]
0	0%	51,2
900	70,165638%	15,27519
1800	95,525032%	2,29118
2700	99,305812%	0,35542
3600	99,625451%	0,19177
7200	100%	0
10800	100%	0
14400	100%	0
18000	100%	0
21600	100%	0

Tabla 7.4. 3 linealización de la ley de velocidad de primer orden de la hidrogenación de 9-etilcarbazol.

Tiempo [s]	$\ln (C_{9-EC,i}/C_{9-EC,0})$
0	0
900	-1,209509362
1800	-3,106671043
2700	-4,970183311
3600	-5,587202132
7200	-
10800	-
14400	-

18000 -

21600 -

Tabla 7.4. 4 número de Weisz-Prater en función del radio del pellet de catalizador.

R_p [nm]	Nw-p	¿Cumple requisitos?	R_p [nm]	Nw-p	¿Cumple requisitos?
800	1,0602	No	100	0,0166	Sí
700	0,8117	No	90	0,0134	Sí
600	0,5964	No	80	0,0106	Sí
500	0,4141	No	70	0,0081	Sí
400	0,2651	Sí	60	0,0060	Sí
300	0,1491	Sí	50	0,0041	Sí
200	0,0663	Sí	40	0,0027	Sí

Tabla 7.4. 5 número de Weisz-Prater en función del radio cinético del soluto.

$R_{k,soluto}$ [nm]	Nw-p	¿Cumple requisitos?	$R_{k,soluto}$ [nm]	Nw-p	¿Cumple requisitos?
20	0,8614	No	2	0,0861	Sí
10	0,4306	No	1	0,0431	Sí
9	0,3875	No	0,9	0,0388	Sí
8	0,3445	No	0,8	0,0345	Sí
7	0,3014	No	0,7	0,0301	Sí
6	0,2584	Sí	0,6	0,0258	Sí
5	0,2153	Sí	0,5	0,0215	Sí
4	0,1722	Sí	0,4	0,0172	Sí
3	0,1292	Sí	0,3	0,0129	Sí

- **Koros y Nowak**

La técnica Madon-Boudart establece que, si la constante de velocidad de reacción k_0 se escribe en términos de número de recambios (turnover frequency en inglés), entonces la constante de velocidad específica del catalizador puede expresarse de la siguiente manera:

$$k = L \cdot k_0 \quad (7.4.6)$$

Donde L es la densidad de sitios activos, la cual puede estar expresada tanto en unidades por área superficial como por gramo de catalizador.

También se establece que la velocidad de reacción observada es directamente proporcional al factor L, lo que se puede cuantificar utilizando el módulo de Thiele:

$$r_{obs} \propto L^s \rightarrow r_{obs} = r_{obs,0} \cdot \eta = \phi^p \cdot L \cdot k_0 \cdot C_0^n \quad (7.4.7)$$

$$\therefore r_{obs} \propto L^{1+p/2} = L^s \quad (7.4.8)$$

De lo anterior, podemos decir entonces que a medida que uno aumenta la cantidad de sitios activos en la reacción se debería observar un aumento lineal en la velocidad de la reacción observada. ($\eta = 1, p = 0, s = 1$)

Tabla 7.4. 6 resultados experimentales para la hidrogenación de 9-etilcarbazol. (C: 140°C/80 bar/400 rpm/ 10-20 mg catalizador).

Tiempo [s]	10 mg catalizador		20 mg catalizador	
	Conversión 9-EC [%]	Concentración 9-EC [mol/m ³]	Conversión 9-EC [%]	Concentración 9-EC [mol/m ³]
0	0	51,20000	0,00000	51,20000
900	5,86722	48,19598	22,86741	39,49189
1800	10,36409	45,89359	48,44101	26,39820
2700	14,84394	43,59990	66,60276	17,09939
3600	24,18698	38,81627	79,22666	10,63595
7200	27,84478	36,94347	96,49610	1,79400
10800	49,54527	25,83282	100	0
14400	72,21068	14,22813	100	0
18000	82,36903	9,02706	100	0

Tabla 7.4. 7 resultados experimentales para la hidrogenación de 9-etilcarbazol. (C: 140°C/80 bar/400 rpm/ 40 mg catalizador).

40 mg catalizador

Tiempo [s]	Conversión 9-EC [%]	Concentración 9-EC [mol/m ³]
0	0,00000	51,20000

900	54,14236	23,47911
1800	83,79582	8,29654
2700	95,67000	2,21696
3600	99,11893	0,45111
7200	100,00000	0,00000
10800	100,00000	0,00000
14400	100,00000	0,00000
18000	100,00000	0,00000

Tabla 7.4. $8 \ln (C_{9-ec,i}/C_{9-ec,0})$ de las reacciones realizadas con 10 – 20 – 40 mg de catalizador.

Tiempo [s]	10 mg catalizador	20 mg catalizador	40 mg catalizador
	$\ln (C_{9-ec,i}/C_{9-ec,0})$	$\ln (C_{9-ec,i}/C_{9-ec,0})$	$\ln (C_{9-ec,i}/C_{9-ec,0})$
0	0	0	0
600	-0,060463863	-0,259644254	-0,779628462
1200	-0,109414179	-0,662443585	-1,819900763
1800	-0,160684601	-1,096696827	-3,139601907
2700	-0,276900112	-1,571499724	-4,731789993
3600	-0,326350519	-3,351292607	-
7200	-0,684093665	-	-
10800	-1,280518582	-	-
14400	-1,735512963	-	-
18000	-2,710568531	-	-
21600	-3,697492772	-	-

7.5. Datos obtenidos para la obtención de pseudo orden de reacción

Para determinar el orden de reacción de la hidrogenación de 9-etilcarbazol, se asumirá en primer lugar si la reacción es de un pseudo orden cero, uno o dos. Para ello, utilizaremos las ecuaciones postuladas para una reacción llevada a cabo en un reactor batch [33]:

$$\text{Orden 0:} \quad C_A = C_{A0} - kt \quad (7.5.1)$$

$$\text{Orden 1:} \quad \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = kt \quad (7.5.2)$$

$$\text{Orden 2:} \quad \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt \quad (7.5.3)$$

Graficando las ecuaciones (4.4.1), (4.4.2) y (4.4.3) en función del tiempo y ajustándolas a un modelo lineal, se puede estimar matemáticamente la concentración del reactivo C_A en un tiempo determinado. Entonces, tomando como referencia la reacción hecha a 140°C y 80 bar, utilizando 10 mg de catalizador a 400 rpm, podemos modelar sus datos experimentales y analizar cual orden es el que mejor se ajusta. Los datos experimentales se pueden encontrar en la tabla 7.5.1.

- **Pseudo orden 0 con respecto al 9-etilcarbazol**

Siguiendo lo postulado en la ecuación (7.5.1), graficamos C_A en función del tiempo en la figura 7.5.1. y ajustamos sus datos a un modelo lineal, con tal de que tenga la misma forma que la ecuación previamente mencionada:

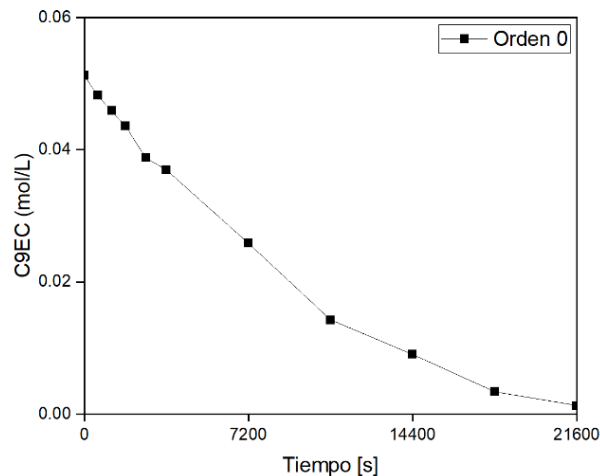


Figura 7.5. 1 Concentración de 9-etilcarbazol en función del tiempo.

Entonces, tenemos el siguiente ajuste:

$$C_A = 0,0512 - 0,000004t \quad (7.5.4)$$

Con el previo ajuste lineal, podemos comparar las concentraciones de 9-etilcarbazol por el ajuste con las concentraciones obtenidas de forma experimental. Entonces, podemos graficar ambas concentraciones y generar un gráfico de paridad para determinar si la reacción es de pseudo orden 0. Entonces, según los datos de la tabla 7.5.2, tenemos el siguiente gráfico de paridad en la figura 7.5.2:

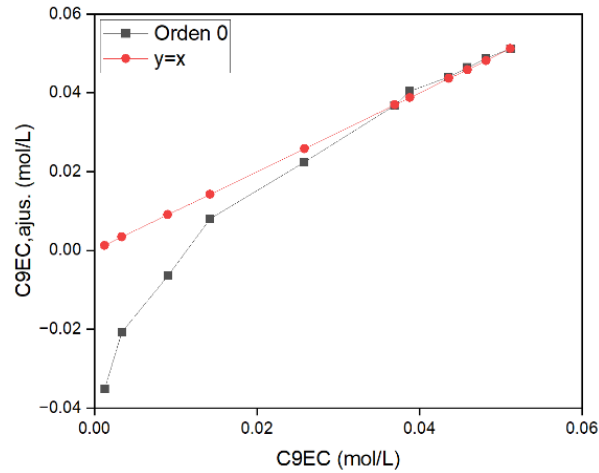


Figura 7.5. 2 Gráfico de paridad pseudo orden 0.

Como se observa, el ajuste como reacción de pseudo orden 0 no es del todo precisa, resultando en un R^2 de 0,8468 para su ajuste lineal, pero para llegar a una conclusión debemos ajustar la reacción como pseudo orden 1 y pseudo orden 2.

- **Pseudo orden 1 con respecto al 9-etilcarbazol**

Siguiendo la misma metodología que para el inciso 2, graficamos la ecuación (7.5.2) en función del tiempo según los datos de la tabla 7.5.3:

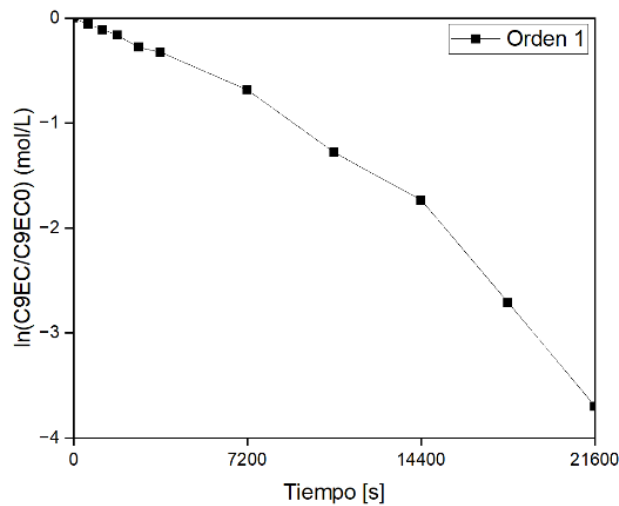


Figura 7.5. 3 $\ln(C_t/C_{A0})$ en función del tiempo.

Por ende, tenemos el siguiente ajuste:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -0,0000977t \quad (7.5.5)$$

De esta manera, podemos determinar C_A del ajuste de la siguiente manera:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-0,0000977 \cdot t} \quad (7.5.6)$$

Con la ecuación (4.3.5), comparamos entonces las concentraciones de 9-etilcarbazol obtenidas por el ajuste de pseudo orden 1 con las obtenidas experimentalmente. Entonces, utilizando los datos obtenidos de la tabla 7.5.4, podemos graficar ambas concentraciones y generar un gráfico de paridad en la figura 7.5.4 para determinar si la reacción es de pseudo orden 1.

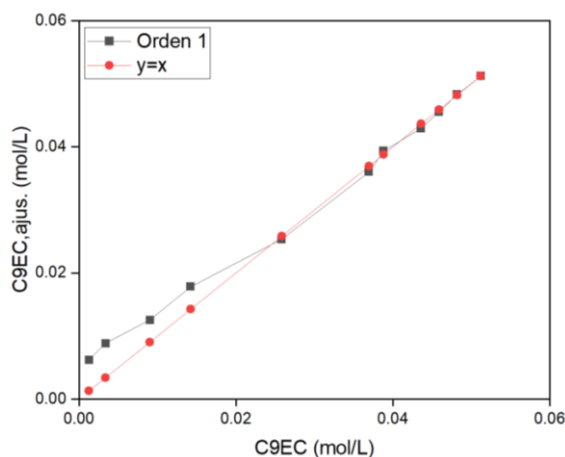


Figura 7.5. 4 Gráfico de paridad pseudo orden 1

Como se observa, el ajuste como reacción de pseudo orden 1 tiene un mejor ajuste que la de pseudo orden 0, teniendo un R^2 de 0,9938 para su ajuste lineal. Por otro lado, aún tenemos que analizar si el ajuste a pseudo orden 2 es más preciso para llegar a una conclusión.

- **Pseudo orden 2 con respecto al 9-etilcarbazol**

Siguiendo la misma metodología que en los incisos anteriores, graficamos la ecuación (7.5.3) en función del tiempo, y obtenemos los siguientes datos según los datos de la tabla 7.5.5:

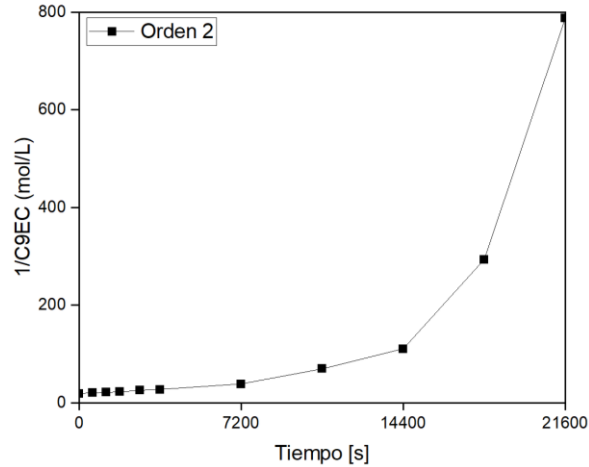


Figura 7.5. 5 1/C_A en función del tiempo

Por ende, tenemos el siguiente ajuste:

$$\frac{1}{C_A} = 0,0022t + 19,321 \quad (7.5.7)$$

De esta manera, podemos determinar C_A del ajuste de la siguiente manera:

$$C_A = (0,0022t + 19,321)^{-1} \quad (7.5.8)$$

Con la ecuación (7.5.8), comparamos entonces las concentraciones de 9-etilcarbazol obtenidas por el ajuste de pseudo orden 1 con las obtenidas experimentalmente. Entonces, utilizando los datos obtenidos de la tabla 7.5.6, podemos graficar ambas concentraciones y generar un gráfico de paridad que se muestra en la figura 7.5.6 para determinar si la reacción es de pseudo orden 2.

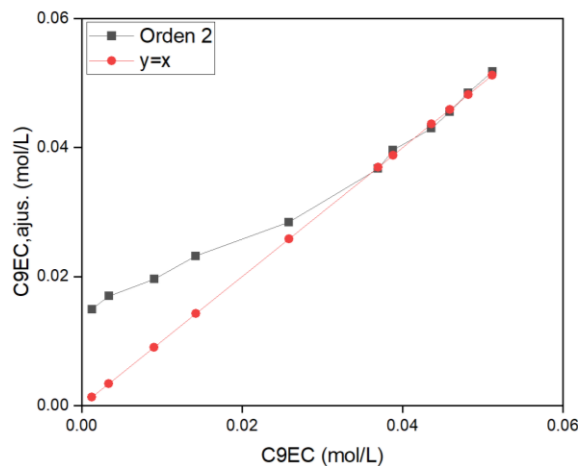


Figura 7.5. 6 Gráfico de paridad pseudo orden 2

Como se observa, el ajuste como reacción de pseudo orden 2 tiene un mejor ajuste que la de pseudo orden 0, pero el ajuste a una reacción de pseudo orden 1 posee una mejor precisión, por lo que se podría argumentar que la reacción efectivamente es de pseudo orden 1.

Tabla 7.5. 1 datos experimentales de la reacción T1 (140°C/80 bar/400 rpm).

Tiempo [s]	Conversión 9-EC [%]	Concentración 9-EC [mol/L]
0	0,0000	0,051200
600	5,8672	0,048196
1200	10,3641	0,045894
1800	14,8439	0,043600
2700	24,1870	0,038816
3600	27,8448	0,036943
7200	49,5453	0,025833
10800	72,2107	0,014228
14400	82,3690	0,009027
18000	93,3501	0,003405
21600	97,5214	0,001269

Tabla 7.5. 2 concentración de 9-etilcarbazol obtenida de forma experimental y ajustada a pseudo orden 0.

Tiempo [s]	Ca, exp [mol/L]	Ca, ajus [mol/L]
0	0,0512	0,0512
600	0,0482	0,0488
1200	0,0459	0,0464
1800	0,0436	0,044
2700	0,0388	0,0404
3600	0,0369	0,0368
7200	0,0258	0,0224
10800	0,0142	0,008
14400	0,0090	-0,0064
18000	0,0034	-0,0208
21600	0,0013	-0,0352

Tabla 7.5. 3 $\ln(C_t/C_{A0})$ en función del tiempo.

Tiempo [s]	$\ln(C_t/C_{A0})$ [u.a.]
0	0,0000
600	-0,0605
1200	-0,1094
1800	-0,1607
2700	-0,2769
3600	-0,3264
7200	-0,6841
10800	-1,2805
14400	-1,7355
18000	-2,7106
21600	-3,6975

Tabla 7.5. 4 Concentración de 9-etilcarbazol obtenida de forma experimental y ajustada a pseudo orden 1.

Tiempo [s]	Ca, exp [mol/L]	Ca, ajus [mol/L]
0	0,0512	0,0512
600	0,0482	0,0483
1200	0,0459	0,0455
1800	0,0436	0,0429
2700	0,0388	0,0393
3600	0,0369	0,0360
7200	0,0258	0,0253
10800	0,0142	0,0178
14400	0,0090	0,0125
18000	0,0034	0,0088
21600	0,0013	0,0062

Tabla 7.5. 5 ($1/C_A$) en función del tiempo.

Tiempo [s]	$1/C_A$ [L/mol]
0	19,5313
600	20,7486
1200	21,7895
1800	22,9358
2700	25,7624
3600	27,0684
7200	38,7104
10800	70,2833
14400	110,7781
18000	293,7075
21600	788,0082

Tabla 7.5. 6 Concentración de 9-etilcarbazol obtenida de forma experimental y ajustada a pseudo orden 2.

Tiempo [s]	C_a, exp [mol/L]	C_a, ajus [mol/L]
0	0,0512	0,0518
600	0,0482	0,0484
1200	0,0459	0,0455
1800	0,0436	0,0430
2700	0,0388	0,0396
3600	0,0369	0,0367
7200	0,0258	0,0284
10800	0,0142	0,0232
14400	0,0090	0,0196
18000	0,0034	0,0170
21600	0,0013	0,0150

7.6. Gráfico de la linealización de la ecuación de Arrhenius

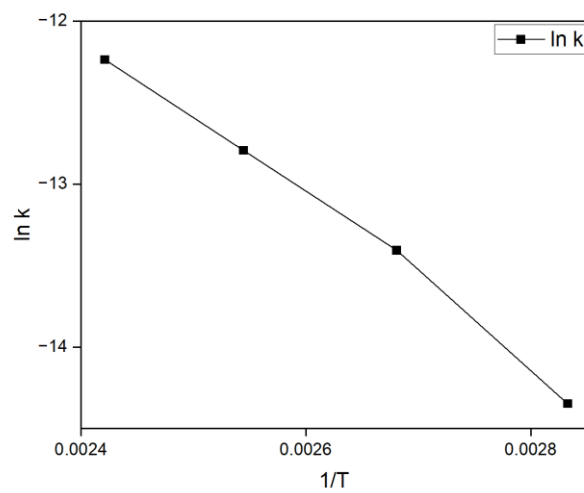


Figura 7.6. 1 ecuación de Arrhenius linealizada para las reacciones RT1, RT2, RT3 y RT4

7.7. Obtención de órdenes de reacción aparente y parámetros cinéticos

A continuación, se presenta el código utilizado para la obtención de los órdenes de reacción aparentes y parámetros cinéticos de la hidrogenación de 9-etilcarbazol en base a los datos experimentales obtenidos durante el transcurso de este trabajo.

```
format long; % decimales
```

```
% Datos experimentales
```

```
t_exp_all = [...
```

```
0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600; % Reacción T1  
0, 650, 1300, 1950, 2900, 3800, 7600, 11500, 15200, 19000, 21600; % Reacción T2-P1  
0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600; % Reacción T3  
0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600; % Reacción T4  
0, 650, 1300, 1950, 2900, 3800, 7600, 11500, 15200, 19000, 21600; % Reacción P1  
0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600; % Reacción P2-C1  
0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600; % Reacción P3  
0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600; % Reacción P4  
0, 650, 1300, 1950, 2900, 3800, 7600, 11500, 15200, 19000, 21600; % Reacción C1  
0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600; % Reacción C2  
0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600; % Reacción C3  
0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600; % Reacción C4
```

```
];
```

```
Ca0_all = [0.0512, 0.0512, 0.0512, 0.0512, 0.0512, 0.0512, 0.0512, 0.0512, 0.0512, 0.035, 0.08,  
0.1]; % C9EC inicial para todas las reacciones
```

```
Ca_all = {
```

```
[0.0512, 0.0482, 0.0459, 0.0436, 0.0388, 0.0369, 0.0258, 0.0142, 0.0090, 0.0034, 0.0013]; % RT1  
[0.0512, 0.049792, 0.047758, 0.044522, 0.042040, 0.034083, 0.024413, 0.017065, 0.010034,  
0.005555, 0.003202]; % RT2  
[0.0512, 0.050805, 0.050165, 0.048828, 0.047709, 0.046400, 0.040803, 0.037377, 0.032693,  
0.028065, 0.024447]; % RT3
```

```

    [0.0512, 0.050838, 0.050611, 0.050237, 0.049602, 0.049084, 0.047783, 0.045023, 0.042693,
    0.041816, 0.039578]; % RT4
    [0.0512, 0.049792, 0.047758, 0.044522, 0.042040, 0.034083, 0.024413, 0.017065, 0.010034,
    0.005555, 0.003202]; % RP1
    [0.0512, 0.050023, 0.048542, 0.046840, 0.044594, 0.041221, 0.034634, 0.026732, 0.019650,
    0.012692, 0.008380]; % RP2
    [0.0512, 0.049462, 0.049403, 0.047961, 0.045553, 0.043828, 0.037547, 0.031953, 0.024441,
    0.019750, 0.015018]; % RP3
    [0.0512, 0.051101, 0.050513, 0.050040, 0.048971, 0.048075, 0.046332, 0.042333, 0.039724,
    0.037906, 0.035039]; % RP4
    [0.0512, 0.050023, 0.048542, 0.046840, 0.044594, 0.041221, 0.034634, 0.026732, 0.019650,
    0.012692, 0.008380]; % RC1
    [0.035, 0.033428, 0.032501, 0.030412, 0.028132, 0.024994, 0.018233, 0.010114, 0.004867,
    0.002353, 0.000619]; % RC2
    [0.08, 0.07907, 0.07756, 0.07537, 0.07320, 0.07004, 0.06365, 0.05582, 0.04911, 0.04197,
    0.03713 ]; % RC3
    [0.1, 0.09600, 0.09621, 0.09595, 0.09411, 0.09261, 0.08868, 0.08568, 0.07996, 0.07611,
    0.07346]; % RC4
};

```

```

Cb_all = [3713.19 3203.62 2720.74 2268.41 3203.62 2803.17 2402.71 2002.26 2803.17 2803.17
2803.17 2803.17];

```

```

% Tratamiento de datos

```

```

n_reacciones = size(t_exp_all, 1); % n° de reacciones

```

```

resultados = struct('k_opt', [], 'x_opt', [], 'k1_opt', [], 'y_opt', [], 'APE', []);

```

```

% Crear tabla para resultados

```

```

tabla_resultados = table;

```

```

% Inicializar gráficas

```

```

figure;

```

```

tiledlayout('flow');

% Determinación de parámetros
for i = 1:n_reacciones
    t_exp = t_exp_all(i, :); % Tiempo experimental [s]
    C9EC0H_inicial = Ca0_all(i); % Concentración inicial de la reacción i
    C9EC0H_exp = Ca_all{i}; % Concentraciones experimentales en el tiempo i
    CH2 = Cb_all(i); % Concentración de B para la reacción i

    % FO para k y x
    FO1 = @(param) sum((t_exp - (1/param(1)) .* ((C9EC0H_inicial.^(1-param(2)) -
C9EC0H_exp.^(1-param(2)))) ./ (1-param(2))))).^2);

    % Optimización inicial
    x0_1 = [0.0001, 0.1]; % [k_inicial, x_inicial]
    x1_opt = fminsearch(FO1, x0_1);

    % Guardar parámetros iniciales
    k_opt = x1_opt(1);
    x_opt = x1_opt(2);

    % FO para k1 y y
    FO2 = @(param) sum((k_opt - param(1) * CH2^param(2)).^2);

    % Optimización secundaria
    x0_2 = [0.0001, 0.1]; % [k1_inicial, y_inicial]
    x2_opt = fminsearch(FO2, x0_2);

    % Guardar parámetros secundarios
    k1_opt = x2_opt(1);
    y_opt = x2_opt(2);

```

```

% Cálculo de Ca calculado
t_calc = (1/k_opt) * ((C9EC0H_inicial.^(1-x_opt) - C9EC0H_exp.^(1-x_opt)) ./ (1-x_opt));

% Calcular error promedio absoluto
Ca_interpolada = interp1(t_exp, C9EC0H_exp, t_calc, 'linear', 'extrap');
APE = mean(abs((Ca_interpolada - C9EC0H_exp) ./ Ca_interpolada) * 100);

% Agregar resultados a tabla
tabla_resultados = [tabla_resultados; table(k_opt, x_opt, APE, k1_opt, y_opt, 'VariableNames',
{'k1 (s^-1)', 'alpha', 'Error (%)', 'k2 (s^-1)', 'beta'})];

% Crear gráfica de concentración experimental vs teórica
nexttile;
plot(t_exp, C9EC0H_exp, 'x', 'DisplayName', 'Experimental'); hold on;
plot(t_exp, interp1(t_calc, C9EC0H_exp, t_exp, 'linear', 'extrap'), '- ', 'DisplayName', 'Teórico');
title(['Reacción ', num2str(i)]);
xlabel('Tiempo (s)');
ylabel('Concentración C_a (mol/L)');
legend;
grid on;

end

% Mostrar resultados
disp(tabla_resultados);

```

7.8. Obtención de los parámetros del modelo Langmuir-Hinshelwood para la hidrogenación de 9-etilcarbazol sin considerar productos

A continuación, se presenta el código utilizado para la obtención de los parámetros cinéticos de la hidrogenación de 9-etilcarbazol en base a los datos experimentales obtenidos durante el transcurso de este trabajo para el modelo Langmuir-Hinshelwood

```
% Modelo Langmuir-Hinshelwood hidrogenación 9-etilcarbazol
datos_reacciones = [
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 5.8672 10.3641 14.8439 24.1870 27.8448 49.5453 72.2107 82.3690
93.3501 97.5214], ...
        'temperatura', 413.15, ...
        'presion_H2', 80, ...
        'C0', 0.0512), ... %RT1
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 2.7500 6.7220 13.0438 17.8906 33.4307 52.3174 66.6706 80.4025
89.1509 93.7468], ...
        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 80, ...
        'C0', 0.0512), ... %RT2/P1
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 0.7711 2.0224 4.6336 6.8185 9.3752 20.3069 26.9980 36.1459 45.1854
52.2514], ...
        'temperatura', 373.15, ...
        'presion_H2', 80, ...
        'C0', 0.0512), ... %RT3
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 0.7076 1.1497 1.8818 3.1206 4.1323 6.6733 12.0652 16.6159 18.3284
22.6993], ...
        'temperatura', 353.15, ...
        'presion_H2', 80, ...
        'C0', 0.0512), ... %RT4
```

```

    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 2.2993 5.1919 8.5151 12.9016 19.4902 32.3549 47.7887 61.6206
75.2108 83.6337], ...
        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 70, ...
        'C0', 0.0512), ... %RP2/C1
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 3.3949 3.5093 6.3271 11.0290 14.3992 26.6668 37.5911 52.2642
61.4249 70.6689], ...
        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 60, ...
        'C0', 0.0512), ... %RP3
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 0.1929 1.3414 2.2648 4.3541 6.1044 9.5085 17.3188 22.4138 25.9653
31.5635], ...
        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 50, ...
        'C0', 0.0512), ... %RP4
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 4.4924 7.1388 13.1072 19.6221 28.7302 47.9044 71.1032 86.0954
93.2778 98.2310], ...
        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 70, ...
        'C0', 0.035), ... %RC2
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 1.1596 3.0474 5.7923 8.5052 12.4502 20.4381 30.2257 38.6068 47.5346
53.5896], ...
        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 70, ...
        'C0', 0.08), ... %RC3
];
% Inicializar resultados

```

```

resultados = zeros(length(datos_reacciones), 3); % Almacenar K, K1 y K2 para cada reacción
EPA = zeros(length(datos_reacciones), 1); % Error porcentual absoluto promedio

% Opciones para fminsearchbnd
options = optimset('Display', 'iter', 'MaxFunEvals', 100000);

% Inicializar celda para almacenar conversiones modelo
x_modelo = cell(length(datos_reacciones), 1);

% Figura para gráficos
figure;
for i = 1:length(datos_reacciones)
    % Punto inicial
    x0 = [1.5, 0.5, 10];

    % Límites inferiores y superiores
    LB = [0, 0, 0];
    UB = [];

    % Optimización para la reacción actual
    datos = datos_reacciones(i);
    [x, ~, ~] = fminsearchbnd(@(x) FUNCOBJETIVO(x, datos), x0, LB, UB, options);

    % Almacenar los valores óptimos
    resultados(i, :) = x;

    % Parámetros obtenidos
    K1 = x(1);
    K = x(2);
    K2 = x(3);

    % Datos experimentales

```

```

t_exp = datos.tiempos;
x_exp = datos.conversion;
C9EC0H = datos.C0;
T = datos.temperatura;
Ph2 = datos.presion_H2;

% Calcular la concentración de H2
H_T = exp(30.841476 + (-814.371094 / T) + (-3.709661 * log(T))); % Henry en atm·L/mol
CH2 = (Ph2 * 0.98692) * H_T;

% Resolver el modelo cinético
[t_modelo, C_modelo] = modelo(C9EC0H, K, K1, K2, t_exp, CH2);
conversion_modelo = ((C9EC0H - C_modelo) ./ C9EC0H) * 100; % Conversión modelo

% Interpolación del modelo a los tiempos experimentales
x_modelo_interp = interp1(t_modelo, conversion_modelo, t_exp, 'linear', 'extrap');

% Guardar los datos de conversión modelo
x_modelo{i} = x_modelo_interp;

% Calcular el error porcentual absoluto (APE)
APE = abs((x_exp - x_modelo_interp) ./ x_exp) * 100;
EPA(i) = mean(APE, 'omitnan');

% Gráficos
subplot(4, 3, i);
plot(t_exp, x_exp, 'ro-', 'LineWidth', 1.5, 'DisplayName', 'Datos Experimentales');
hold on;
plot(t_exp, x_modelo_interp, 'b--', 'LineWidth', 1.5, 'DisplayName', 'Modelo Ajustado');
title(sprintf('Reacción %d: APE=%.2f%%', i, EPA(i)));
xlabel('Tiempo (s)');
ylabel('Conversión (%)');

```

```

    legend('Location', 'Best');
    grid on;
end

sgtitle('Comparación de Datos Experimentales y Modelo Ajustado');

% Tabla de resultados
fprintf('Resultados de optimización:\n');
fprintf('Reacción\tK\tK1\tK2\tAPE (%%)\n');
for i = 1:length(resultados)
    fprintf('Reacción  %d\t%.4f\t%.4f\t%.4f\t%.2f%%\n', i, resultados(i, 2), resultados(i, 1),
resultados(i, 3), EPA(i));
end

% Función objetivo
function fobj = FUNCOBJETIVO(x, datos)
    K1 = x(1); K = x(2); K2 = x(3);
    R = 8.314;
    A = 30.841476; B = -814.371094; C = -3.709661;

    t_exp = datos.tiempos;
    x_exp = datos.conversion;
    T = datos.temperatura;
    Ph2 = datos.presion_H2;
    C9EC0H = datos.C0;

    H_T = exp(A + B / T + C * log(T));
    CH2 = (Ph2 * 0.98692) * H_T;

    [t_modelo, C_modelo] = modelo(C9EC0H, K, K1, K2, t_exp, CH2);
    x_modelo = interp1(t_modelo, ((C9EC0H - C_modelo) ./ C9EC0H) * 100, t_exp, 'linear', 'extrap');

```

```

    fobj = sum((x_exp - x_modelo).^2);
end

% Ecuación de diseño - batch
function [t, C] = modelo(C0, K, K1, K2, tiempos, CH2)
    ecuacion = @(t, y) -(K * (C0 * CH2)) ./ ((1 + K1 * C0 + (K2.^(1/2)) * CH2^(1/2))^3);
    [t, C] = ode15s(ecuacion, tiempos, C0);
end

```

7.9. Cálculo del área bajo la curva de los perfiles TPR-H₂

Como ya se mencionó previamente en el inciso 4.1.4, para calcular el área bajo la curva del perfil TPR se utilizó el software OriginPro para crear tanto la línea base como la integración como tal. Para ello, se utilizó la siguiente reacción para determinar el consumo teórico de hidrógeno:



Por ende, para el cálculo teórico del consumo de hidrógeno en la reducción, es necesario tener una reducción completa del rutenio. Entonces, siguiendo la relación estequiométrica de la reacción anterior (2:1), tenemos lo siguiente:

$$n_{\text{moles teóricos H}_2} = 2 \cdot m_{\text{Ru en el cat.}} \cdot PM_{\text{Ru}}$$

Para la construcción de la línea base, se utilizó la función *Peak analyzer* en el apartado *Peaks and baseline* en la ventana de *Analysis* que se encuentra en el software utilizado. Con esta función, uno ajusta la línea base según la cantidad de puntos que uno desee siguiendo la tendencia que posea el perfil del TPR generado. A continuación, en la figura 7.10.1, se muestra la línea base en cuestión:

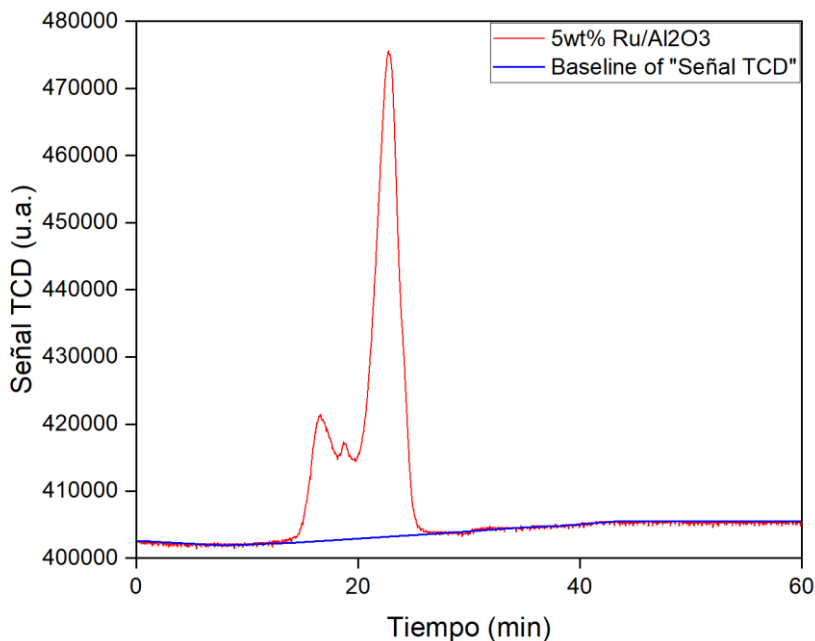


Figura 7.9. 1 TPR de H₂ con línea base del catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃

Para realizar la integración del área bajo la curva, utilizamos la función *integrate* que se encuentra en la ventana de *Gadgets* del mismo software. Es importante que previo a realizar la integración, se seleccione la línea base creada para que el programa realice los cálculos tomándole en cuenta. Para ello, se muestra un ejemplo en la figura 7.10.2:

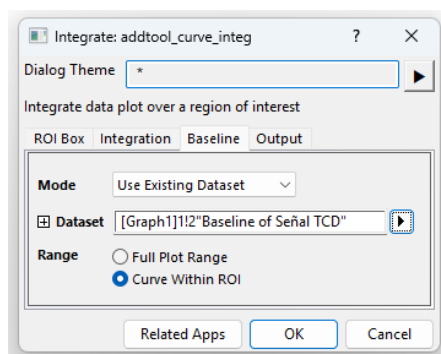


Figura 7.9. 2 integración utilizando OriginPro

Entonces, tenemos los siguientes resultados para la integración del perfil de TPR de H₂ del catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃.

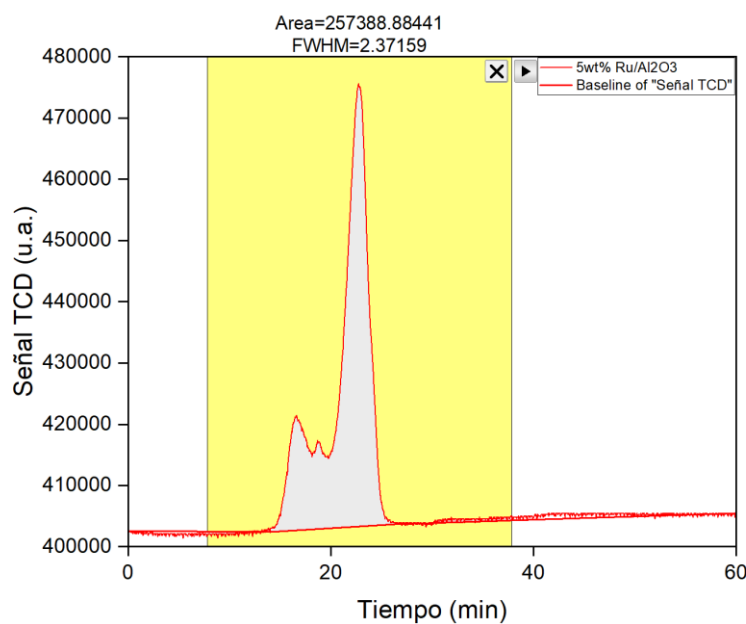


Figura 7.9. 3 Integración del perfil de TPR-H₂ del catalizador estudiado

Entonces, utilizando la siguiente curva de calibración para el equipo de TPR de H₂ de la facultad de ciencias químicas de la Universidad de Concepción, podemos obtener la cantidad de H₂ consumido.

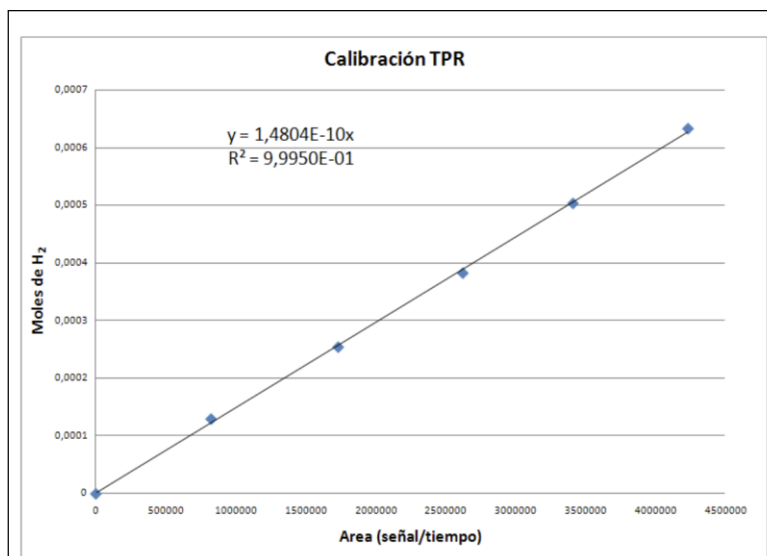


Figura 7.9. 4 curva de calibración TPR-H₂

Entonces, tenemos que:

$$H_{2,consumido} = 1,4804 \cdot 10^{-10} \cdot \text{Área}_{TPR} \quad (7.9.3)$$

$$H_{2,consumido} = 1,4804 \cdot 10^{-10} \cdot 257388,88 \rightarrow H_{2,consumido} = 0,00003810 \text{ [mol]} \quad (7.9.4)$$

$$H_{2,consumido} = 38,10 \text{ [}\mu\text{mol]} \quad (7.9.5)$$

Para determinar el consumo teórico de hidrógeno que debería tener el catalizador, debemos saber cuánta masa de catalizador se redujo y cuál es la reacción química que se llevó a cabo en cuestión.

Entonces, según la ecuación (7.10.2):

$$W_{cat} = 0,05 \text{ g} \rightarrow n_{Ru} = \left(\frac{0,05 \cdot 0,05\% \text{ g Ru}}{101,07 \frac{\text{g Ru}}{\text{mol ru}}} \right) = 2,474 \cdot 10^{-5} \text{ mol Ru} \quad (7.9.6)$$

Por estequiometría según la ecuación (7.10.1), se debería haber consumido una cantidad de hidrógeno equivalente al doble de moles de dióxido de rutenio, es decir $4,947 \cdot 10^{-5} \text{ mol H}_2$. De aquí, sacamos la razón experimental versus teórico:

$$\frac{R_{Exp}}{Teo} = \frac{38,10 \text{ [}\mu\text{mol H}_{2,exp}\text{]}}{49,47 \text{ [}\mu\text{mol H}_{2,teó}\text{]}} = 0,770 \quad (7.9.7)$$

7.10. Espectroscopía de Raman – 5wt% Ru/Al₂O₃

De los resultados obtenidos en el anexo 7.10 o en el inciso 4.1.4 de este trabajo, se observó que el gráfico resultante de la reducción de temperatura programada presentaba más de un pico. Se puede hablar del caso donde podría existir más de una especie de dióxido de rutenio en la superficie del catalizador, por lo cual se decidió someter el catalizador a una espectroscopía de Raman.

La espectroscopía de Raman es bastante versátil para poder entender la estructura del catalizador y su química superficial. Con ella, no solo es posible obtener información sobre las fases cristalinas de los compuestos, sino que también funciona como una espectroscopía molecular con una sensibilidad vibraciones de óxidos metálicos amorfos y nanopartículas cristalinas pequeñas (<3 nm) las cuales son bastante difíciles de observar y detectar utilizando una difracción de rayos x convencional. [23]

Entonces, se realizó esta espectroscopía de Raman en 6 zonas diferentes del catalizador 5wt% Ru/Al₂O₃ sintetizado, las cuales se presentan en las figuras 7.10.1, 7.10.2, 7.10.3, 7.10.4, 7.10.5 y 7.10.6:

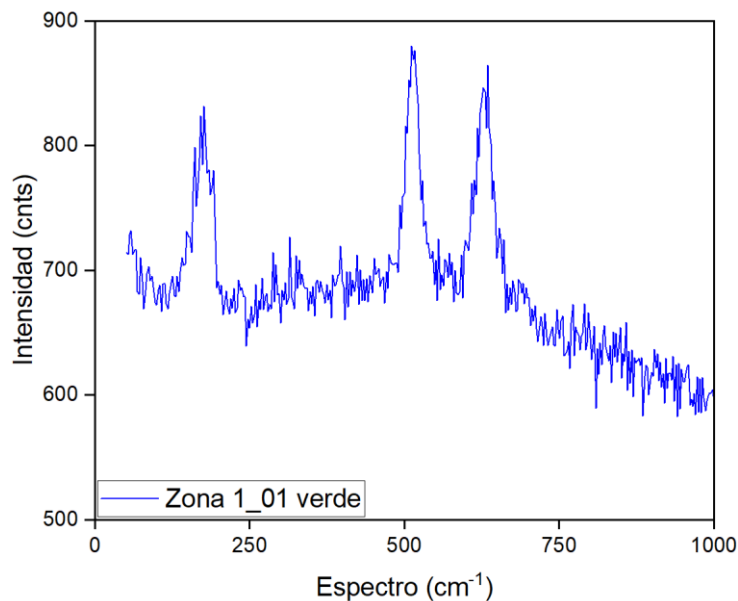


Figura 7.10. 1 Espectroscopía de Raman en la zona 1

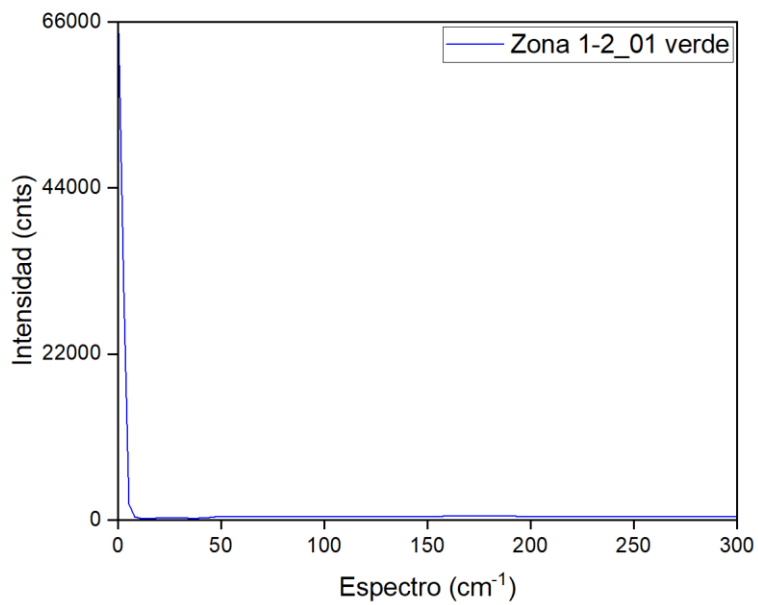


Figura 7.10. 2 Espectroscopía de Raman en la zona 2

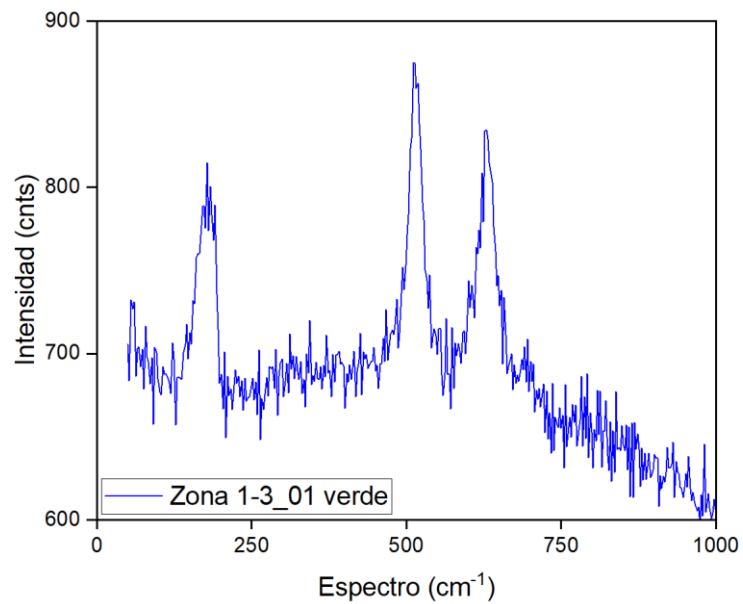


Figura 7.10. 3 Espectroscopía de Raman en la zona 3

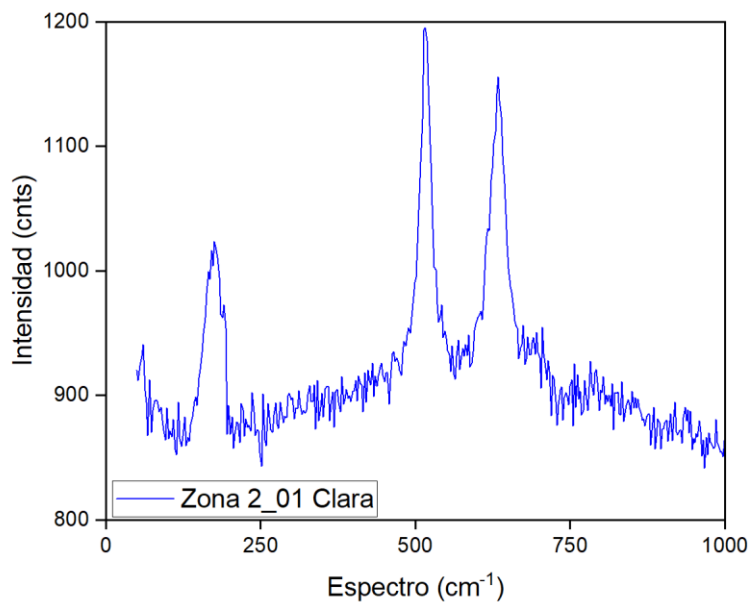


Figura 7.10. 4 Espectroscopía de Raman en la zona 4

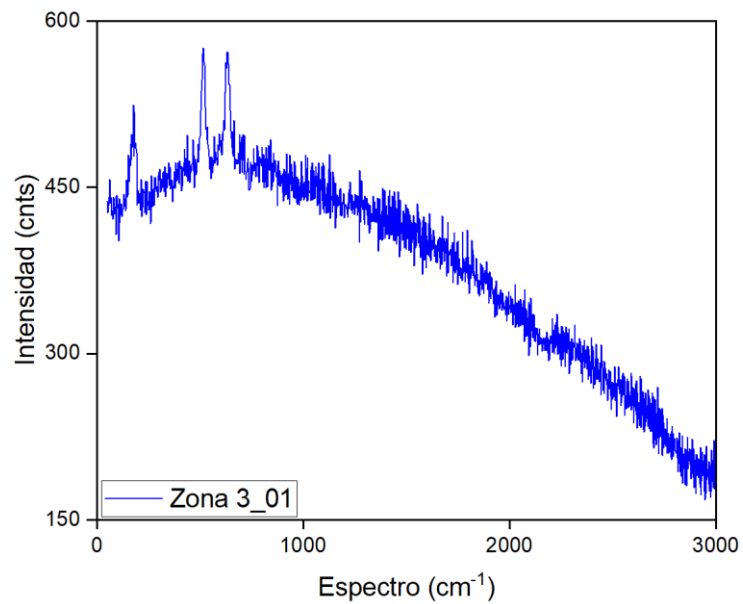


Figura 7.10. 5 Espectroscopía de Raman en la zona 5

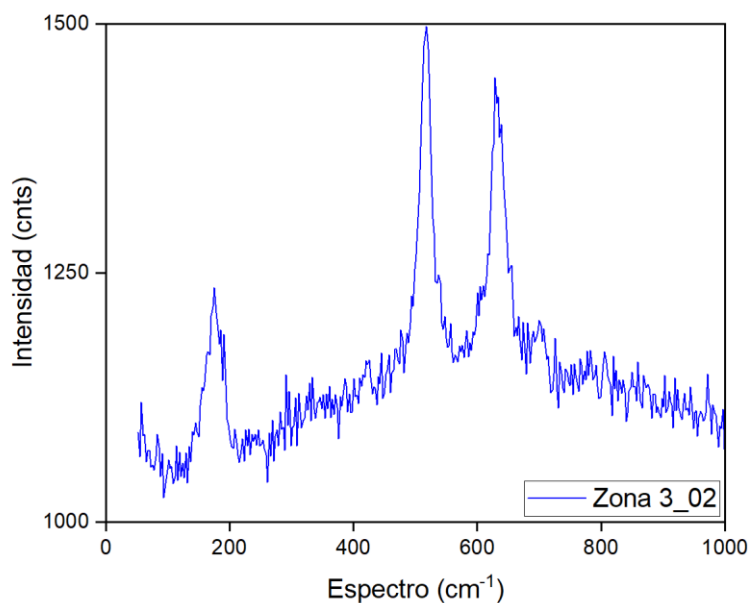


Figura 7.10. 6 Espectroscopía de Raman en la zona 6

De los gráficos previamente presentados, se observan tres picos en común: en el espectro 175 cm^{-1} , 515 cm^{-1} y 630 cm^{-1} . Estos últimos dos picos suelen ser comunes en la reducción del dióxido de rutenio, lo que es demostrado por Wei-Qion Li et al. [19] Esto se corrobora con estudios previos realizados por C. L. Cheng *et al.* y S. Bhaskar *et al.*, donde además se ve que la espectroscopía de Raman del bulk del dióxido de rutenio posee los mismos picos, atribuyendo el pico de 525 cm^{-1} al modo E_g y el pico de 640 cm^{-1} al modo A_{1g} . [20] [32]

Con respecto al pico observado en el espectro de 175 cm^{-1} , se podría atribuir a alguna interacción del metal oxidado RuO_2 con el soporte Al_2O_3 , como también se podría atribuir a una banda del dióxido de rutenio. En las referencias encontradas dicha banda no se presentaba ni para el dióxido de rutenio como para el $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que se recomienda realizar un FT-IR para identificar bien estas especies.

7.11. Gráficos de conversión, concentración y selectividad de las reacciones realizadas

- Efecto de la temperatura en la hidrogenación

A continuación, se presentan los gráficos de conversión, concentración de 9-etilcarbazol y selectividad obtenidos para las reacciones RT1 (C: 140°C/80bar/400 rpm/10 mg catalizador), RT2 (C: 120°C/80bar/400 rpm/10 mg catalizador), RT3 (C: 100°C/80bar/400 rpm/10 mg catalizador) y RT4 (C: 80°C/80bar/400 rpm/10 mg catalizador) realizadas.

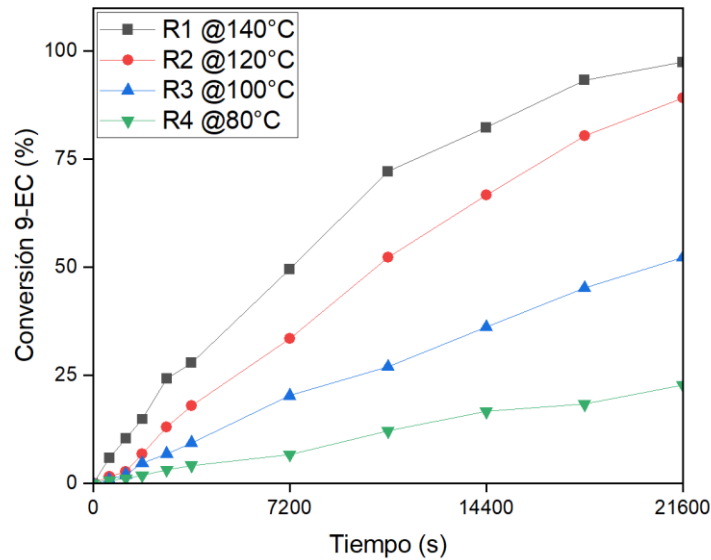


Figura 7.11. 1 Conversión del 9-etilcarbazol en función del tiempo y temperatura

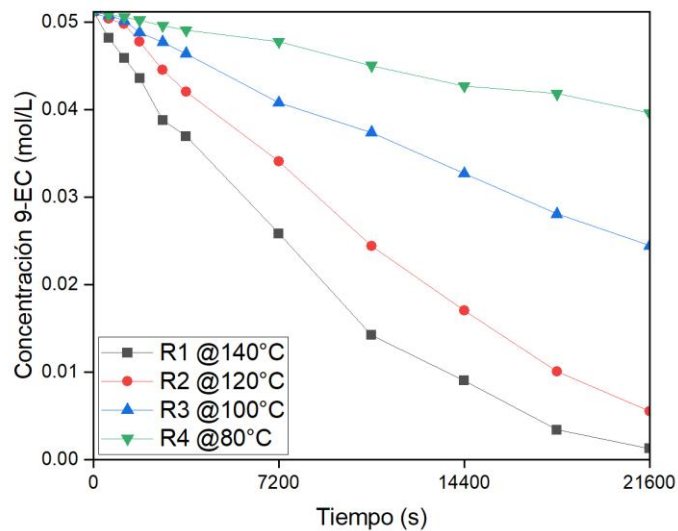


Figura 7.11. 2 Concentración de 9-etilcarbazol en función de tiempo y temperatura

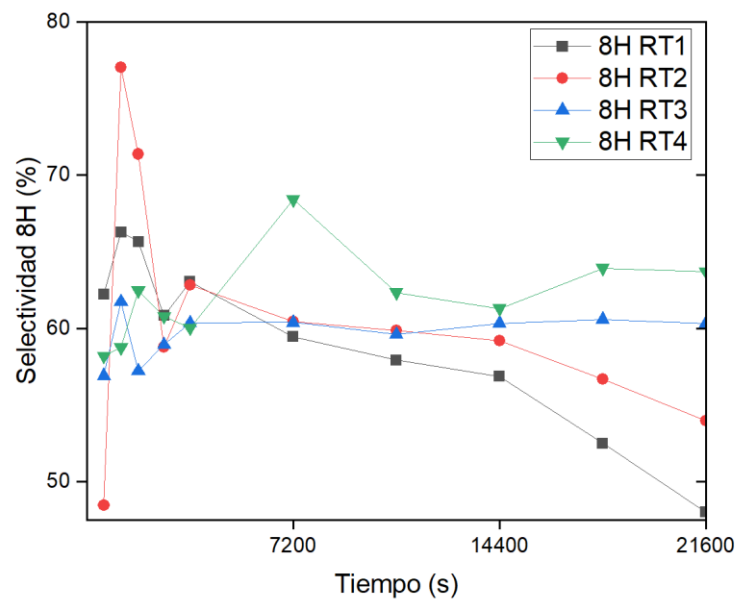


Figura 7.11. 3 Selectividad del $9EC_{8H}$ en función del tiempo y la temperatura

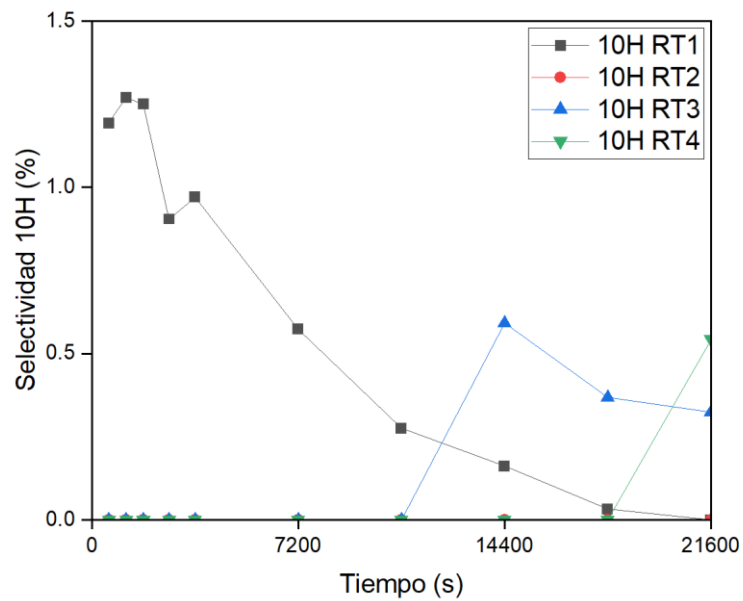


Figura 7.11. 4 Selectividad del $9EC_{10H}$ en función del tiempo y la temperatura

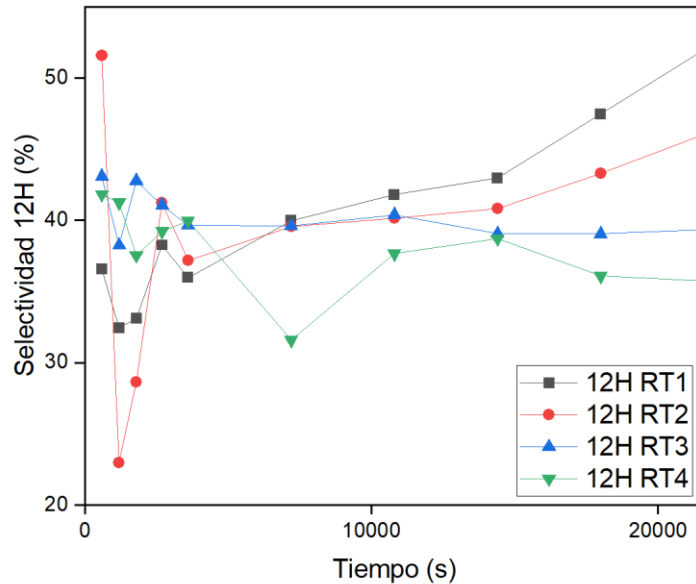


Figura 7.11. 5 Selectividad del 9EC_{12H} en función del tiempo y la temperatura

- Efecto de la presión en la hidrogenación

A continuación, se presentan los gráficos de conversión, concentración de 9-etilcarbazol y selectividad obtenidos para las reacciones RP1 (C: 120°C/80bar/400 rpm/10 mg catalizador), RP2 (C: 120°C/70bar/400 rpm/10 mg catalizador), RP3 (C: 120°C/60bar/400 rpm/10 mg catalizador) y RP4 (C: 120°C/50bar/400 rpm/10 mg catalizador) realizadas.

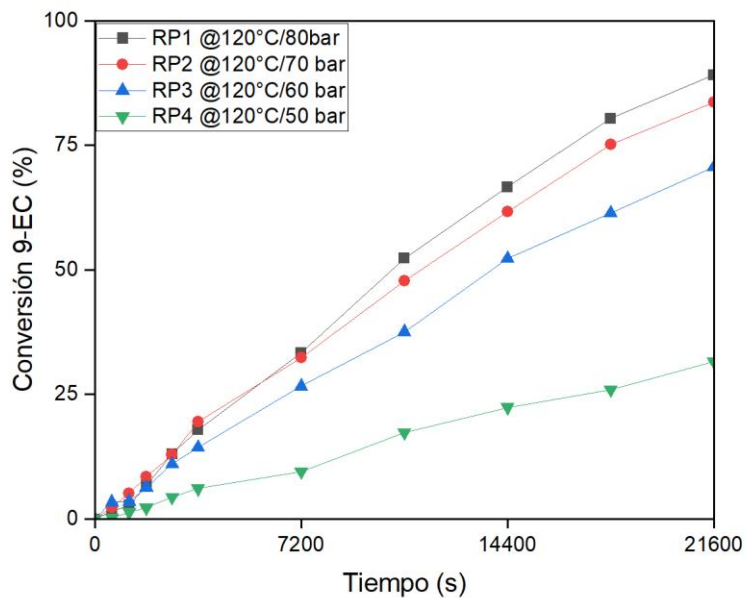


Figura 7.11. 6 Conversión del 9-etilcarbazol en función del tiempo y presión

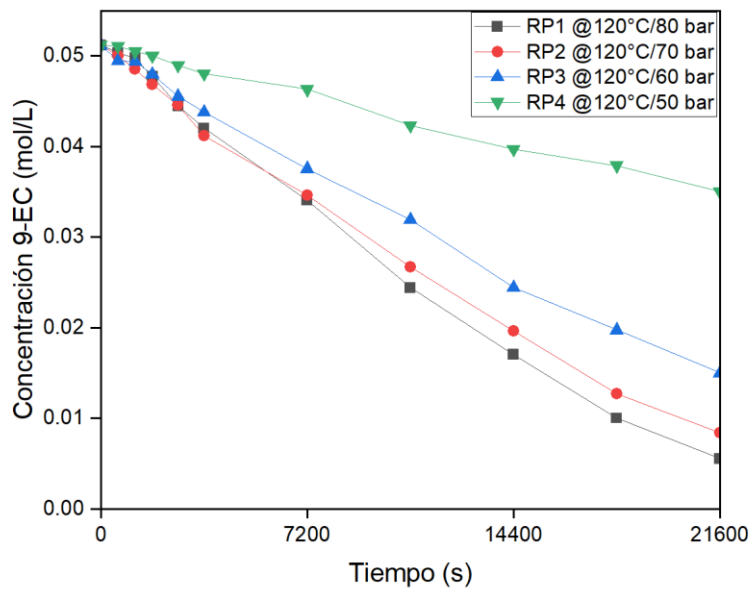


Figura 7.11. 7 Concentración del 9-etilcarbazol en función del tiempo y presión

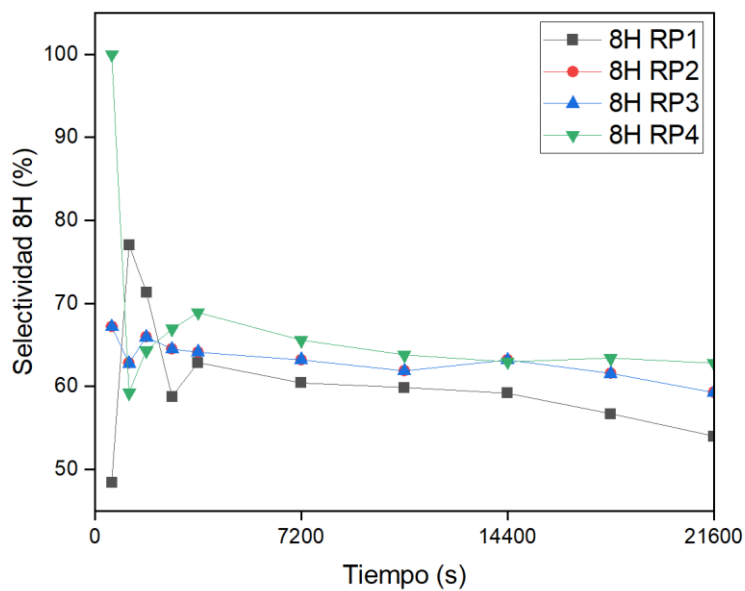


Figura 7.11. 8 Selectividad del 9EC_{8H} en función del tiempo y presión

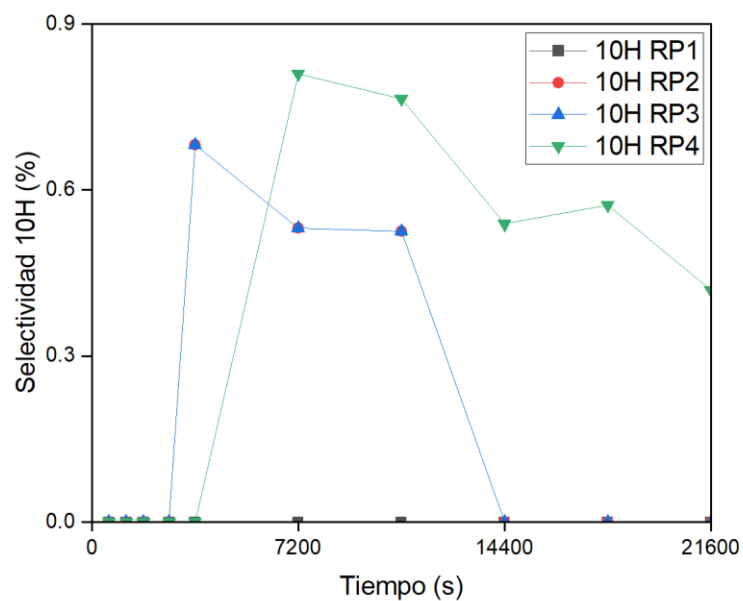


Figura 7.11. 9 Selectividad del 9EC_{10H} en función del tiempo y la presión

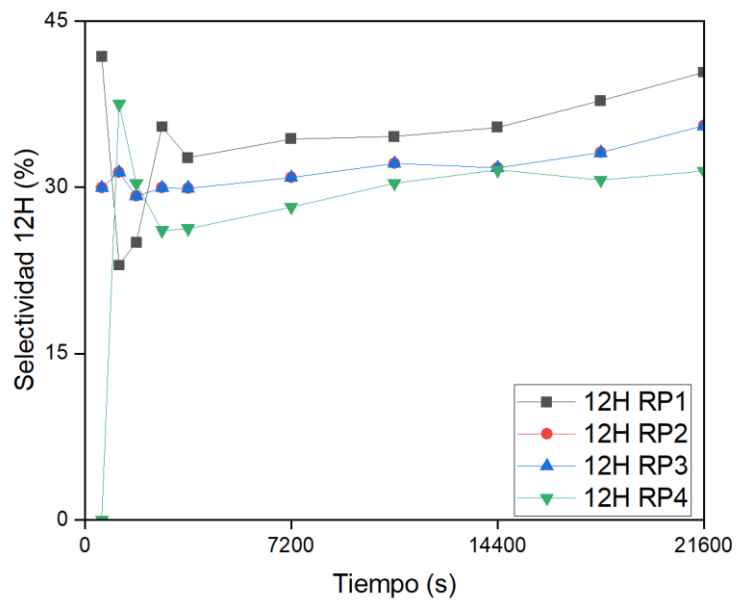


Figura 7.11. 10 Selectividad del 9EC_{12H} en función del tiempo y la presión

- **Efecto de la concentración inicial de 9-etilcarbazol en la hidrogenación**

A continuación, se presentan los gráficos de conversión, concentración de 9-etilcarbazol y selectividad obtenidos para las reacciones RC1 (C: 120°C/70bar/400 rpm/10 mg catalizador/ 0,0512M), RC2 (C: 120°C/70bar/400 rpm/10 mg catalizador/ 0,035M), RC3 (C: 120°C/70bar/400 rpm/10 mg catalizador/ 0,08M) y RC4 (C: 120°C/70bar/400 rpm/10 mg catalizador/ 0,1M) realizadas.

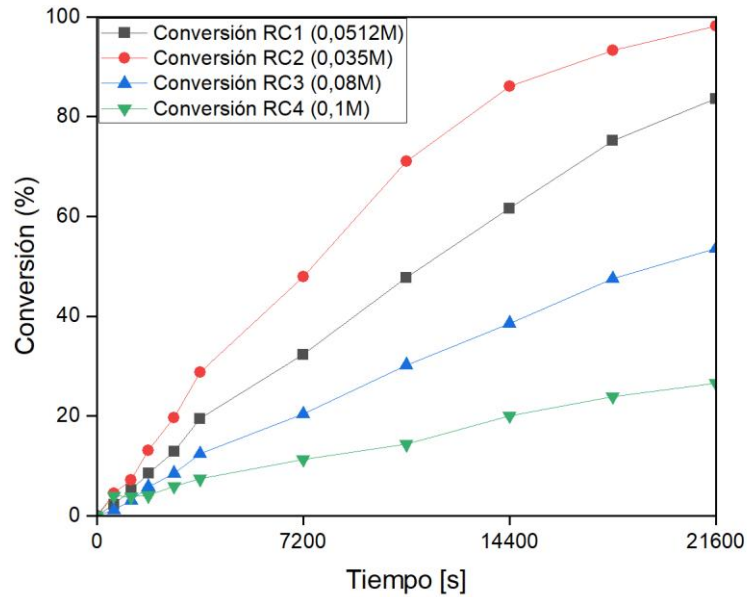


Figura 7.11. 11 Conversión de 9-etilcarbazol en función del tiempo y la concentración inicial

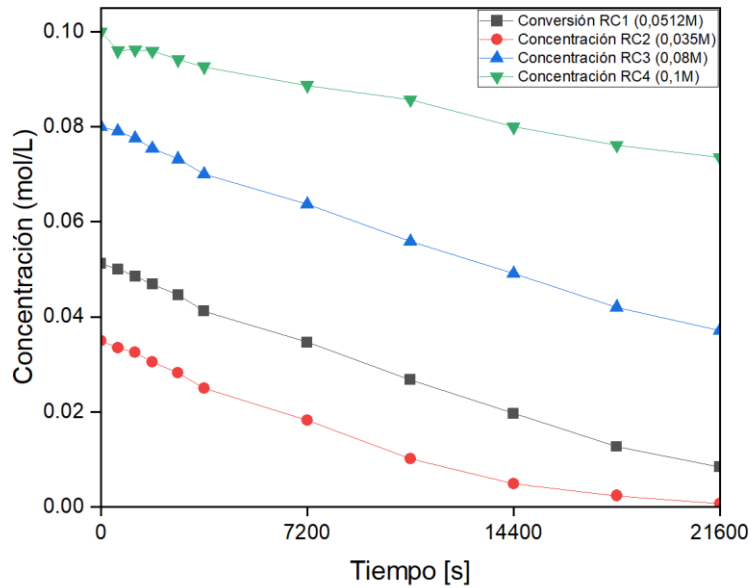


Figura 7.11. 12 Concentración de 9-etilcarbazol en función del tiempo y la concentración inicial

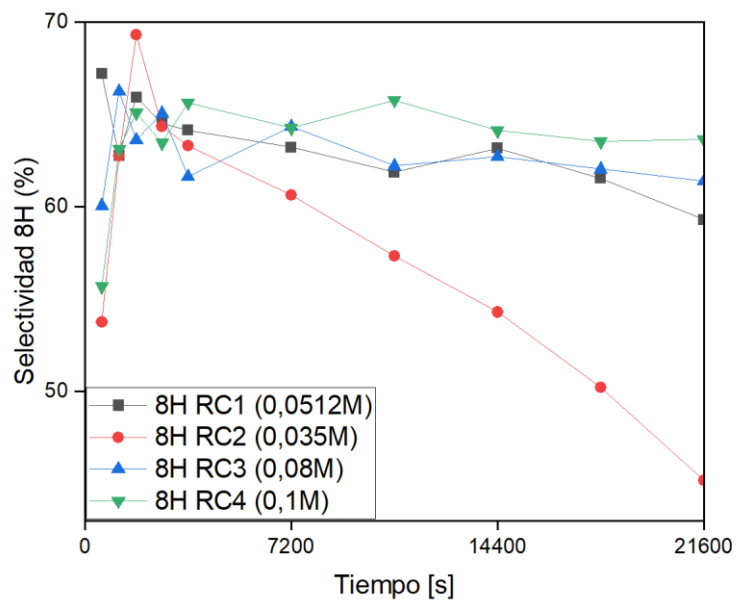


Figura 7.11. 13 Selectividad del 9EC_{8H} en función del tiempo y la concentración inicial

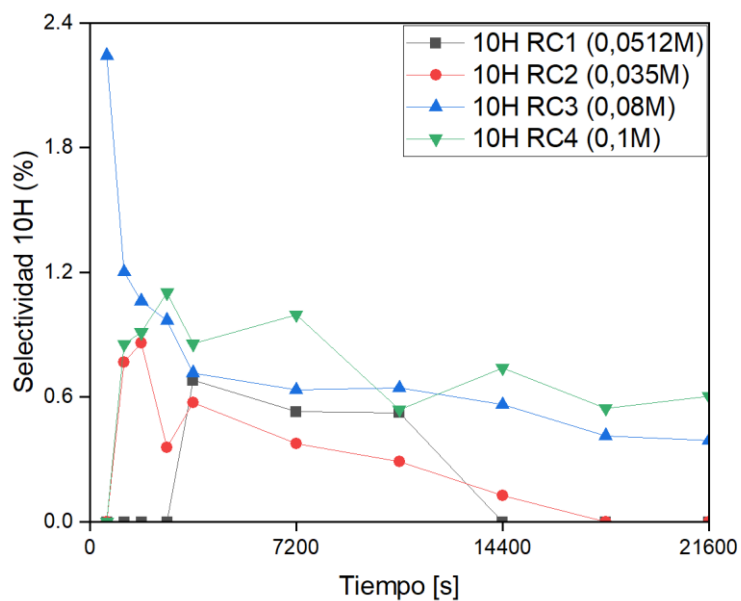


Figura 7.11. 14 Selectividad del 9EC_{10H} en función del tiempo y la concentración inicial

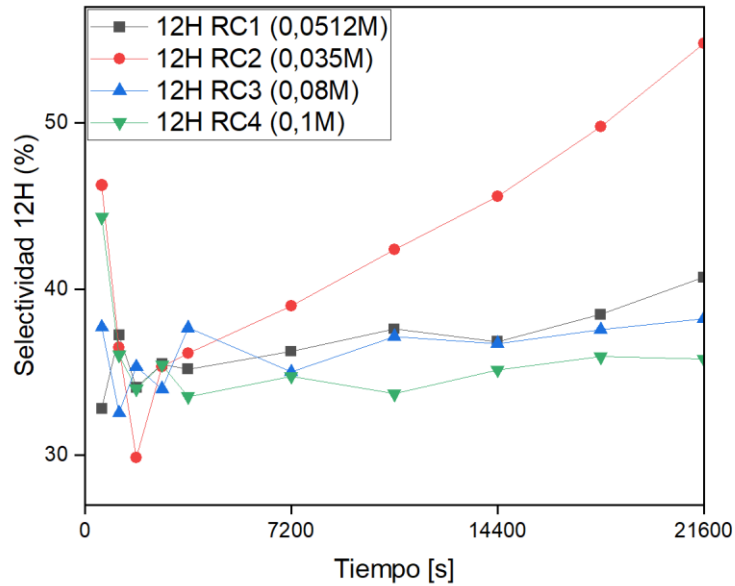


Figura 7.11. 15 Selectividad del 9E12_{SH} en función del tiempo y la concentración inicial

- Efecto de la agitación en la hidrogenación

A continuación, se presentan los gráficos de conversión, concentración de 9-etilcarbazol y selectividad obtenidos para las reacciones RA1 (C: 140°C/80bar/300 rpm/100 mg catalizador), RA2 (C: 140°C/80bar/400 rpm/100 mg catalizador) y RA3 (C: 140°C/80bar/500 rpm/100 mg catalizador) realizadas.

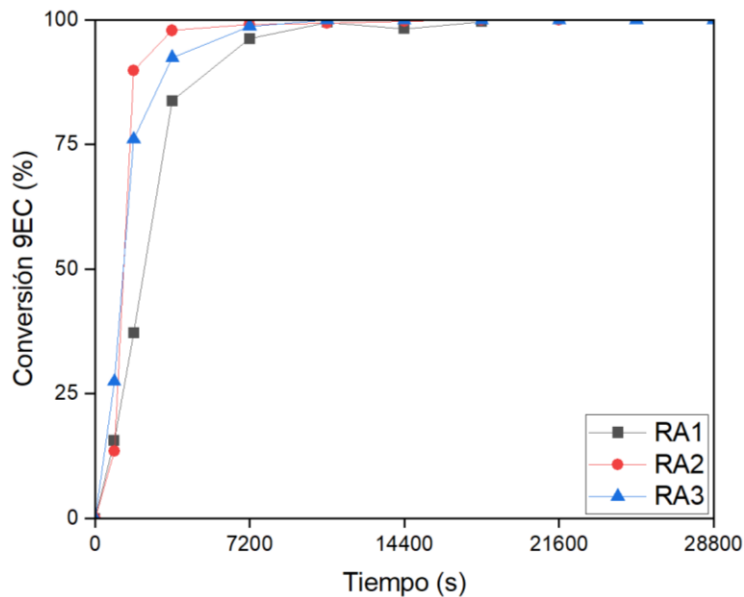


Figura 7.11. 16 Conversión de 9-etilcarbazol en función del tiempo y agitación

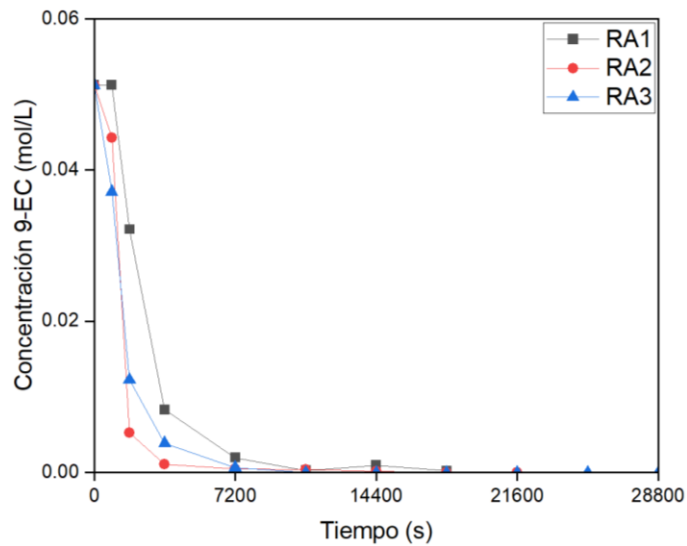


Figura 7.11. 17 Concentración de 9-etilcarbazol en función del tiempo y la agitación

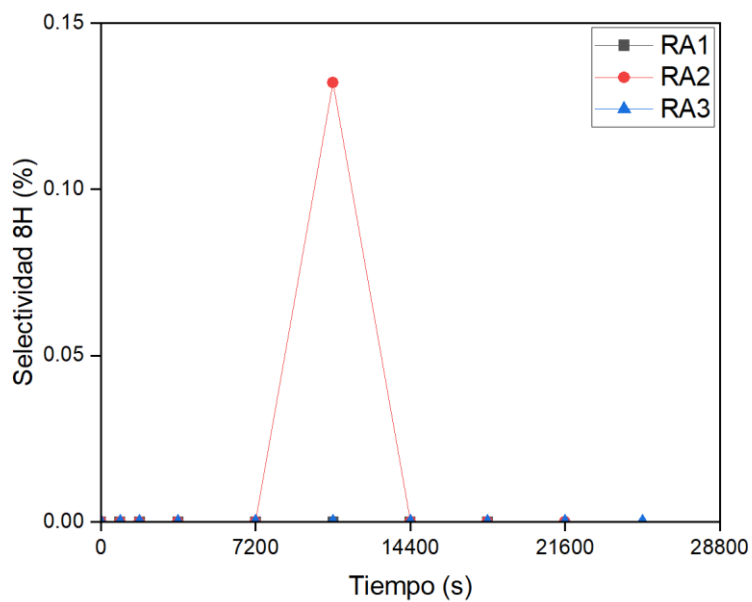


Figura 7.11. 18 Selectividad del 9EC_{8H} en función del tiempo y la agitación

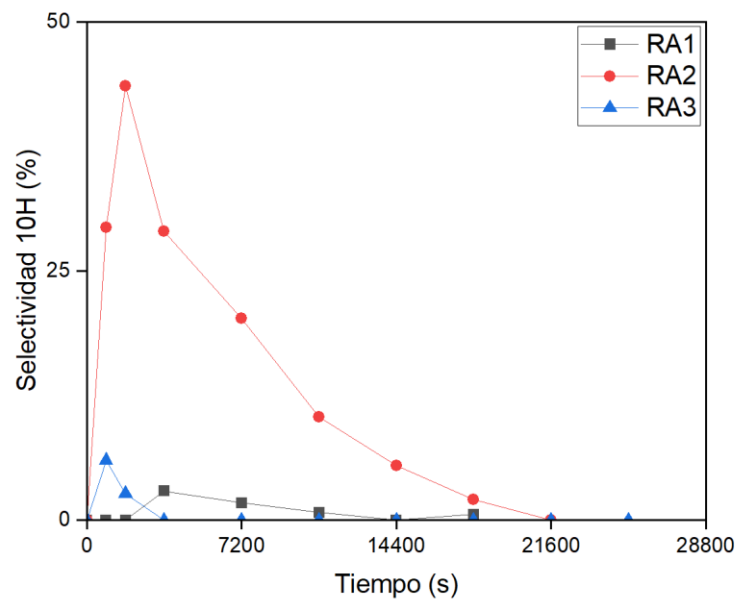


Figura 7.11. 19 Selectividad del 9EC_{10H} en función del tiempo y la agitación

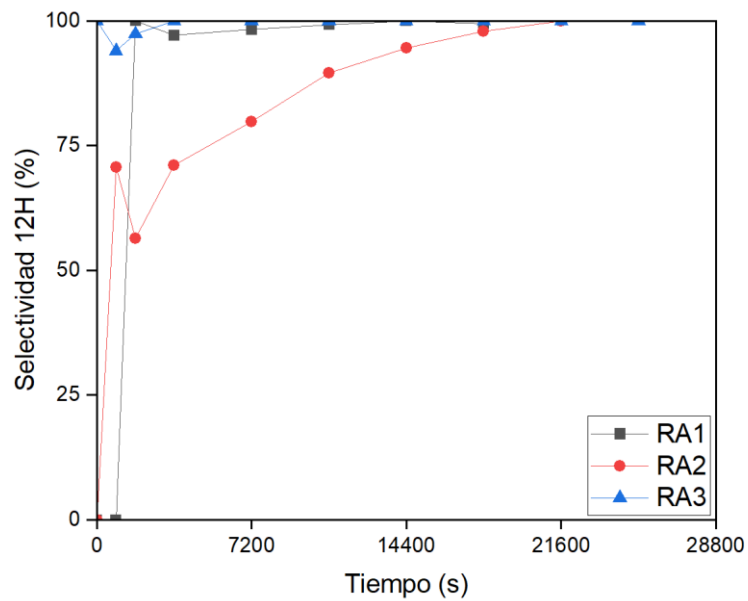


Figura 7.11. 20 Selectividad del 9EC_{12H} en función del tiempo y la agitación

- **Efecto de la masa de catalizador en la hidrogenación**

A continuación, se presentan los gráficos de conversión, concentración de 9-etilcarbazol y selectividad obtenidos para las reacciones RM1 (C: 140°C/80bar/400 rpm/10 mg catalizador), RM2 (C: 140°C/80bar/400 rpm /20 mg catalizador), RM3 (C: 140°C/80bar/400 rpm /30 mg catalizador), RM4 (C: 140°C/80bar/400 rpm/40 mg catalizador), RM5 (C: 140°C/80bar/400 rpm/60 mg catalizador) y RM6 (C: 140°C/80bar/400 rpm/100 mg catalizador) realizadas.

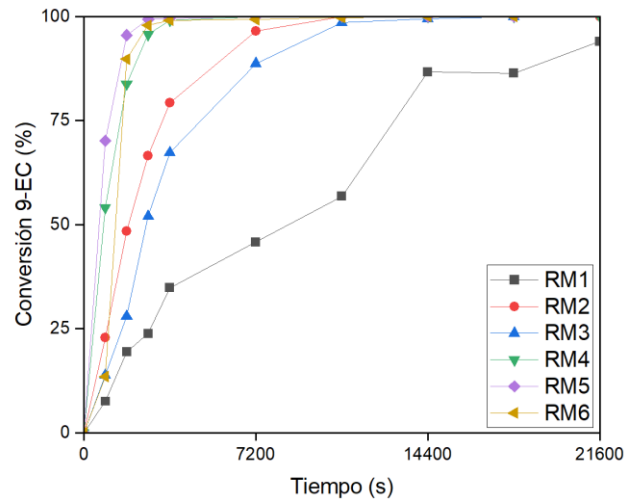


Figura 7.11. 21 Conversión de 9-etilcarbazol en función del tiempo y masa de catalizador

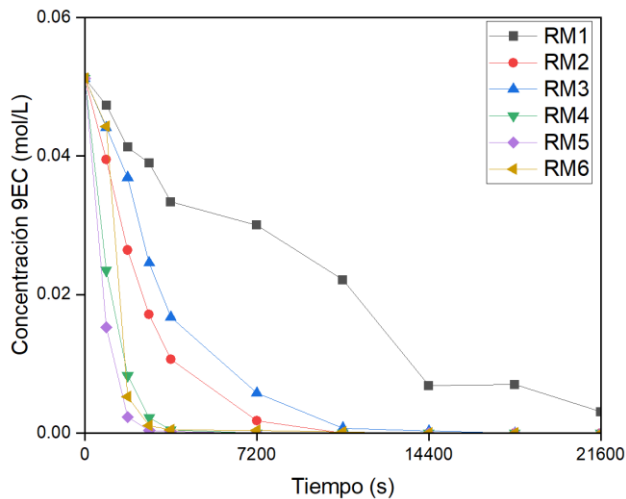


Figura 7.11. 22 Concentración de 9-etilcarbazol en función del tiempo y masa de catalizador

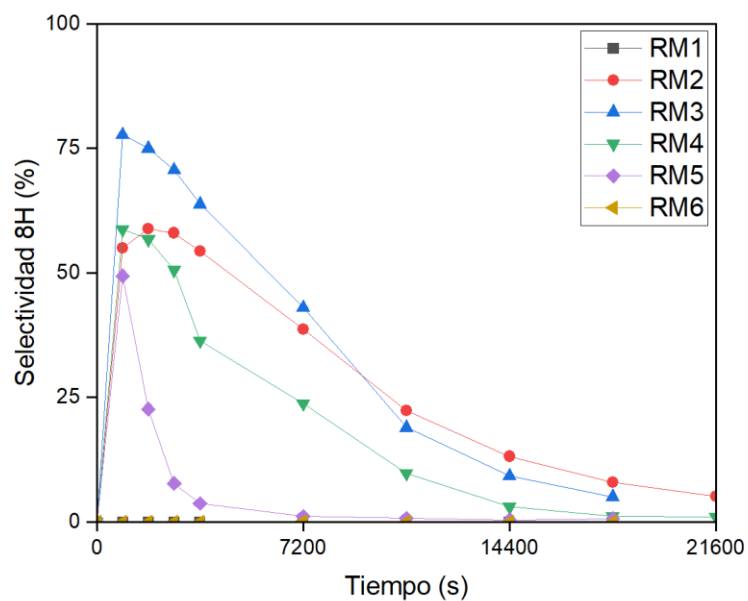


Figura 7.11. 23 Selectividad del 9EC_{8H} en función del tiempo y masa del catalizador

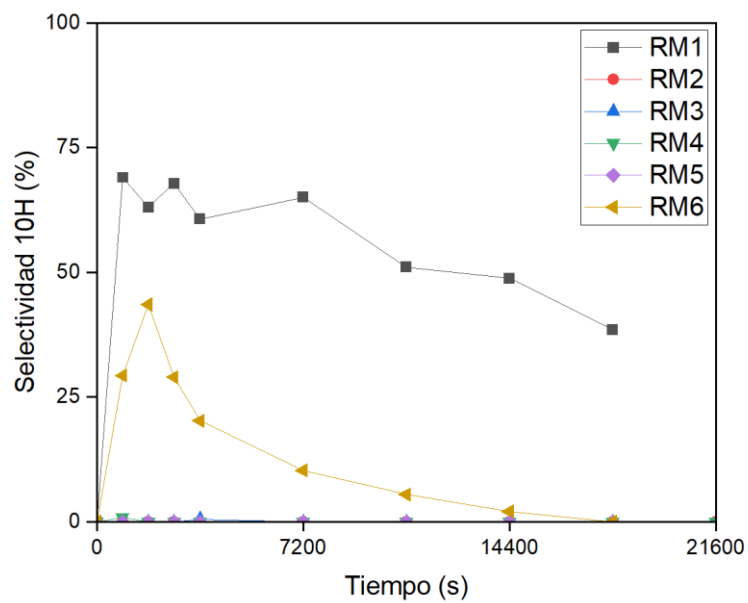


Figura 7.11. 24 Selectividad del 9EC_{10H} en función del tiempo y la masa de catalizador

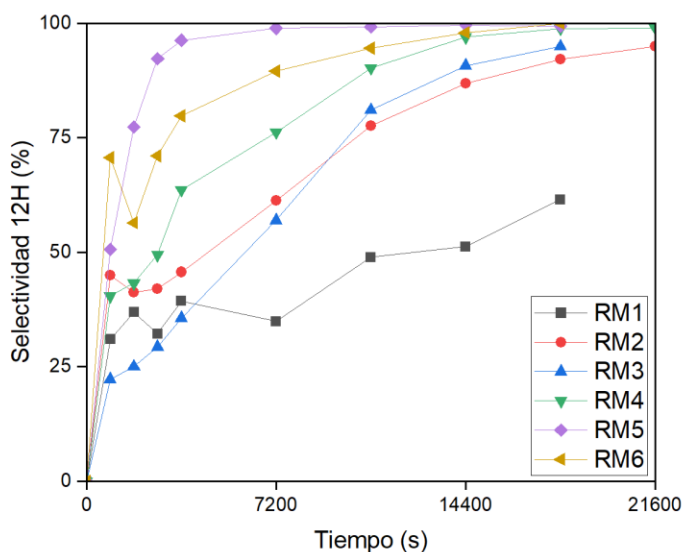


Figura 7.11. 25 Selectividad del 9EC_{12H} en función del tiempo y la masa de catalizador

• **Otras reacciones realizadas**

A continuación, se presentan los gráficos de conversión, concentración de 9-etilcarbazol y selectividad obtenidos para las reacciones R5 (C: 120°C/80bar/500 rpm/100 mg catalizador), R6 (C: 140°C/60bar/500 rpm /100 mg catalizador) y R11 (C: 140°C/40bar/500 rpm /10 mg catalizador) realizadas.

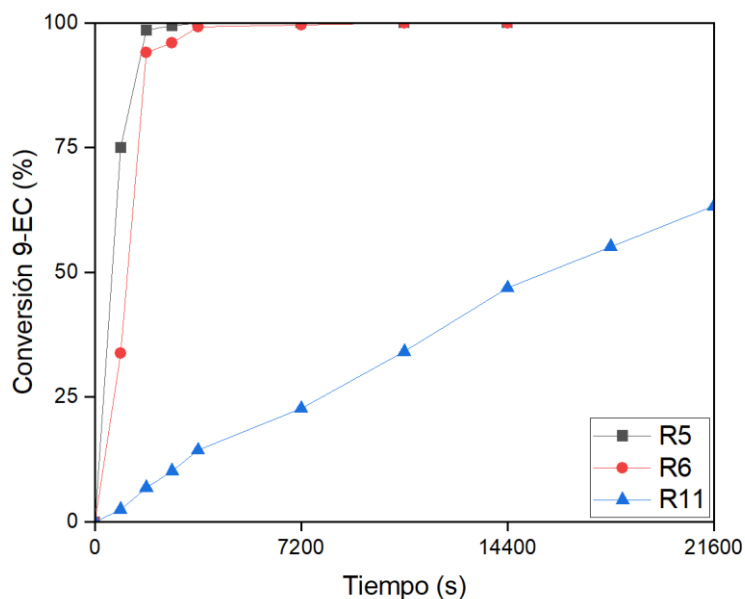


Figura 7.11. 26 Conversión de 9-etilcarbazol en función del tiempo – reacciones adicionales

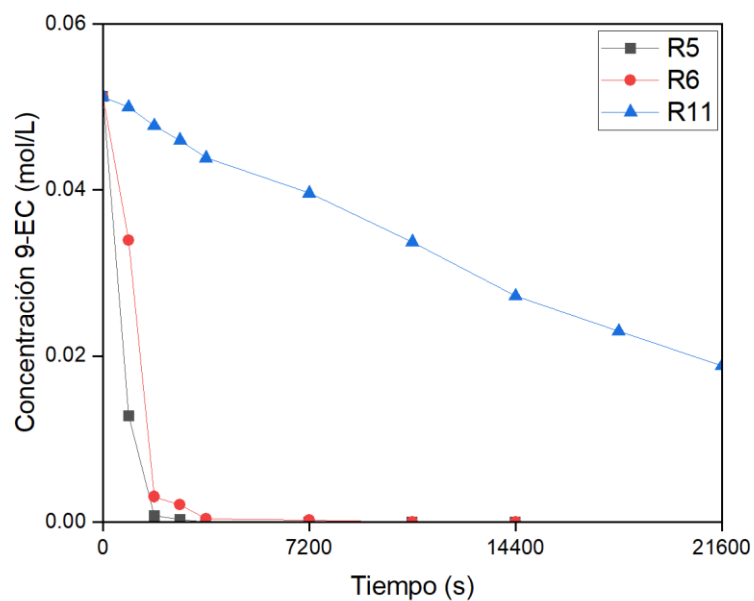


Figura 7.11. 27 Concentración de 9-etilcarbazol en función del tiempo – reacciones adicionales

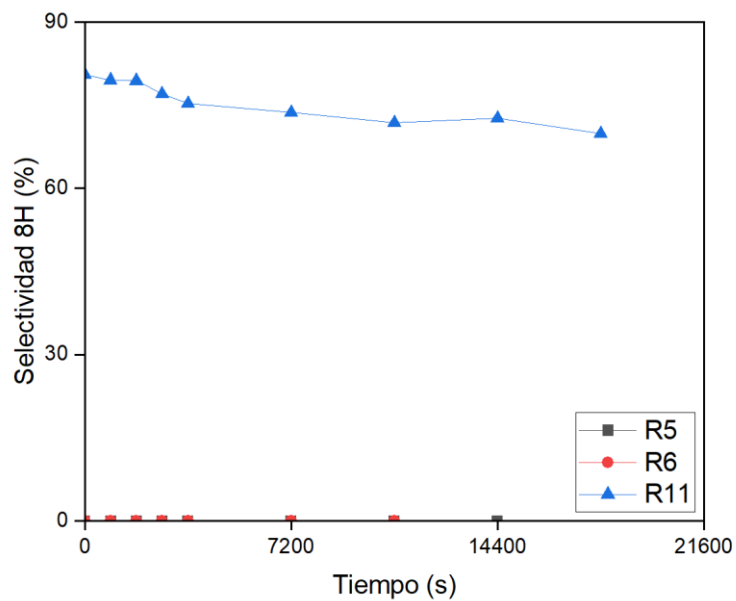


Figura 7.11. 28 Selectividad del 9EC_{8H} en función del tiempo – reacciones adicionales

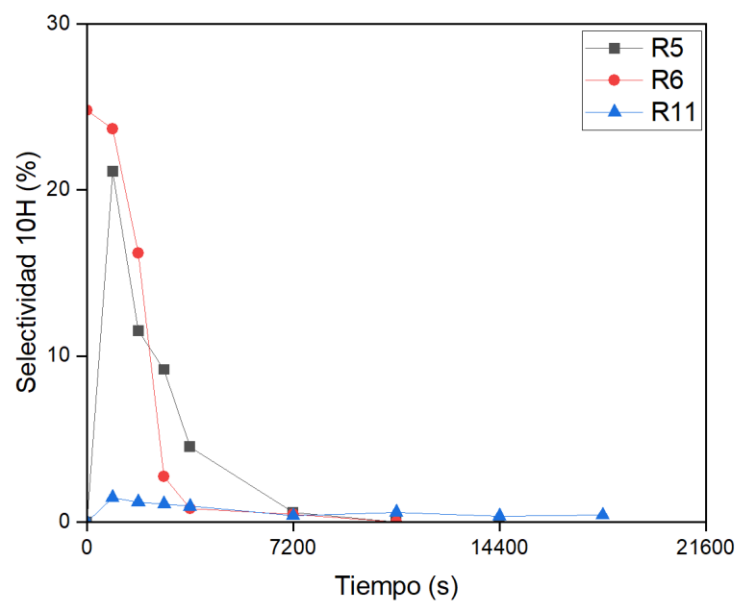


Figura 7.11. 29 Selectividad del 9EC_{10H} en función del tiempo – reacciones adicionales

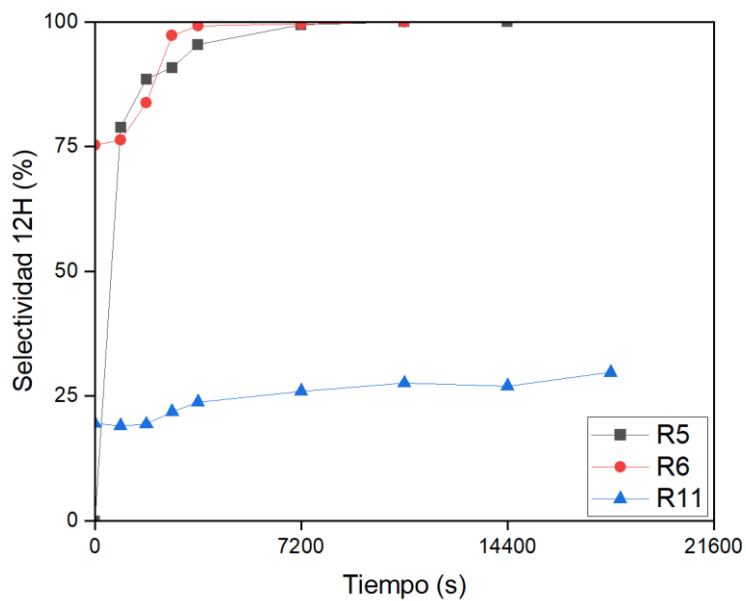


Figura 7.11. 30 Selectividad del 9EC_{12H} en función del tiempo – reacciones adicionales

1.12. Desarrollo completo del modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood de la hidrogenación de 9-etilcarbazol

De acuerdo con la nomenclatura que hemos definido al comienzo, planteamos entonces el mecanismo de hidrogenación de 9-etilcarbazol.

Tabla 7.12. 1 Mecanismo de hidrogenación de 9-etilcarbazol

1) $[9EC_{0H}] + [S] \leftrightarrow [9EC_{0H} \cdot S]$	$K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} [S] = [9EC_{0H} \cdot S]$
2) $6 \cdot ([H_2] + 2 \cdot [S] \leftrightarrow 2 \cdot [H \cdot S])$	$K_{H_2} P_{H_2} [S]^2 = [H \cdot S]^2$
3) $[9EC_0 \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{2H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$	Reacción de Superficie
4) $[9EC_{2H} \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{4H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$	$K_{9EC_{2H}} [9EC_{2H} \cdot S] [H \cdot S]^2 = [9EC_{4H} \cdot S] [S]^2$
5) $[9EC_{4H} \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{6H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$	$K_{9EC_{4H}} [9EC_{4H} \cdot S] [H \cdot S]^2 = [9EC_{6H} \cdot S] [S]^2$
6) $[9EC_{6H} \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{8H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$	$K_{9EC_{6H}} [9EC_{6H} \cdot S] [H \cdot S]^2 = [9EC_{8H} \cdot S] [S]^2$
7) $[9EC_{8H} \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{10H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$	$K_{9EC_{8H}} [9EC_{8H} \cdot S] [H \cdot S]^2 = [9EC_{10H} \cdot S] [S]^2$
8) $[9EC_{10H} \cdot S] + 2 \cdot [H \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{12H} \cdot S] + 2 \cdot [S]$	$K_{9EC_{10H}} [9EC_{10H} \cdot S] [H \cdot S]^2 = [9EC_{12H} \cdot S] [S]^2$
9) $[9EC_{12H} \cdot S] \leftrightarrow [9EC_{12H}] + [S]$	$K_{9EC_{12H}} [9EC_{12H} \cdot S] = C_{9EC_0} [S]$

Del paso 3, equivalente a la reacción de superficie, se plantea la ley cinética:

$$r = k_D \theta_{9EC_{0H}} \theta_H^2 - k_I \theta_{9EC_{2H}} \theta_S^2$$

Planteado esto, el resto del desarrollo del modelo y la obtención de las constantes de cobertura se pueden encontrar en el anexo X.

Para obtener las expresiones de las coberturas de la reacción, realizamos lo siguiente:

i) Para $\theta_{9EC_{0H}}$:

De 1):

$$K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} [S] = [9EC_{0H} \cdot S] \rightarrow K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} = \frac{[9EC_{0H} \cdot S]}{[S]}$$

ii) Para θ_H :

De 2)

$$K_{H_2} P_{H_2} [S]^2 = [H \cdot S]^2 \rightarrow K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} = \frac{[H \cdot S]}{[S]}$$

iii) Para θ_S :

De 9):

$$K_{9EC_{12H}} [9EC_{12H} \cdot S] = C_{9EC_0} [S] \rightarrow K_{9EC_{12H}} C_{9EC_0} = \frac{[9EC_{12H} \cdot S]}{[S]}$$

Donde,

$$K_{9EC_{12H}}' = \frac{1}{K_{9EC_{12H}}} \text{ (notación válida para todas las constantes de adsorción)}$$

Entonces, para poder determinar $\theta_{9EC_{0H}}$, es necesario saber el valor de $\frac{[9EC_{0H} \cdot S]}{[S]}$. Para ello, haremos el procedimiento inverso, comenzando desde el paso 8). Por ende:

$$\text{De 8)} \quad K_{9EC_{10H}} [9EC_{10H} \cdot S][H \cdot S]^2 = [9EC_{12H} \cdot S][S]^2 \rightarrow [9EC_{10H} \cdot S] = K_{9EC_{10H}}' [9EC_{12H} \cdot S] \frac{[S]^2}{[H \cdot S]^2}$$

$$\text{De 7)} \quad K_{9EC_{8H}} [9EC_{8H} \cdot S][H \cdot S]^2 = [9EC_{10H} \cdot S][S]^2 \rightarrow [9EC_{8H} \cdot S] = K_{9EC_{8H}}' [9EC_{10H} \cdot S] \frac{[S]^2}{[H \cdot S]^2}$$

$$\text{De 6)} \quad K_{9EC_{6H}} [9EC_{6H} \cdot S][H \cdot S]^2 = [9EC_{8H} \cdot S][S]^2 \rightarrow [9EC_{6H} \cdot S] = K_{9EC_{6H}}' [9EC_{8H} \cdot S] \frac{[S]^2}{[H \cdot S]^2}$$

$$\text{De 5)} \quad K_{9EC_{4H}} [9EC_{4H} \cdot S][H \cdot S]^2 = [9EC_{6H} \cdot S][S]^2 \rightarrow [9EC_{4H} \cdot S] = K_{9EC_{4H}}' [9EC_{6H} \cdot S] \frac{[S]^2}{[H \cdot S]^2}$$

$$\text{De 4)} \quad K_{9EC_{2H}} [9EC_{2H} \cdot S][H \cdot S]^2 = [9EC_{4H} \cdot S][S]^2 \rightarrow [9EC_{2H} \cdot S] = K_{9EC_{2H}}' [9EC_{4H} \cdot S] \frac{[S]^2}{[H \cdot S]^2}$$

Ahora, reemplazamos la expresión obtenida para $[9EC_{4H} \cdot S]$ del paso 5) en el resultante del paso 4):

$$[9EC_{2H} \cdot S] = K_{9EC_{2H}}' K_{9EC_{4H}}' [9EC_{6H} \cdot S] \left(\frac{[S]^2}{[H \cdot S]^2} \right)^2$$

De forma análoga, reemplazamos la expresión de $[9EC_{6H} \cdot S]$ obtenida del paso 6) en la expresión previa:

$$[9EC_{2H} \cdot S] = K_{9EC_{2H}}' K_{9EC_{4H}}' K_{9EC_{6H}}' [9EC_{8H} \cdot S] \left(\frac{[S]^2}{[H \cdot S]^2} \right)^3$$

Repetimos el mismo procedimiento hasta llegar al paso 8), llegando a:

$$[9EC_{2H} \cdot S] = K_{9EC_{2H}}' K_{9EC_{4H}}' K_{9EC_{6H}}' K_{9EC_{8H}}' K_{9EC_{10H}}' [9EC_{12H} \cdot S] \left(\frac{[S]^2}{[H \cdot S]^2} \right)^5$$

Multiplicamos ambos lados de la ecuación por $1/[S]$:

$$\frac{[9EC_{2H} \cdot S]}{[S]} = K_{9EC_{2H}}' K_{9EC_{4H}}' K_{9EC_{6H}}' K_{9EC_{8H}}' K_{9EC_{10H}}' \frac{[9EC_{12H} \cdot S]}{[S]} \left(\frac{[S]^2}{[H \cdot S]^2} \right)^5$$

De ii) y iii), reemplazamos $\frac{[H \cdot S]}{[S]}$ y $\frac{[9EC_{12H} \cdot S]}{[S]}$ respectivamente:

$$\frac{[9EC_{2H} \cdot S]}{[S]} = \frac{C_{9EC_{12H}}}{K_{9EC_{2H}} K_{9EC_{4H}} K_{9EC_{6H}} K_{9EC_{8H}} K_{9EC_{10H}} K_{H_2}^5} \cdot \frac{1}{C_{H_2}^5}$$

Finalmente, definimos el balance de sitios definido durante el mecanismo de reacción:

$$L = [9EC_{0H} \cdot S] + [9EC_{2H} \cdot S] + [9EC_{4H} \cdot S] + [9EC_{6H} \cdot S] + [9EC_{8H} \cdot S] + [9EC_{10H} \cdot S] \\ + [9EC_{12H} \cdot S] + [H \cdot S] + [S]$$

Bajo el supuesto MARI, se pueden eliminar los productos intermedarios $9EC_{2H}$, $9EC_{4H}$, $9EC_{6H}$, $9EC_{8H}$ y $9EC_{10H}$.

$$L = [9EC_{0H} \cdot S] + [9EC_{12H} \cdot S] + [H \cdot S] + [S] \\ \rightarrow L = \frac{[9EC_{0H} \cdot S]}{[S]} + \frac{[9EC_{12H} \cdot S]}{[S]} + \frac{[H \cdot S]}{[S]} + \frac{[S]}{[S]} \\ \rightarrow L = K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1$$

De aquí, podemos definir las expresiones de cobertura requeridas:

$$\theta_{9EC_{2H}} = \frac{[9EC_{2H} \cdot S]/[S]}{L/[S]} = \frac{1}{\left(K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1 \right)} \cdot \frac{C_{9EC_{12H}}}{C_{H_2}^5} \quad (7.13.1)$$

$$\theta_S^2 = \left(\frac{[S]/[S]}{L/[S]} \right)^2 = \frac{1}{\left(K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^2} \quad (7.13.2)$$

$$\theta_{9EC_{0H}} = \frac{[9EC_{0H} \cdot S]/[S]}{L/[S]} = \frac{K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}}}{K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1} \quad (7.13.3)$$

$$\theta_{9EC_{0H}} = \frac{[9EC_{0H} \cdot S]/[S]}{L/[S]} = \frac{K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}}}{K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1} \quad (7.13.4)$$

Reemplazando las ecuaciones x en la ecuación x correspondiente a la ley cinética, tenemos que:

$$r = \frac{k_D K_{H_2} C_{H_2} K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} - \frac{k_I}{K_{9EC_{2H}} K_{9EC_{4H}} K_{9EC_{6H}} K_{9EC_{8H}} K_{9EC_{10H}} K_{H_2}^5} \cdot \frac{C_{9EC_{12H}}}{C_{H_2}^5}}{\left(K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \quad (7.13.5)$$

Reagrupamos y factorizamos para obtener la expresión final:

$$r = k_D K_{H_2} K_{9EC_{0H}} \left[\frac{C_{9EC_{0H}} C_{H_2} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot \frac{C_{9EC_{12H}}}{C_{H_2}^5}}{\left(K_{9EC_{0H}} C_{9EC_{0H}} + K'_{9EC_{12H}} C_{9EC_{12H}} + K_{H_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + 1 \right)^3} \right]$$

7.13. Linealización de van't Hoff y obtención de constantes

La ecuación de Arrhenius se definió previamente en la ecuación (4.4.9), la ecuación de van't Hoff es:

- **Ecuación de van't Hoff:**

$$K = e^{\frac{-\Delta H}{RT}} e^{\frac{-\Delta S}{R}} \quad (7.13.1)$$

Donde,

- K es la constante de adsorción,
- ΔH es la entalpía de adsorción
- R es la constante de los gases
- T es la temperatura de operación de la reacción
- ΔS es la entropía de adsorción

De los resultados obtenidos del código, podemos obtener el valor de las constantes de reacción y las de adsorción para todas las reacciones realizadas. Entonces, para poder despejar las constantes necesarias para determinar si se cumplen los criterios de consistencia física, es necesario linealizar la ecuación 4.6.1. Entonces, sabemos que la ecuación de Arrhenius linealizada se definió en la ecuación (4.4.10):

- a) **Ecuación de van't Hoff linealizada:**

$$\ln(K) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1000}{T} \quad (7.13.2)$$

Con la finalidad de mantener una regularidad en las unidades de las constantes de adsorción, entalpía y energía de activación, es necesario multiplicar por 1000. Esto es debido a que las ecuaciones de Arrhenius y van't Hoff entregan estas constantes en joules, cuando usualmente estas se miden en kilojoules.

Ahora, para determinar estas constantes, es necesario aclarar que tanto $\ln(A)$ como $\frac{\Delta S}{R}$ corresponden al coeficiente de posición encontrado al graficar $1000/T$ vs $\ln(k)$ o $\ln(K)$. Asimismo, $-\frac{\Delta H}{R}$ y $-\frac{Ea}{R}$ corresponden a la pendiente obtenida de los gráficos mencionados anteriormente, por ende, es necesario despejar estos valores para poder obtener su valor.

7.14. Gráficos ajuste Langmuir-Hinshelwood sin considerar productos

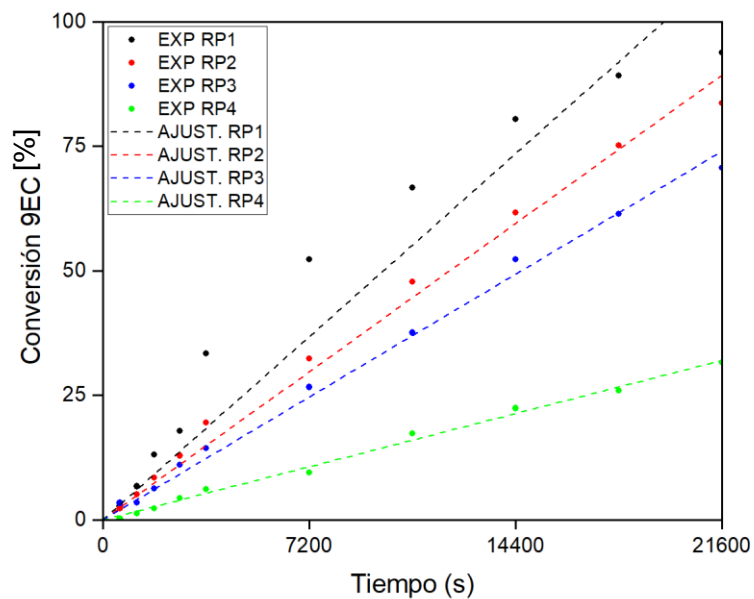


Figura 7.14. 1 Ajuste Langmuir-Hinshelwood para el efecto de la presión en la reacción

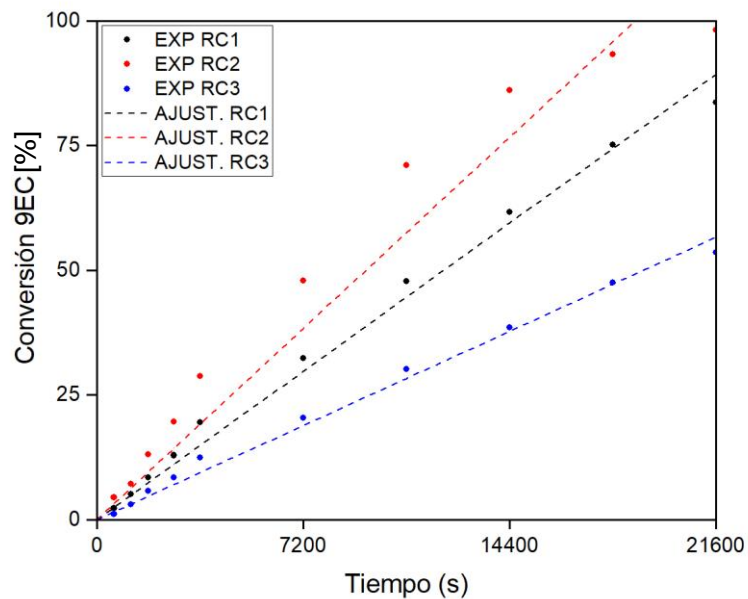


Figura 7.14. 2 Ajuste Langmuir-Hinshelwood para el efecto de la concentración inicial de 9-ethylcarbazol en la reacción

7.15. Código Langmuir-Hinshelwood considerando productos

% Modelo Langmuir-Hinshelwood Datos de las reacciones

```
datos_reacciones = [  
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...  
        'conversion', [0.0000, 5.8672, 10.3641, 14.8439, 24.1870, 27.8448, 49.5453, 72.2107,  
82.3690, 93.3501, 97.5214], ...  
        'temperatura', 413.15, ...  
        'presion_H2', 80, ...  
        'C0', 0.0512), ... %RT1  
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...  
        'conversion', [0.0000 2.7500 6.7220 13.0438 17.8906 33.4307 52.3174 66.6706 80.4025  
89.1509 93.7468], ...  
        'temperatura', 393.15, ...  
        'presion_H2', 80, ...  
        'C0', 0.0512), ... %RT2  
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...  
        'conversion', [0.0000 0.7711 2.0224 4.6336 6.8185 9.3752 20.3069 26.9980 36.1459 45.1854  
52.2514], ...  
        'temperatura', 373.15, ...  
        'presion_H2', 80, ...  
        'C0', 0.0512), ... %RT3  
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...  
        'conversion', [0.0000 0.7076 1.1497 1.8818 3.1206 4.1323 6.6733 12.0652 16.6159 18.3284  
22.6993], ...  
        'temperatura', 353.15, ...  
        'presion_H2', 80, ...  
        'C0', 0.0512), ... %RT4  
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...  
        'conversion', [0.0000 2.7500 6.7220 13.0438 17.8906 33.4307 52.3174 66.6706 80.4025  
89.1509 93.7468], ...  
        'temperatura', 393.15, ...  
        'presion_H2', 80, ...  
        'C0', 0.0512), ... %RP1  
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...  
        'conversion', [0.0000 2.2993 5.1919 8.5151 12.9016 19.4902 32.3549 47.7887 61.6206  
75.2108 83.6337], ...  
        'temperatura', 393.15, ...  
        'presion_H2', 70, ...  
        'C0', 0.0512), ... %RP2  
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...  
        'conversion', [0.0000 3.3949 3.5093 6.3271 11.0290 14.3992 26.6668 37.5911 52.2642  
61.4249 70.6689], ...
```

```

        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 60, ...
        'C0', 0.0512), ... %RP3
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 0.1929 1.3414 2.2648 4.3541 6.1044 9.5085 17.3188 22.4138 25.9653
31.5635], ...
        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 50, ...
        'C0', 0.0512), ... %RP4
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.00000 2.2993 5.1919 8.5151 12.9016 19.4902 32.3549 47.7887 61.6206
75.2108 83.6337], ...
        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 70, ...
        'C0', 0.035), ... %RC1
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 4.4924 7.1388 13.1072 19.6221 28.7302 47.9044 71.1032 86.0954
93.2778 98.2310], ...
        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 70, ...
        'C0', 0.0512), ... %RC2
    struct('tiempos', [0, 600, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 14400, 18000, 21600], ...
        'conversion', [0.0000 1.1596 3.0474 5.7923 8.5052 12.4502 20.4381 30.2257 38.6068
47.5346 53.5896], ...
        'temperatura', 393.15, ...
        'presion_H2', 70, ...
        'C0', 0.08), ... %RC3
];

```

```
% Inicializar resultados
```

```
resultados = zeros(length(datos_reacciones), 4);
```

```
error_total = zeros(length(datos_reacciones), 1); % APE
```

```
conversiones_modelo = cell(length(datos_reacciones), 1); % Celda para conversiones modelo
```

```
options = optimset('Display', 'iter', 'MaxFunEvals', 10000000);
```

```
% Figura para gráficos
```

```
figure;
```

```
for i = 1:length(datos_reacciones)
```

```
    x0 = [0.16, 0.1, 1.5, 0.1]; % datos iniciales
```

```
    LB = [0, 0, 0, 0];
```

```
    UB = [];
```

```
% Regresión no lineal
```

```

datos = datos_reacciones(i);
[x, ~, ~] = fminsearchbnd(@(x) FUNCOBJETIVO(x, datos), x0, LB, UB, options);
resultados(i, :) = x;

% Variables
K1 = x(1);
K = x(2);
K2 = x(3);
K3 = x(4);

tiempos_exp = datos.tiempos;
conversion_exp = datos.conversion;
C0 = datos.C0;
T = datos.temperatura;
Ph2 = datos.presion_H2;

% Cálculo concentración H2
H_T = exp(30.841476 + (-814.371094 / T) + (-3.709661 * log(T))); % Henry en atm·L/mol
CH2 = (Ph2 * 0.98692) * H_T;

% Resolver modelo
[t_modelo, C_modelo] = modelo(C0, K, K1, K2, K3, tiempos_exp, CH2);
conversion_modelo = ((C0 - C_modelo) ./ C0) * 100; % Conversión modelo

conversion_modelo_interp = interp1(t_modelo, conversion_modelo, tiempos_exp, 'linear',
'extrap');
tiempos_exp_ultimos = tiempos_exp(end-8:end);
conversion_exp_ultimos = conversion_exp(end-8:end);
conversion_modelo_interp_ultimos = conversion_modelo_interp(end-8:end);
% Guardar las conversiones modelo
conversiones_modelo{i} = conversion_modelo_interp;
% Calcular el APE
APE = abs((conversion_exp_ultimos - conversion_modelo_interp_ultimos) ./
conversion_exp_ultimos) * 100;
error_total(i) = mean(APE, 'omitnan');

% Gráficos individuales
subplot(4, 3, i);
plot(tiempos_exp, conversion_exp, 'ro-', 'LineWidth', 1.5, 'DisplayName', 'Datos
Experimentales');
hold on;
plot(tiempos_exp, conversion_modelo_interp, 'b--', 'LineWidth', 1.5, 'DisplayName', 'Modelo
Ajustado');
title(sprintf('Reacción %d: APE=%.6f%%', i, error_total(i)));

```

```

xlabel('Tiempo (s)');
ylabel('Conversión (%)');
legend('Location', 'Best');
grid on;
end

sgtitle('Comparación de Datos Experimentales y Modelo Ajustado');

% Resultados
fprintf('\nResultados de optimización:\n');
fprintf('%-10s\t%-10s\t%-10s\t%-10s\t%-10s\t%-10s\n', 'Reacción', 'K', 'K1', 'K2', 'K3', 'APE (%)');
fprintf('-----\n');
for i = 1:length(resultados)
    fprintf('%-10d\t%-10.6f\t%-10.6f\t%-10.6f\t%-10.6f\t%-10.6f\n', i, resultados(i, 2), resultados(i, 1), resultados(i, 3), resultados(i, 4), error_total(i));
end

% Función objetivo para minimizar
function fobj = FUNCOBJETIVO(x, datos)
    K1 = x(1); K = x(2); K2 = x(3); K3 = x(4);
    R = 8.314;
    A = 30.841476; B = -814.371094; C = -3.709661;

    tiempos_exp = datos.tiempos;
    conversion_exp = datos.conversion;
    T = datos.temperatura;
    Ph2 = datos.presion_H2;
    C0 = datos.C0;

    H_T = exp(A + B / T + C * log(T));
    CH2 = (Ph2 * 0.98692) * H_T;

    [t_modelo, C_modelo] = modelo(C0, K, K1, K2, K3, tiempos_exp, CH2);
    conversion_modelo = interp1(t_modelo, ((C0 - C_modelo) ./ C0) * 100, tiempos_exp, 'linear', 'extrap');
    fobj = sum((conversion_exp - conversion_modelo).^2);
end

% Modelo cinético (EDO)
function [t, C] = modelo(C0, K, K1, K2, K3, tiempos, CH2)
    ecuacion = @(t, y) -((K * (y * CH2)) ./ ((1 + K1 * y + K2 * CH2^(1/2) + K3 * (C0 - y))^3));
    [t, C] = ode15s(ecuacion, tiempos, C0);
end

```

7.16. Graficos Modelo Langmuir-Hinshelwood tomando en cuenta el $9EC_{12H}$

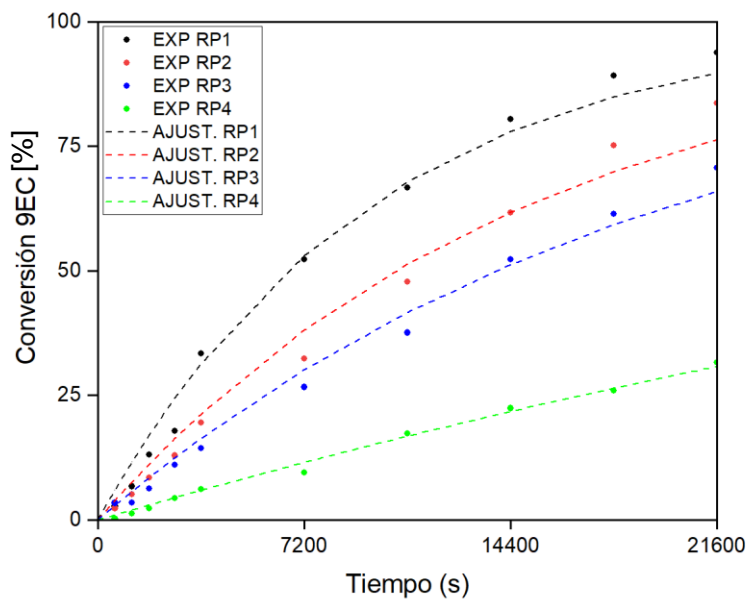


Figura 7.16. 1 Ajuste Langmuir-Hinshelwood para el efecto de la presión en la reacción

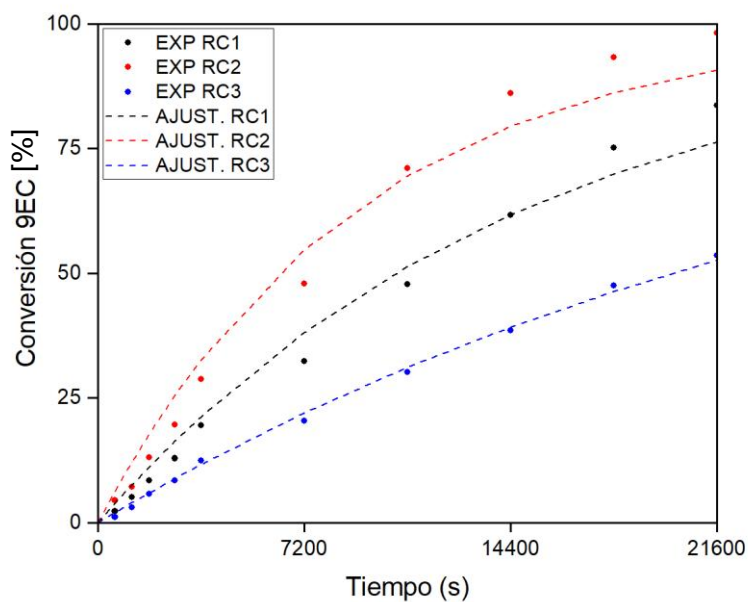


Figura 7.16. 2 Ajuste Langmuir-Hinshelwood para el efecto de la concentración inicial de $9EC_{0H}$ en la reacción

7.17. Manual de uso reactor Parr

Parte 1: Lo previo al uso del reactor

- Masar la cantidad de catalizador a utilizar.
- Disponer el catalizador masado en el vaso de vidrio del reactor Parr.
- A diferencia de otros reactores tipo Parr, este posee un agitador mecánico, por lo que no se debe introducir un magneto en el vaso para homogeneizar la reacción.
- Verificamos la disponibilidad de reactivos y alimentación, como lo pueden ser el H₂ y N₂.

Parte 2: armado del reactor

- Verificaremos primero que el filtro esté armado e instalado en la válvula que nos permitirá tomar muestras.
- Tomaremos el vaso de vidrio que preparamos previamente para poder iniciar la reacción.
- Introducir el vaso de vidrio en el reactor, poner el cabezal y abrazaderas de metal para cerrar el reactor.
- Cerrar los pernos en forma de cruz con las manos hasta que no puedan girar más. Luego, con la llave hexagonal que se encuentra disponible en la caja de herramientas del reactor, girarlas un poco más sin forzar demás pues se puede dañar el material.

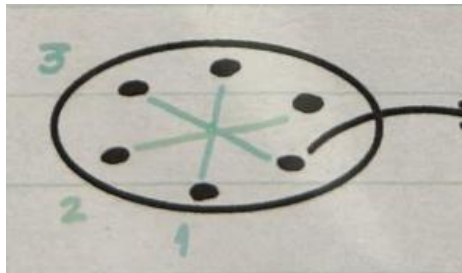


Figura 7.17. 1 Representación del cierre en forma de cruz

- Reforzamos el sellado con el anillo que viene con el reactor, y apertamos en el orificio que viene hecho con solo la mano, sin ayuda de herramientas.

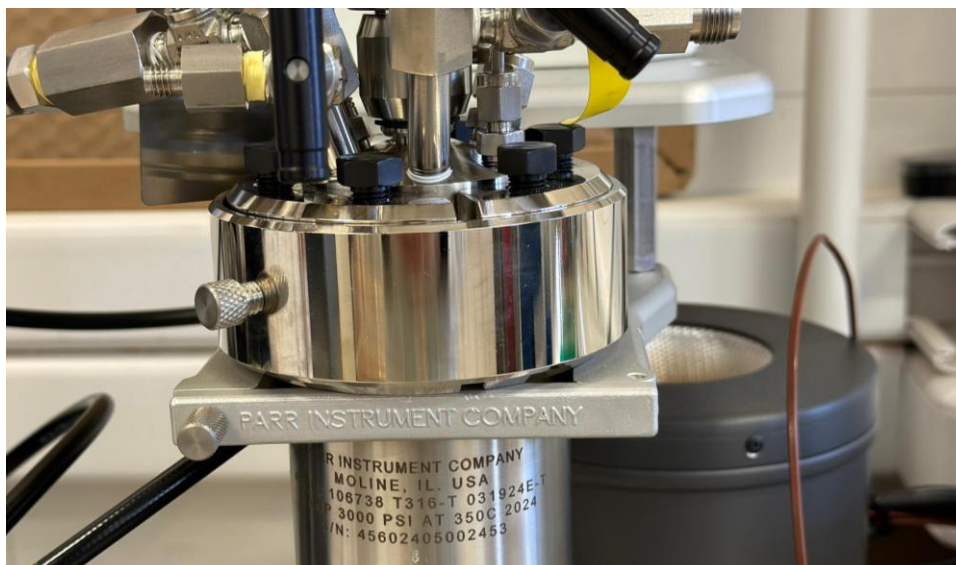


Figura 7.17. 2 Anillo de sellado final del reactor Parr

- Cargar con un gas inerte (N₂ o H₂ si necesario) y realizar un “flush” o barrido a baja presión para eliminar el aire que está adentro.
- Esta purga comienza cargando con gas el reactor abriendo suavemente la válvula aguja de alimentación. Luego abrimos la válvula de descarga del reactor suavemente hasta que dejemos de escuchar gas saliendo o esperando aprox. 10 segundos con la válvula abierta completamente y el medidor de presión indique 0 bar.
- Luego de que completemos la purga, esto se repite una segunda vez para verificar que no queda nada de aire en el sistema y procedemos a cargar un gas inerte para comenzar la calefacción del reactor.

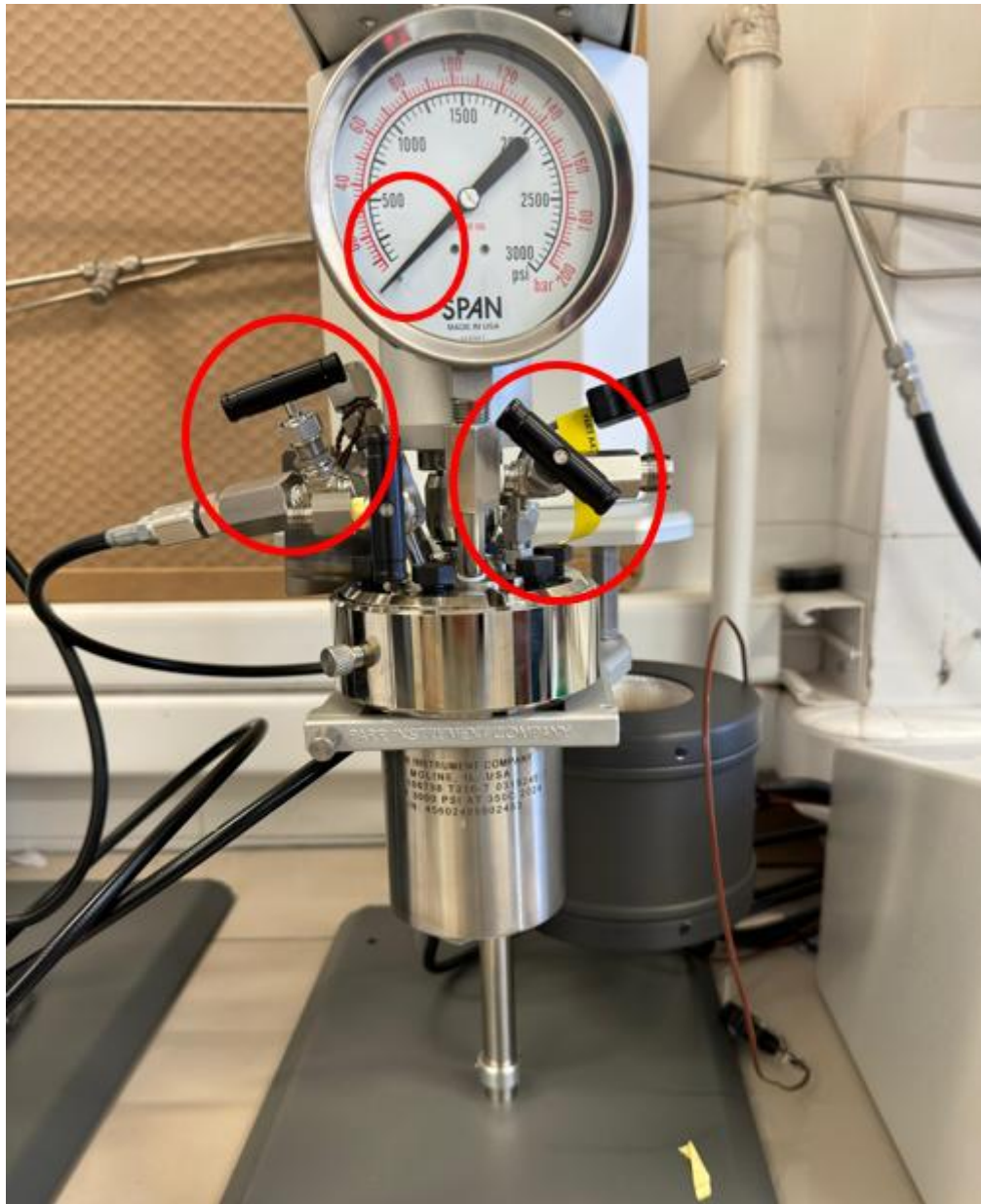


Figura 7.17. 3 Indicaciones de las válvulas de alimentación, purga y manómetro respectivos

- Entonces, antes de prender el controlador, conectamos primero la termocupla al controlador.
- Verificar también que las tuberías de refrigeración del motor de agitación estén conectadas. Verificado esto, enchufar la bomba para poder iniciar el sistema de refrigeración.
- Una vez hecho esto, prendemos el controlador con el botón que se encuentra atrás de este y prendemos el motor para activar la agitación. Hay que recordar que cada barra equivale a 100 rpm/min.



Figura 7.17. 4 Controlador del reactor Parr

- Con la flecha hacia arriba, cambiamos la temperatura del controlador hasta la temperatura a la que queremos llegar, presionamos enter. Prendemos el heater, y presionamos next y cambiamos el ajuste a run.



Figura 7.17. 5 Controlador de temperatura del reactor Parr

- Una vez llegamos a la temperatura deseada, abrimos la bombona de hidrógeno y establecemos con la manilla la presión del sistema.
- Una vez indique la presión a la cual vamos a operar, suavemente abriremos la válvula de alimentación al reactor con la finalidad de que la carga de gas sea controlada.

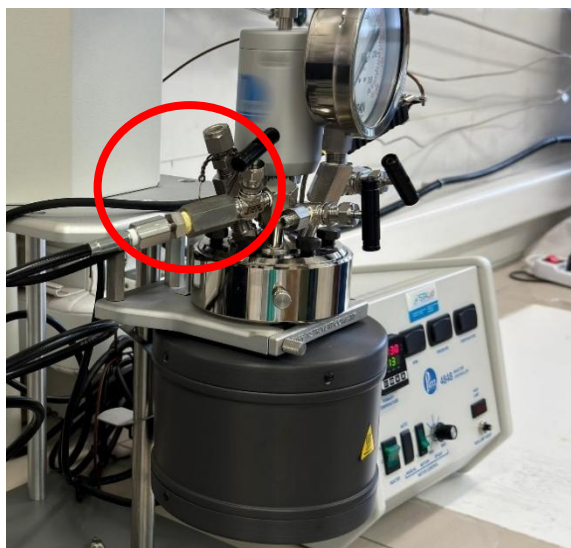


Figura 7.17. 6 válvula de alimentación del reactor Parr

- Idealmente que, una vez llegada a la presión de trabajo, cerrar la válvula de alimentación y monitorear la presión para comprobar presencia de fugas.
- Anotamos entonces hora de inicio de reacción y tomaremos cuatro muestras durante la primera hora en intervalos de 15 minutos, para posteriormente tomar muestras cada una hora hasta el fin de la reacción.
- Una vez finalizada la reacción, apagamos la manta calefactora y la movemos con tal de que esté lejos del recipiente.
- Verificamos que la válvula de alimentación del reactor está cerrada, y luego cortamos el suministro de H₂ desde la bombona.
- Posteriormente, apagamos el agitador y esperamos a que la temperatura esté al menos bajo los 30 °C.
- Una vez esté frío el reactor, procedemos a despresurizar en su totalidad el recipiente y comenzamos a desatornillar el cabezal.
- Retiramos el vaso de vidrio, recuperamos el catalizador y nos preocupamos de limpiar todas las piezas del reactor, como debajo del cabezal, el mismo filtro en caso de que haya pasado catalizador, y el vaso mismo.
- Dejamos todo ordenado y listo para la siguiente reacción.