

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA HIDROCONVERSIÓN DE AROMÁTICOS C<sub>8</sub>  
SOBRE CATALIZADORES Pt/MORDENITA Y Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>****COMPARATIVE STUDY OF THE HYDROCONVERSION OF C<sub>8</sub> AROMATICS  
OVER Pt/MORDENITE AND Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS**H. González-Rodríguez<sup>1\*</sup>, E. Ramírez-Álvarez<sup>1</sup>, J. Ramírez-Solís<sup>2</sup>, J. L. Rico-Cerda<sup>1</sup> y J. Lara-Romero<sup>1</sup><sup>1</sup>*Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio M, Cd. Universitaria, 58060, Morelia, Michoacán, México.*<sup>2</sup>*UNICAT, Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.*

Recibido 1 de Julio 2005; Aceptado 4 de Diciembre 2005

**Resumen**

La fracción de aromáticos C<sub>8</sub> en una refinería consiste principalmente de cuatro isómeros i.e. orto-, meta-, para-xileno y etilbenceno, siendo el para-xileno el isómero de mayor importancia industrial. Ya que la composición de equilibrio de para-xileno a la salida del reformador es sólo de ~24 %, este isómero es separado y la fracción rica en orto- y meta-xileno es isomerizada selectivamente. El sistema de reacciones es altamente complejo y paralelamente a la isomerización de los xilenos, se llevan a cabo reacciones de hidrogenólisis, dismutación, trans-alkilación e hidrodesintegración. En el pasado se utilizaba un catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el reactor industrial para este proceso, sin embargo posteriormente se sustituyó por un catalizador de Pt/Mordenita, debido a su mayor actividad y selectividad.

En este trabajo se analizó el comportamiento catalítico (selectividad) de los catalizadores Pt/Mordenita y Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidroconversión de aromáticos C<sub>8</sub> empleando un modelo matemático. Se utilizó un modelo pseudo-heterogéneo para representar el comportamiento del reactor. El modelo propuesto predice satisfactoriamente la distribución de productos y temperatura a la salida del reactor industrial. Los resultados del análisis paramétrico indicaron que la temperatura, presión y espacio velocidad son las variables que más afectan el rendimiento de para-xileno, mientras que para la pérdida de xilenos, la presión y el espacio velocidad fueron más importantes que la temperatura. Para incrementar el rendimiento de para-xileno y reducir la pérdida de xilenos se debe operar el reactor en el siguiente intervalo de condiciones de operación: temperatura de 377-427 °C, presión de 10-15 atm y (W/F<sub>0</sub>) de 5-10 kg<sub>cat</sub>/kgmol/h.

*Palabras clave:* hidroconversión, aromáticos C<sub>8</sub>, Pt/Mordenita, reactor catalítico, modelo matemático.

**Abstract**

The C<sub>8</sub> aromatics fraction in a refinery consists mainly of four isomers i.e. ortho-, meta-, para-xylene and ethylbenzene, being para-xylene the one with major industrial importance. Since the equilibrium amount of para-xylene at the outlet of the catalytic reformer is only ~24 %, a separation of this isomer is performed, and the ortho- and meta- rich fraction is selectively isomerized. The reaction system is highly complex and besides isomerization, hydrogenolysis, disproportionation, trans-alkylation and hydrocracking might also occur during the reaction. In the past, a Pt/silica-alumina catalyst was used in the industrial reactor for this process, however lately zeolitic catalysts have gained importance due to their better activity and selectivity.

In this work, the catalytic behavior (selectivity) of Pt/Mordenita and Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial catalysts in the hydroconversion of C<sub>8</sub> aromatics was analyzed through a mathematical reaction model. A pseudo-heterogeneous one-dimensional model was used to represent the behavior of the reactor. The proposed model represents well the product distribution and outlet temperature of the industrial reactor. The results of the parametric sensitivity analysis indicated that temperature, pressure and space velocity were the most influential variables for the yield of para-xylene, while for the loss of xylenes, pressure and space velocity were more important than temperature. Intermediate values of temperature (377-427 °C), pressure (10-15 atm) and W/F<sub>0</sub> (5-10 kg<sub>cat</sub>/kgmol/h) favored the para-xylene yield and decreased the loss of xylenes.

*Keywords:* hydroconversion, C<sub>8</sub> aromatics, Pt/Mordenite, catalytic reactor, mathematical model.

\*Autor para la correspondencia: E-mail: hogoro@netscape.net  
Tel. (443) 3273584

## 1. Introducción

La isomerización de aromáticos  $C_8$  en fase vapor es un proceso importante a nivel industrial, éstos aromáticos son una mezcla de xilenos (orto-, meta- y para-), y etilbenceno, los cuales se obtienen a partir del proceso de reformación catalítica de la nafta del petróleo (Benazzi y col., 1994). De esta mezcla se separan por cristalización a bajas temperaturas los isómeros orto- y para-, mientras que el residuo que contiene un alto porcentaje de meta-xileno se isomeriza en un reactor catalítico de lecho fijo, con el objeto de obtener un mayor porcentaje de para-xileno.

Originalmente el proceso "octafining", utilizaba un reactor de lecho fijo con catalizador de platino soportado en sílica-alúmina  $Pt/SiO_2-Al_2O_3$  (Pitts y col., 1955). Sin embargo, debido a las demandas de mercado, PEMEX optó por cambiar este catalizador por uno de platino soportado en una zeolita del tipo mordenita (Pt/MOR) para obtener un mayor rendimiento de para-xileno (González y col., 1996). Esto debido a las ventajas que la mordenita proporciona al proceso, gracias a su alta selectividad isomerización/dismutación (i/d) que favorece la formación de para-xileno (Demuth y col., 2004). Sin embargo, la falta de información sobre el comportamiento del reactor con este nuevo catalizador (Pt/MOR) con respecto a las condiciones de operación, ha provocado una limitada producción de para-xileno. Esto debido, entre otros factores, a la complejidad del sistema de reacciones que ocurren en este proceso.

Por esta razón es necesario conocer el efecto de las variables de operación, sobre la actividad y selectividad del proceso. Una forma conveniente de realizar este estudio consiste en utilizar un modelo matemático, que nos proporcione un medio de conocer el comportamiento del reactor y del catalizador bajo diferentes condiciones de operación. En estudios previos se ha empleado un modelo pseudo-homogéneo para simular el comportamiento de este reactor (Bhatia y col., 1989). Sin embargo, debido a la complejidad de la cinética del proceso y a los procesos de transporte en el interior de la partícula de catalizador, resulta necesario un modelo matemático que incorpore tales efectos, con el objeto de predecir de una forma más realista el comportamiento del reactor industrial (Froment y Bischoff, 1990).

En este trabajo se presenta un análisis comparativo del comportamiento del reactor catalítico para la hidroconversión de aromáticos  $C_8$  sobre los catalizadores Pt/Mordenita y  $Pt/SiO_2-Al_2O_3$ , utilizando un modelo pseudo-heterogéneo para el reactor, y un modelo de reacción que incorpora las principales reacciones que ocurren en el proceso. Los resultados que predice el modelo se comparan con datos del reactor industrial de la planta de Cosoleacaque de PEMEX. Además se realiza un

análisis de sensibilidad paramétrico con el modelo propuesto, con el objeto de conocer la influencia de las variables de operación sobre el rendimiento de para-xileno y la pérdida de xilenos, y de esta manera encontrar las condiciones más adecuadas para la operación del reactor industrial.

## 2. Metodología

### 2.1 Características importantes de los catalizadores $Pt/SiO_2-Al_2O_3$ y Pt/Mordenita

Los catalizadores considerados en este estudio  $Pt/SiO_2-Al_2O_3$  y Pt/Mordenita son ambos catalizadores comerciales utilizados en el proceso "Octafining". El contenido de Pt para ambos catalizadores es de aproximadamente 0.5% en peso (Haag y Olson, 1974).

Para determinar las propiedades texturales de estos catalizadores se utilizó el método de fisisorción de nitrógeno. Los experimentos de fisisorción de  $N_2$  se realizaron en un equipo ASAP 2100 de Micromeritics a una temperatura de 77 K.

Utilizando el modelo de BET se analizaron los resultados de los experimentos de fisisorción para el catalizador  $Pt/SiO_2-Al_2O_3$  con lo cual se estimó una área superficial de  $260 \text{ m}^2/\text{g}$  para este catalizador. A partir de los resultados de estos experimentos también se encontró que este catalizador amorfo presenta una distribución monomodal de tamaño de poro con un diámetro promedio de  $40 \text{ \AA}$ .

En lo que respecta al catalizador Pt/Mordenita los métodos tradicionales para estimar propiedades texturales ya no son aplicables, de hecho el modelo de BET generalmente aplica para sólidos con macroporos o mesoporos, sin embargo para sólidos como las zeolitas, que contienen microporos, este modelo produce estimaciones imprecisas. No obstante es bien conocido que la Mordenita es un aluminosilicato cristalino con un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas. Las unidades de construcción de las zeolitas son los tetraedros  $SiO_4$  y  $AlO_4$  unidos a través de átomos de oxígeno. La mordenita es una zeolita con una estructura de doble poro (Demuth y col., 2004) es decir, tiene poros de ocho y doce miembros, como se puede apreciar en la Fig. 1, en donde las dimensiones se dan en  $\text{Å}$ . Para la conversión de los aromáticos  $C_8$  con el catalizador a base de Pt/Mordenita, las cavidades en donde ocurrirán principalmente las reacciones de interés son las de 12 miembros, ya que estas permiten el acceso de los reactivos a su interior. De esta forma para representar el tamaño de poro del catalizador Pt/Mordenita se tomó un diámetro representativo de  $7 \text{ \AA}$ .

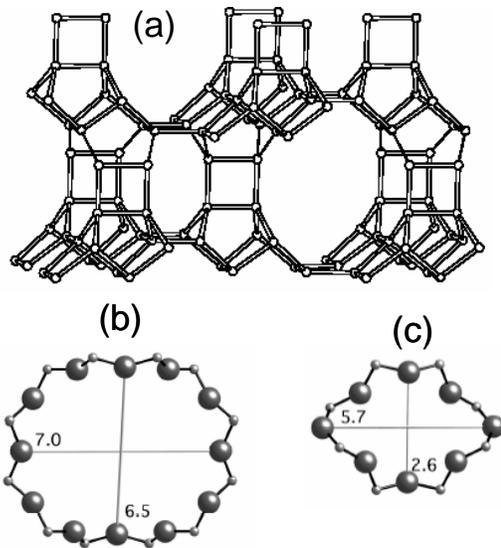


Fig. 1. (a) Estructura de las cavidades de la Mordenita, (b) anillos de doce miembros, (c) anillos de 8 miembros. Fuente: *Database of zeolite structures* (<http://www.iza-structure.org/databases/>).

2.2 Modelo matemático para el reactor.

El modelo de reacción utilizado en la simulación se basó en la publicación de Bhatia y col. (1989) reportada para este proceso. Este modelo consiste de las reacciones de isomerización de los xilenos y del etilbenceno, así como de las reacciones

laterales de hidrogenólisis y dismutación de los xilenos.

Se realizó un ajuste de parámetros con el objeto de adaptar este modelo al nuevo catalizador de Pt/MOR, basándose en datos del reactor industrial. Debido a que los valores de energía de activación para las reacciones principales de los xilenos son similares para ambos catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/MOR (Sreedharan y Bhatia, 1987), sólo se realizó el ajuste de los factores pre-exponenciales, con el objeto de reproducir la distribución de productos del reactor industrial con una desviación menor de 10%. El cambio más importante realizado a este modelo consistió en el ajuste de los factores pre-exponenciales de las reacciones de dismutación de los xilenos, los cuales se redujeron en un orden de magnitud. Esto es consistente con las propiedades de la mordenita, reportadas en otros estudios (Guisnet y col., 2000) la cual presenta la llamada selectividad de forma del estado de transición, que restringe la formación de intermediarios de reacción que dan origen a las reacciones de dismutación de los xilenos. El modelo cinético utilizado se presenta en la Tabla 1.

Para el reactor se utilizó un modelo unidimensional pseudo-heterogéneo (Froment y Bischoff, 1990) el cual incorpora los balances de materia para 9 componentes, el balance de energía y una ecuación para tomar en cuenta la caída de presión en el reactor.

$$\text{Balances de materia: } \frac{df_j}{d\zeta} = \alpha_1 \cdot \sum_{i=1}^M v_{ij} \cdot r_{pi} \quad (1)$$

Tabla 1. Modelo cinético utilizado para el proceso de isomerización de xilenos en fase vapor sobre Pt/MOR.

No.	Reacción	Expresión de rapidez	Parámetros cinéticos	
1	$p-X \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} m-X$	$r_1 = k_1 P_{p-x} - k_2 P_{m-x}$	A <sub>1</sub> =2.49E5	Ea <sub>1</sub> =20.0
			A <sub>2</sub> =7.44E5	Ea <sub>2</sub> =22.8
2	$o-X \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} m-X$	$r_2 = k_3 P_{o-x} - k_4 P_{m-x}$	A <sub>3</sub> =7.55E4	Ea <sub>3</sub> =17.4
			A <sub>4</sub> =3.56E5	Ea <sub>4</sub> =22.3
3	$p-X + H_2 \xrightarrow{k_5} Tol + CH_4$	$r_3 = k_5 P_{p-x} P_H$	A <sub>5</sub> =3.06E2	Ea <sub>5</sub> =20.0
4	$o-X + H_2 \xrightarrow{k_6} Tol + CH_4$	$r_4 = k_6 P_{o-x} P_H$	A <sub>6</sub> =2.17E2	Ea <sub>6</sub> =20.0
5	$m-X + H_2 \xrightarrow{k_7} Tol + CH_4$	$r_5 = k_7 P_{m-x} P_H$	A <sub>7</sub> =7.9E2	Ea <sub>7</sub> =20.0
6	$EB \xrightarrow{k_8} \begin{cases} 0.32(o-X) \\ 0.47(m-X) \\ 0.21(p-X) \end{cases}$	$r_6 = k_8 P_{EB}$	A <sub>8</sub> =1.65E4	Ea <sub>8</sub> =20.0
7	$EB \xrightarrow{k_9} CH_4 + Tol$	$r_7 = k_9 P_{EB}$	A <sub>9</sub> =1.65E4	Ea <sub>9</sub> =20.0
8	$2(p-X) \xrightleftharpoons[k_{11}]{k_{10}} Tol + TMB$	$r_8 = k_{10} P_{p-x}^2 - k_{11} P_{Tol} P_{TMB}$	A <sub>10</sub> =6.225E2	Ea <sub>10</sub> =20.0
			A <sub>11</sub> =3.72E3	Ea <sub>11</sub> =22.8
9	$2(o-X) \xrightleftharpoons[k_{13}]{k_{12}} Tol + TMB$	$r_9 = k_{12} P_{o-x}^2 - k_{13} P_{Tol} P_{TMB}$	A <sub>12</sub> =8.9E2	Ea <sub>12</sub> =17.4
			A <sub>13</sub> =1.78E3	Ea <sub>13</sub> =22.3
10	$2(m-X) \xrightleftharpoons[k_{15}]{k_{14}} Tol + TMB$	$r_{10} = k_{14} P_{m-x}^2 - k_{15} P_{Tol} P_{TMB}$	A <sub>14</sub> =2.75E2	Ea <sub>14</sub> =22.5
			A <sub>15</sub> =2.75E3	Ea <sub>15</sub> =22.5
11	$2(Tol) \xrightarrow{k_{16}} \begin{cases} 0.5(o-X) \\ 0.5(p-X) \end{cases} + Bz$	$r_{11} = k_{16} P_{Tol}^2$	A <sub>16</sub> =1.0E2	Ea <sub>16</sub> =5.0

$$\text{Balance de energía: } \frac{dT}{d\zeta} = \beta_1 \sum_{i=1}^M (-\Delta H_i) \cdot r_{pi} \quad (2)$$

$$\Delta P \text{ en el reactor: } -\frac{dP_T}{d\zeta} = \frac{L \cdot f \cdot \rho_g \cdot u_s^2}{d_p} \quad (3)$$

Condiciones iniciales:

$$\zeta = 0, f_j = f_{oj}, T = T_o, P_T = P_{To} \quad (4)$$

$$\text{donde: } \alpha_1 = L \cdot A_i \cdot \rho_B, \beta_1 = \frac{L \cdot A_i \cdot \rho_B}{\sum_{j=1}^{NC} f_j \cdot c_{pj}}$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales con valores iniciales se resolvió utilizando el método de Runge Kutta de cuarto orden. Como se puede apreciar en las Ecs. (1) y (2), se utilizó el concepto de rapidez de reacción efectiva para tomar en cuenta las resistencias externas e internas en el catalizador, la cual fue definida como:

$$r_{pi} = \eta_i \cdot r_i(C_{sj}, T_s) \quad (5)$$

donde  $r_i(C_{sj}, T_s)$  es una función que representa la rapidez de reacción intrínseca para la reacción  $i$  y la cual se evalúa a condiciones locales de concentración y temperatura de la superficie del catalizador ( $C_{sj}, T_s$ ).

Esto implica que fue necesario determinar las condiciones de concentración y temperatura en la superficie del catalizador ( $C_{sj}, T_s$ ), así como los factores de efectividad para cada una de las reacciones participantes ( $\eta_i$ ). Para esto se realizaron los balances de materia y energía en el catalizador, tomando en cuenta el transporte interfase a través de las condiciones de frontera. De esta forma se estableció el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden con valores de frontera, el cual describe los perfiles de composición y temperatura dentro de la partícula de catalizador, así como los gradientes en la interfase:

Balances de materia:

$$\frac{d^2 Y_j}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dY_j}{dX} + \delta_j \cdot \sum_{i=1}^M v_{ij} \cdot r_i = 0 \quad (6)$$

Balance de energía:

$$\frac{d^2 T}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dT}{dX} + \gamma \sum_{i=1}^M r_i (-\Delta H_i) = 0 \quad (7)$$

Condiciones de frontera:

$$X = 0, \frac{dY_j}{dX} = 0, \frac{dT}{dX} = 0;$$

$$X = 1, Y_j + \frac{1}{Bim_j} \frac{dY_j}{dX} = Y_{bj}, T + \frac{1}{Bih} \frac{dT}{dX} = T_b \quad (8)$$

$$\text{donde: } X = \frac{r}{R_p}, \delta_j = \frac{R_p^2 \cdot \rho_p}{D_{ej} \cdot C_T}, \gamma = \frac{\rho_p \cdot R_p^2}{k_e}$$

$$Bim_j = \frac{R_p \cdot km_j}{De_j}, Bih = \frac{R_p \cdot h}{k_e}$$

La difusividad efectiva por componente ( $D_{ej}$ ) se estimó utilizando la difusividad molecular y la de Knudsen, empleando los métodos tradicionales

reportados previamente (Smith, 1981). Los cálculos se realizaron secuencialmente por elementos diferenciales de reactor. La solución de las ecuaciones para el sólido (6-8) resultó ser un problema que requiere de un gran número de cálculos para este sistema de reacción complejo. El sistema consiste de 10 ecuaciones (9 componentes + balance de energía) y se resolvió utilizando el método de colocación ortogonal, con 10 puntos de colocación interiores. La solución de estas ecuaciones proporciona los perfiles de concentración y temperatura dentro de la partícula de catalizador, los cuales se utilizaron para calcular sucesivamente los factores de efectividad, para cada elemento diferencial de reactor. Es importante enfatizar que los factores de efectividad para cada una de las once reacciones participantes ( $\eta_i$ ) fueron calculados utilizando los perfiles de concentración y temperatura que se obtienen de resolver el sistema de Ecs. (6-8). El cálculo de los factores de efectividad se realizó de forma numérica utilizando la siguiente definición (Froment y Bischoff, 1990), donde  $V_p$  se refiere al volumen de la partícula de catalizador.

$$\eta_i = \frac{\frac{1}{V_p} \int_0^{V_p} r_i(C, T) dV_p}{r_i(C_s, T_s)} \quad (9)$$

Los intervalos de condiciones de operación seleccionados para realizar las simulaciones del reactor fueron los siguientes:

Temperatura: 277-450 °C

Presión: 5-20 atm

W/F<sub>o</sub>: 0-16 (kg<sub>cat</sub>/kgmol/h)

Relación molar H<sub>2</sub>/Hidrocarburo: 1-10

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Resultados de planta y predicciones del modelo

A continuación se presenta un análisis de los datos de planta para el reactor de isomerización de xilenos que opera con el catalizador nuevo de mordenita (Pt/MOR) y además se presentan resultados de planta para el mismo reactor con el catalizador original de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fin de resaltar las diferencias en el comportamiento del proceso con cada uno de los catalizadores. Las características del reactor y de los catalizadores considerados en este estudio se presentan en la Tabla 2.

En la Tabla 3 se presentan los resultados del reactor industrial para diferentes condiciones de operación. Se comparan los datos a la salida del reactor con los resultados reportados por el simulador. Las columnas 2-4 corresponden a la operación del reactor con el catalizador original de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se puede apreciar que el modelo reproduce con buena aproximación la composición de los productos de mayor interés en el proceso (xilenos y etilbenceno), así como de los subproductos que originan la pérdida de xilenos. A

partir de estos datos podemos observar que con este catalizador se presentaba una producción de pesados importante, la cual está relacionada con el porcentaje de trimetilbencenos (TMB) y que tiene su origen en las reacciones laterales de dismutación de los xilenos, que originan la pérdida de xilenos.

Tabla 2. Características del reactor y catalizador.

Reactor	
Longitud del lecho catalítico	0.96 m
Diámetro interno del reactor	3.0 m
Densidad del lecho catalítico	850 Kgcat/m <sup>3</sup>
Catalizador	
Diámetro de poro	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 40 Å Pt/MOR= 7 Å
Densidad de la partícula de catalizador	609.2 Kgcat/m <sup>3</sup>

En la Tabla 3, columnas 5-10, se muestran los datos de composición para los componentes en la corriente de entrada y salida del reactor industrial, así como los resultados obtenidos con el modelo propuesto con el catalizador de Pt/MOR. De los datos del reactor industrial podemos ver que con este nuevo catalizador existe una baja producción de pesados (TMB), en comparación con el catalizador antiguo de Pt/SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observa además, que las predicciones dadas por el modelo para la composición de los xilenos, son aceptables con una desviación menor de 10%. Únicamente para el caso del etilbenceno se tiene una menor aproximación.

En la Fig. 2 se muestran perfiles de composición típicos a diferentes posiciones axiales del reactor. Se puede apreciar que tanto el isómero para-xileno como el orto-xileno se producen a partir de las reacciones de isomerización de meta-xileno y etilbenceno, ya que la fracción molar de estos isómeros disminuye a lo largo del reactor. También se puede apreciar una escasa producción de pesados, con fracciones molares menores de 1% mol. La concentración de tolueno también disminuye a lo largo de la trayectoria axial del reactor, lo cual es originado por las reacciones de trans-alkilación, que contribuyen a la ganancia de xilenos.

En la Fig. 3 se muestran los perfiles de composición en el interior del catalizador sólido para dos posiciones axiales dentro del reactor. Para una posición  $z/L=0.1$ , se observan gradientes de concentración importantes dentro del catalizador para los isómeros C<sub>8</sub>, lo cual trae como consecuencia factores de efectividad bajos en esta porción del reactor, por ejemplo,  $\eta_1=0.4$  y  $\eta_2=0.6$  para las reacciones 1 y 2 de la Tabla 1, respectivamente. Esto se debe a las altas velocidades de reacción en esta zona, que favorecen un control del transporte interno.

Para la posición  $z/L=0.9$  se observan gradientes de concentración menos drásticos, lo cual habla de resistencias internas menos importantes. Esto se debe a que se tiene una composición cercana al equilibrio para los xilenos. A partir de los resultados mostrados en la Fig. 3, se puede apreciar que el para-xileno y el orto-xileno se producen en el interior del catalizador, en tanto que el meta-xileno y el etilbenceno muestran un comportamiento inverso, ya que estos componentes reaccionan en el interior de la partícula y tendrán una mayor fracción mol en la superficie del catalizador.

En resumen, a partir de los resultados reportados anteriormente a la salida del reactor industrial, y las predicciones obtenidas con el modelo propuesto para el catalizador de Pt/MOR, se puede apreciar que el modelo reproduce de forma confiable la composición y temperatura de salida del reactor industrial. De tal forma que este modelo puede emplearse para estudiar el comportamiento del reactor industrial bajo diferentes condiciones de operación, a fin de encontrar condiciones más favorables.

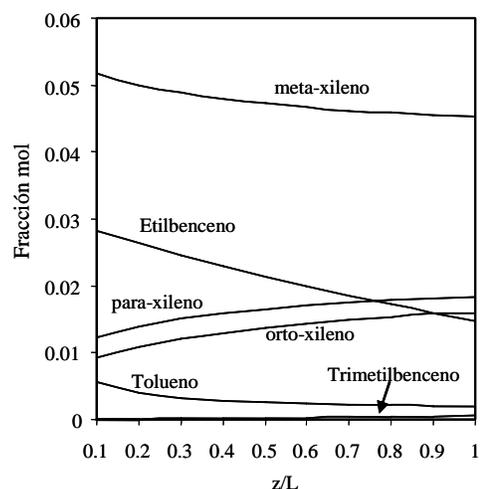


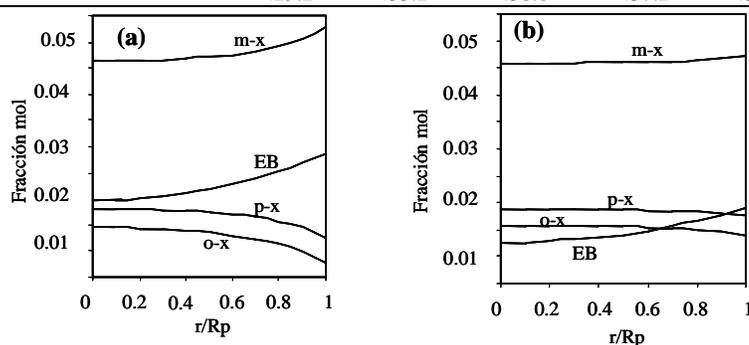
Fig. 2. Perfiles de composición a diferentes posiciones axiales del reactor con el catalizador Pt/MOR. Composición de entrada (Kgmol/h): o-xileno (4.79), m-xileno (52.74), p-xileno (9.59), Tolueno (9.59), TMB (0.0), EB (28.77), H<sub>2</sub> (711.63), CH<sub>4</sub> (28.77), Ligeros (113.17), T= 385.5 °C, P=13.1 atm.

### 3.2 Análisis de sensibilidad paramétrico

El análisis de sensibilidad paramétrico se realizó con el objeto de encontrar el mejor intervalo de condiciones de operación del reactor industrial, para mejorar la producción de para-xileno y disminuir la pérdida de xilenos. Al mismo tiempo se realizó una comparación con respecto al comportamiento del reactor con el catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 3. Condiciones de operación y resultados de las simulaciones para el reactor industrial con los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/Mordenita.

Fracción mol	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Pt/Mordenita			Pt/Mordenita		
	Entrada reactor industrial	Salida reactor industrial	Predicción modelo	Entrada reactor industrial	Salida reactor industrial	Predicción modelo	Entrada reactor industrial	Salida reactor industrial	Predicción modelo
o-Xileno	0.005	0.012	0.014	0.019	0.018	0.018	0.021	0.02	0.02
m-Xileno	0.055	0.041	0.041	0.045	0.038	0.037	0.052	0.042	0.042
p-Xileno	0.010	0.017	0.015	0.008	0.016	0.015	0.009	0.018	0.018
Tolueno	0.010	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003
TMB	0.0	0.006	0.004	0	0.001	0.001	0	0.001	0.001
EB	0.030	0.017	0.007	0.018	0.015	0.012	0.023	0.02	0.013
H <sub>2</sub>	0.742	0.736	0.916	0.906	0.905	0.899	0.893	0.893	0.878
CH <sub>4</sub>	0.03	0.052	0.014	0	0	0.012	0	0	0.022
Ligeros	0.118	0.119	0.038	0.003	0.005	0.003	0.001	0.004	0.003
T (°C)	385.5	396.4	389.8	429.2	433.2	438.6	437.2	439.2	451.9

Fig. 3. Perfiles de composición en el interior de la partícula de catalizador a diferentes posiciones axiales del reactor. (a)  $z/L=0.1$ , (b)  $z/L=0.9$ .

Las variables respuesta seleccionadas para analizar el comportamiento del reactor para este proceso fueron: i) la producción de p-xileno ( $\text{Kg mol}_{\text{p-x}}/\text{h}$ ) y ii) la pérdida de xilenos (%). La primera variable fue seleccionada debido a que nuestro producto principal es el p-xileno y se desea obtener un alto rendimiento de este producto, mientras que la segunda (pérdida de xilenos) se seleccionó como una medida de la selectividad, ya que proporciona el porcentaje de los isómeros (orto, meta, para) que se convirtió a productos no deseados (tolueno, trimetilbencenos, ligeros, etc.).

El análisis de sensibilidad paramétrico realizado con el modelo propuesto permitió determinar la zona de operación más favorable para incrementar el rendimiento de p-xileno y reducir la pérdida de xilenos. De este análisis se determinó que las variables de mayor impacto sobre el comportamiento del reactor fueron: temperatura de operación, presión de operación y tiempo de contacto ( $W/F_0$ ). La relación  $\text{H}_2/\text{HC}$  no tiene un efecto muy importante sobre la producción de p-xileno o sobre la pérdida de xilenos, sin embargo se debe de tomar en cuenta que esta variable es de especial importancia en la operación del reactor, ya que se requiere una relación relativamente alta de  $\text{H}_2/\text{HC}$  (6-8 mol/mol) con el objeto de prolongar el tiempo de vida del catalizador.

La temperatura de alimentación al reactor tiene un efecto importante sobre el proceso, ya que al aumentar la temperatura se modifica la conversión de equilibrio y al mismo tiempo se incrementan las velocidades de reacción para todas las reacciones, tanto las de isomerización (deseadas) como las de dismutación e hidrogenólisis (no deseadas).

En la Fig. 4a se muestra la producción de para-xileno a diferentes temperaturas para el catalizador de Pt/MOR, y se compara con el catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es de notarse que el rendimiento de p-xileno es mayor con el catalizador Pt/MOR a temperaturas mayores a los 327°C. Esto indica que con el catalizador de Pt/MOR se puede trabajar a mayores temperaturas, en un intervalo de 377-427°C, sin verse favorecidas las reacciones de dismutación, mientras que para el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la temperatura mayor a la que se debe operar, para obtener un alto rendimiento de para-xileno, está en un intervalo de 367-397°C. En la Fig. 4b se observa que la pérdida de xilenos es menor con el catalizador de Pt/MOR, en comparación con el catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de hecho se tiene una ganancia de xilenos en todo el intervalo de temperatura analizado. Esto se debe a que el nuevo catalizador favorece las reacciones de isomerización y no las de dismutación que provocan la pérdida de xilenos.

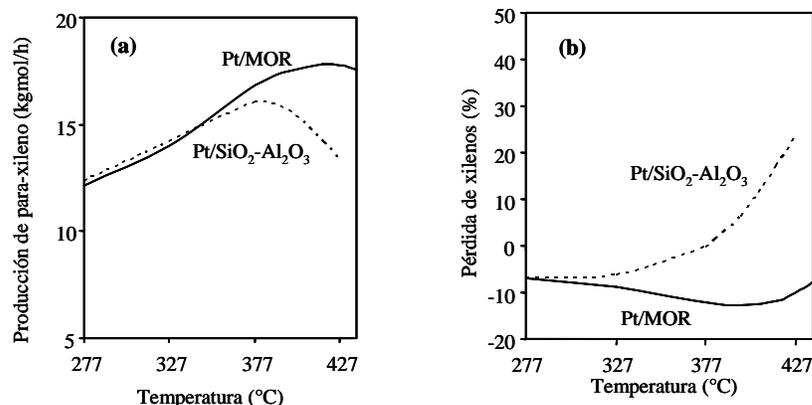


Fig.4. Producción de para-xileno (a) y pérdida de xilenos (b) como función de la temperatura de entrada al reactor. Comparación entre los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/MOR.

La presión de operación del reactor afecta de manera importante el proceso de isomerización de xilenos, ya que al aumentar la presión se favorecen las reacciones bimoleculares que producen la pérdida de xilenos. Las reacciones unimoleculares, que son las de isomerización (reacciones deseadas), no se ven afectadas en gran medida por causa de la presión. Como se muestra en la Fig. 5, con el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al aumentar la presión de operación las reacciones bimoleculares se llevan a cabo con mayor facilidad, lo cual provoca una mayor pérdida de xilenos. Sin embargo con el catalizador Pt/MOR se observa una menor dependencia con la presión de operación, sobre todo para las reacciones bimoleculares, que por ser más lentas permiten obtener así un mayor rendimiento de p-xileno (Fig. 5). Lo anterior debido a que el catalizador Pt/MOR, por su estructura de poros, restringe la formación de los intermediarios de las reacciones bimoleculares, aún con el aumento de presión. Estas reacciones difícilmente se llevan a cabo en este catalizador, no así para el catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene poros grandes y permite que los intermediarios de estas reacciones se formen y transporten dentro del catalizador.

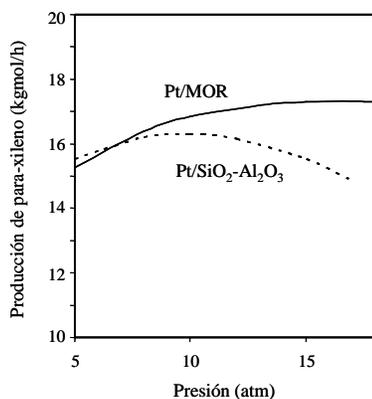


Fig. 5. Producción de para-xileno como función de la presión de operación del reactor. Comparación entre los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/MOR.

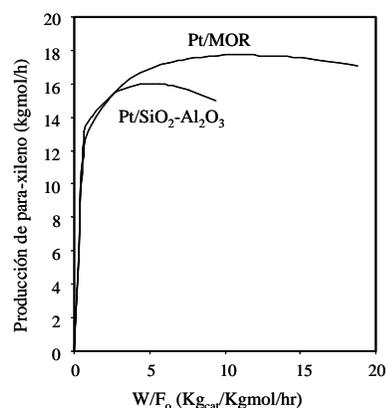


Fig. 6. Producción de p-xileno como función del tiempo de contacto en el reactor. Comparación entre los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/MOR.

En la Fig. 6 se muestra el rendimiento de p-xileno a diferentes tiempos de contacto. Estas simulaciones fueron realizadas para diferentes longitudes del lecho catalítico, de modo que el tiempo de contacto se vio modificado, pues el flujo de alimentación se mantuvo constante. El tiempo de contacto (W/F<sub>0</sub>) es una variable que tiene gran influencia en el proceso ya que con tiempos de residencia grandes se favorecen las reacciones laterales, y por otro lado con un tiempo de contacto corto no se da tiempo suficiente para que las reacciones de isomerización alcancen el equilibrio, dando como resultado una menor producción de p-xileno. De no existir las reacciones laterales y únicamente las de isomerización de los xilenos se podría seleccionar un tiempo de contacto apropiado para lograr un porcentaje de p-xileno cercano a su valor de equilibrio, sin verse disminuida su producción, debido a las reacciones laterales de dismutación. La presencia de estas reacciones laterales origina una disminución en la producción de para-xileno aún a tiempos de contacto intermedios. Sin embargo, gracias a la selectividad de la mordenita, que limita las reacciones laterales de dismutación de los xilenos, es posible trabajar con

tiempos de contacto mayores, en comparación con el catalizador anterior, sin ser afectada en gran medida la producción de p-xileno.

### Conclusiones

La ventaja del catalizador de Pt/MOR sobre el de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el proceso de isomerización de xilenos es una mayor selectividad hacia las reacciones monomoleculares de isomerización de manera que las reacciones de dismutación son más lentas con este nuevo catalizador. Con el catalizador Pt/MOR es posible operar el reactor en un intervalo de temperatura de 377 a 427 °C sin favorecer a las reacciones de dismutación, dando como resultado una menor pérdida de xilenos y un mayor rendimiento de para-xileno. La presión de operación favorable para obtener un mayor rendimiento de para-xileno y menor pérdida de xilenos con el catalizador Pt/MOR es de 10 a 15 atm. Con este catalizador no se tiene una influencia importante de las reacciones bimoleculares a presiones altas, lo cual permite obtener un mayor acercamiento al equilibrio. El tiempo de contacto más favorable para operar el reactor está en un intervalo de 5-10 (kg<sub>cat</sub>/kgmol/h), lo cual proporciona el tiempo suficiente para que las reacciones de isomerización alcancen condiciones cercanas al equilibrio, logrando así obtener un alto rendimiento de para-xileno, sin una pérdida de xilenos importante.

### Agradecimientos

Se agradece el apoyo por parte de la Coordinación de la Investigación Científica de la U.M.S.N.H. al proyecto 20.3. También se agradece el apoyo por parte del programa PROMEP-SEP para la incorporación de nuevos PTC.

### Nomenclatura

$A_i$  factor de frecuencia para la reacción  $i$ , en (kgmol/hr kg<sub>cat</sub> atm) para las reacciones de primer orden y en (kgmol/hr kg<sub>cat</sub> atm<sup>2</sup>) para las reacciones de segundo orden  
 $A_t$  área transversal del reactor (m<sup>2</sup>)  
 $Bih$  =  $[R_p h / k_e]$  número de Biot de calor para el transporte interfase-intrafase.  
 $Bim_j$  =  $[R_p k_{mj} / D_{ej}]$  número de Biot de masa para el transporte interfase-intrafase.  
 $Bz$  Benceno  
 $C_{pj}$  capacidad calorífica del componente  $j$ , (Kcal/Kgmol K)  
 $C_{sj}$  concentración del componente  $j$  en la superficie externa del catalizador (kgmol/m<sup>3</sup>).  
 $C_T$  =  $[P_T / R_g T]$  concentración total en (kgmol/m<sup>3</sup>)

$D_{ej}$  difusividad efectiva para el componente  $j$  en el catalizador, (m<sup>2</sup>/hr)  
 $E_{ai}$  energía de activación para la reacción  $i$ , (Kcal/gmol).  
 $EB$  etilbenceno.  
 $d_p$  diámetro equivalente de la partícula de catalizador, (m).  
 $f$  factor de fricción.  
 $f_j$  flujo molar del componente  $j$ , (kgmol/hr) o (gmol/min).  
 $F_o$  flujo molar total de entrada al reactor, (kgmol/hr).  
 $f_{oj}$  flujo molar del componente  $j$  a la entrada del reactor, (kgmol/hr).  
 $h$  coeficiente de transferencia de calor en la película, (kcal/m<sup>2</sup> hr K).  
 $HC$  hidrocarburo.  
 $k_e$  conductividad térmica efectiva en el catalizador, (kcal/hr m K).  
 $k_i$  constante de velocidad para la reacción  $i$ , en (kgmol/hr kg<sub>cat</sub> atm) para las reacciones de primer orden y en (kgmol/hr kg<sub>cat</sub> atm<sup>2</sup>) para las reacciones de segundo orden.  
 $k_{mj}$  coeficiente de transferencia de masa en la película para el componente  $j$ .  
 $L$  longitud del lecho catalítico, (m).  
 $M$  número de reacciones.  
 $MOR$  Mordenita.  
 $m-X$  meta-xileno.  
 $o-X$  orto-xileno.  
 $P_j$  presión parcial del componente  $j$  (atm).  
 $P_T$  presión total de entrada al reactor (atm).  
 $p-X$  para-xileno.  
 $r$  posición radial en la partícula de catalizador (cm).  
 $r_i$  rapidez de reacción intrínseca para la reacción  $i$  (kgmol/h kg<sub>cat</sub>).  
 $r_{pi}$  rapidez de reacción efectiva o total para la reacción  $i$  (kgmol/h kg<sub>cat</sub>).  
 $R_g$  constante universal de los gases.  
 $R_p$  radio equivalente de la partícula de catalizador, (m).  
 $T$  temperatura (°C) o (K).  
 $T_b$  temperatura en la fase fluida, (°C).  
 $T_o$  temperatura de entrada al reactor, (°C).  
 $T_s$  temperatura en la superficie externa del catalizador (°C).  
 $TMB$  trimetilbencenos.  
 $Tol$  tolueno.  
 $u_s$  velocidad superficial del gas, (m/h).  
 $v_p$  volumen de la partícula de catalizador (cm<sup>3</sup>).  
 $W$  peso de catalizador (Kg<sub>cat</sub>).

$W/F_o$  tiempo de contacto en el reactor (Kg<sub>cat</sub>/kgmol/h).  
 $X = [r/R_p]$  posición radial adimensional en la partícula de catalizador.  
 $Y_{bj}$  fracción mol del componente  $j$  en la fase fluida.  
 $Y_j$  fracción mol del componente  $j$  en el interior del catalizador.  
 $z$  posición axial en el reactor (m).  
otros símbolos  
 $\zeta$  coordenada axial adimensional en el reactor, (z/L).  
 $\rho_B$  densidad del lecho catalítico, (Kgcat/m<sup>3</sup>).  
 $\rho_g$  densidad del gas, (Kg/m<sup>3</sup>).  
 $\rho_p$  densidad de la partícula de catalizador (Kg<sub>cat</sub>/m<sup>3</sup>).  
 $-\Delta H_i$  calor de la reacción  $i$ , (Kcal/Kgmol).  
 $\eta_i$  factor de efectividad para la reacción  $i$ .  
 $v_{ij}$  coeficiente estequiométrico del componente  $j$  en la reacción  $i$ .

#### Referencias

- Benazzi, E., De Tavernier, S., Beccat, P., Joly, J. F., Nedez, C., Choplin, A. y Basset, J. M. (1994). Selective isomerization to xylenes. *CHEMTECH*, October, 13-18.
- Bhatia, S., Chandra, S. y Das, T. (1989). Simulation of the xylene isomerization catalytic reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 28, 1185-1190.
- Demuth, T., Raybaud, P., Lacombe, S. y Toulhoat, H. (2004). Effects of zeolite pore sizes on the mechanism and selectivity of xylene disproportionation -a DFT study. *Journal of Catalysis* 222, 323-337.
- Froment, G. F. y Bischoff, K. B. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*, (2<sup>nd</sup> ed.) John Wiley.
- González, H., Rodríguez, A., Cedeño, L., Ramírez, J. y Aracil, J. (1996). Isomerization of C<sub>8</sub> aromatics over a Pt/Mordenite Catalyst. A statistical model. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35 (11) 3964-3972.
- Guisnet, M., Gnep, N.S. y Morin, S. (2000). Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts. *Microporous and mesoporous materials*, 35-36, 47-59.
- Haag, W. O. y Olson, D. H. (1974). US Patent 3,856,871
- Pitts, P.M., Connor, J.E. y Deum, L.N. (1955). Isomerization of alkyl aromatic hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (4), 770-773.
- Smith, J. M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*, (3<sup>rd</sup> Ed). McGraw-Hill, N.Y.
- Sreedharan, V. y Bhatia, S. (1987). Vapour phase isomerization study of m-xylene over a Nickel Hydrogen mordenite catalyst. *The Chemical and Engineering Journal* 36, 101-109.