

Hidrogenación de benceno: análisis de alternativas e incorporación de líquidos iónicos

Virginia Sánchez Luque

Máster en Ingeniería Química



MÁSTERES
DE LA UAM
2017 - 2018

Facultad de Ciencias



MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2017-18

Trabajo Fin de Master

**HIDROGENACIÓN DE BENCENO: ANÁLISIS DE
ALTERNATIVAS E INCORPORACIÓN DE LÍQUIDOS
IÓNICOS**

Autor: Virginia Sánchez Luque

Directores: José Palomar Herrero

Rubén Santiago Lorenzo

Índice

1.	Resumen.....	1
2.	Introducción	3
2.1.	Benceno.....	3
2.2.	Hidrogenación de benceno	4
2.3.	Líquidos iónicos (LIs).....	7
2.4.	El papel de los líquidos iónicos en las reacciones de hidrogenación	7
2.5.	Simulación de procesos: Aspen Plus	8
3.	Objetivos	9
4.	Metodología de cálculo.....	10
4.1.	Secuencia de los cálculos termodinámicos	10
4.2.	Simulación en Aspen Plus.....	13
4.2.1	Análisis termodinámico	13
4.2.2	Simulación de los reactores.....	13
4.2.3	Simulación con líquidos iónicos.....	14
5.	Solución técnica/Resultados	15
5.1.	Análisis termodinámico	15
5.1.1.	Constante de equilibrio	15
5.1.2.	Conversión de equilibrio	16
5.2.	Hidrogenación catalítica a ciclohexano en fase líquida y en fase gas	17
5.2.1.	Reactor en fase líquida.....	18
I.	Cinética de la reacción.....	18
II.	Tipo de reactor	19
III.	Resultados de la simulación	19
5.2.2.	Reactor en fase gas.....	21
I.	Cinética de la reacción.....	21
II.	Tipo de reactor	22

III.	Resultados de la simulación	22
IV.	Optimización de las condiciones de operación	24
a)	Dimensionado del reactor y estimación del coste	24
b)	Estimación del coste de las necesidades de compresión	27
c)	Resultados de la estimación	28
5.3.	Influencia de la adición de líquidos iónicos en la hidrogenación catalítica de benceno a ciclohexano.....	28
5.3.1.	Reactor en fase líquida con líquidos iónicos	29
I.	Validación de la metodología COSMO/Aspen Plus: comparativa con RK-Soave	29
II.	Validación de la metodología COSMO/Aspen Plus: equilibrio líquido-vapor	30
III.	Resultados de las simulaciones con líquido iónico.....	31
5.3.2.	Comparativa entre el reactor en fase líquida, el reactor en fase gas y el reactor en fase líquida en presencia de líquidos iónicos	33
5.3.3.	Reactor en fase gas con líquidos iónicos	34
6.	Conclusiones.....	36
7.	Bibliografía.....	37
8.	Anexos	41
Anexo I.	Resultados del análisis termodinámico	41
Anexo II.	Resultados de la simulación del reactor en fase líquida	42
Anexo III.	Resultados de la simulación del reactor en fase gas.....	43
Anexo IV.	Cálculo del diámetro interno.....	43
Anexo V.	Estimación económica del reactor	44
Anexo VI.	Cálculo de los costes de compresión.....	45
Anexo VII.	Validación de la metodología COSMO/Aspen Plus.....	46

1. Resumen

Las aplicaciones industriales del benceno están muy definidas, siendo uno de sus principales usos la obtención de ciclohexano. Dicho producto se obtiene en una reacción de hidrogenación, la cual presenta dos ventajas principales: elimina un compuesto aromático en las operaciones de refino, disminuyendo posteriormente las partículas emitidas por los motores diésel y obtiene como producto ciclohexano, intermedio en la producción de nylon-6 y nylon-6,6.

Esta transformación implica una reacción sencilla entre el benceno y el hidrógeno y se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido, pudiendo tener lugar en fase líquida o fase gas dependiendo de las condiciones de operación. En el presente trabajo se ha seleccionado un catalizador de Ni soportado ya que presenta un inferior coste frente a otros posibles catalizadores.

En primer lugar, se ha llevado a cabo el estudio termodinámico de la reacción, el cual permite concluir que la reacción de benceno a ciclohexano es exotérmica, con lo que un incremento de la temperatura provoca una disminución en el valor de la constante de equilibrio y, por tanto, una menor conversión de benceno. Asimismo, se ha observado que cuanto mayor sea la presión y la relación entre el hidrógeno y el benceno a la entrada del reactor, mayores serán las conversiones alcanzadas, debido al principio de *Le Châtelier*. Posteriormente, se han realizado simulaciones en *Aspen Plus* para las dos fases en las que puede tener lugar la reacción (fase líquida y fase gas) implementando la ecuación cinética para cada caso. De este modo, durante el estudio de la reacción en fase líquida (alimentando el hidrógeno en fase gas y el benceno en fase líquida), se ha observado que no se alcanza la conversión de equilibrio, debido a que la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida limita la velocidad de reacción, disminuyéndola significativamente. Por tanto, se concluye que esta alternativa no es viable para llevar a cabo la reacción, constituyendo una posibilidad de mejora la adición de disolventes que incrementen la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida.

Tras obtener dicha conclusión en el reactor en fase líquida, se ha continuado con el estudio del reactor en fase gas, observando que en este caso sí se alcanza la conversión de equilibrio. Este hecho permite concluir que se trata de una alternativa viable para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de benceno, con lo que se ha procedido a la obtención de las condiciones óptimas de trabajo del reactor. Para ello, se han analizado parejas de valores de presión y temperatura, y su efecto en los costes globales (reactor y equipos auxiliares) y se han determinado que las condiciones óptimas de operación son una presión de 2 atm y una temperatura de 388 K.

Finalmente, se ha estudiado el efecto de adicionar un líquido iónico (LI) -sustancia formada exclusivamente por iones, con bajo punto de fusión y buenas propiedades disolventes- en la reacción de hidrogenación de benceno a ciclohexano, dado que en bibliografía se ha demostrado que

constituyen una buena alternativa en otras reacciones de hidrogenación catalítica. Una de las principales dificultades que se han encontrado a la hora de simular líquidos iónicos es la falta de datos experimentales de equilibrios líquido-vapor. Por ello, se ha visto necesario el empleo del modelo COSMOSAC, el cual permite la predicción de equilibrios sin requerir el ajuste de datos experimentales. Por tanto, el primer paso para poder realizar este análisis ha sido validar las ecuaciones del modelo en el sistema, resultando que son las ecuaciones de Lin y Sandler las que ofrecen resultados que se ajustan correctamente a los valores obtenidos experimentalmente o mediante otros modelos termodinámicos.

Una vez validado el método, se ha simulado de nuevo el reactor en fase líquida y se ha incluido una corriente de líquido iónico, observando que aumenta la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida, y como consecuencia, mejora de forma significativa la conversión alcanzada en dicho reactor. Por tanto, se obtiene una buena alternativa para llevar a cabo la reacción de hidrogenación, pudiendo ser competitiva, en función de las condiciones de operación, frente al reactor en fase gas.

Por otra parte, dada la falta de estudios cinéticos previos para esta reacción en presencia de líquidos iónicos, se propone para futuros estudios el empleo de un reactor en fase gas utilizando líquidos iónicos soportados en sólidos porosos (materiales SILP), cabiendo esperar buenos resultados en base a la favorable constante de Henry del benceno en el líquido iónico.

2. Introducción

2.1. Benceno

El benceno es el hidrocarburo aromático más sencillo y sigue la fórmula molecular C_6H_6 , tratándose de una molécula hexagonal con los átomos de carbono situados en los vértices (Chang and College, 2002).

La primera estructura propuesta definía al benceno como dos estructuras equivalentes con enlaces sencillos y dobles alternados, de tal forma que cada estructura se transformaba continuamente en la contraria, ya que se suponía que los enlaces dobles cambiaban entre los diferentes pares de átomos de carbono, tal y como puede verse en la Figura 1 (Bacha *et al.*, 2007).

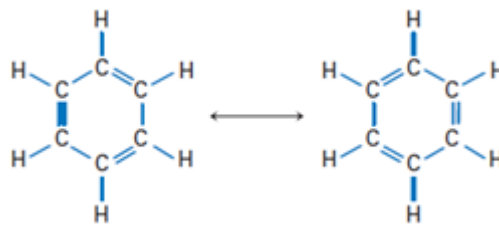


Figura 1. Primera estructura propuesta para el benceno (Bacha *et al.*, 2007)

En la actualidad se conoce que todos los enlaces son equivalentes (iguales en longitud y fuerza) y su estructura se representa como un hexágono regular (Figura 2), donde el círculo indica que la densidad electrónica está uniformemente distribuida en toda la molécula (Chang and College, 2002).



Figura 2. Representación actual de la estructura del benceno

Todas estas propiedades hacen del benceno la base más importante de los múltiples productos intermedios aromáticos, así como de compuestos cicloalifáticos, aunque sus aplicaciones en la industria química están muy definidas (Weissermel and Arpe, 1997).

Su papel en la industria

El benceno se considera un *commodity*, es decir, un producto químico básico, con una innovación limitada en la industria (Innovest, 2007). Se obtiene en las refinerías de petróleo y en los crackers de vapor, así como subproducto en la producción de p-xileno. En general su demanda va ligada a la de otros productos: gasolinas, etileno y p-xileno (IHS Markit, 2017).

Dentro de la industria química este compuesto encuentra múltiples aplicaciones en la síntesis de otros productos, siendo los principales el estireno, cumeno, ciclohexano y anilina (IHS Markit, 2017). En la Figura 3 se puede observar el porcentaje de benceno empleado para la producción de cada uno de estos compuestos en el año 2014, apreciándose que los cuatro productos indicados anteriormente suponen el 90% de la demanda total de este compuesto (WoodMackenzie, 2015).

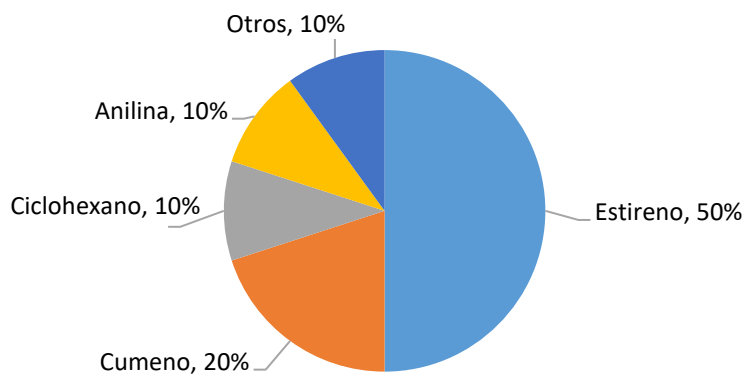


Figura 3. Demanda de benceno en 2014 (modificado de WoodMackenzie, 2015)

Como puede observarse en dicha figura, el ciclohexano supone el 10% de la demanda total de benceno. Su proceso de obtención consiste en la hidrogenación de benceno, la cual ocurre con un elevado rendimiento, de ahí que muchos productores tengan plantas de ciclohexano integradas en las unidades de aromáticos de las refinerías (Nexant, 2016).

2.2. Hidrogenación de benceno

En general, la hidrogenación de compuestos aromáticos en refino es un proceso de una elevada relevancia industrial por motivos tanto ambientales como de la calidad del combustible obtenido. De hecho, se conoce que la reducción del contenido en aromáticos disminuye las emisiones de partículas en los motores diésel y que aumenta el contenido en cetano, que es uno de los indicadores de calidad (Cooper and Donniss, 1996).

Concretando de nuevo en la hidrogenación de benceno, una de sus principales ventajas es que el producto obtenido, ciclohexano, es un intermedio en la producción de nylon-6 y nylon-6,6. Además puede ser utilizado como disolvente, diluyente de reacción, en síntesis química y como producto de partida en la obtención de ciclohexanol y ciclohexanona, los cuales son a su vez precursores del ácido adípico y caprolactona respectivamente (Markit, 2015; ICIS, 2017).

En 1957 se identificó que el ciclohexeno era un producto intermedio de la reacción de hidrogenación de benceno (Foppa and Dupont, 2015), siendo el esquema de reacción mostrado en la Figura 4 uno de los esquemas propuestos actualmente.

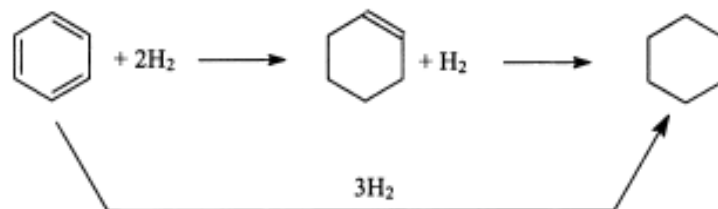


Figura 4. Esquema de la reacción parcial de hidrogenación de benceno (modificado de Ronchin and Toniolo, 2001)

En dicho esquema puede observarse que se tienen dos reacciones en serie y una reacción en paralelo. En la primera el benceno reacciona con dos moléculas de hidrógeno para dar ciclohexeno, que se hidrogena posteriormente obteniendo ciclohexano. Algunos autores sólo consideran las dos reacciones en serie (Spod, Lucas and Claus, 2015), no obstante, en el artículo de Ronchin y Toniolo (2001) se observa la formación de ciclohexano aun cuando la conversión es inferior al 1%, con lo que concluyen que también se produce una hidrogenación completa de benceno a ciclohexano como una reacción en paralelo.

No obstante, tanto desde un punto de vista termodinámico como cinético, la hidrogenación completa de benceno a ciclohexano se encuentra favorecida frente a la formación de ciclohexeno (Foppa and Dupont, 2015). Por tanto puede tratarse como una única reacción en la que una molécula de benceno reacciona con tres moléculas de hidrógeno para dar ciclohexano, tal y como puede observarse en la Figura 5.

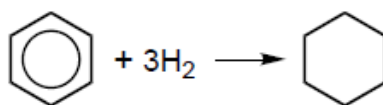


Figura 5. Esquema de la reacción de benceno a ciclohexano

El proceso de hidrogenación a ciclohexano se puede llevar a cabo tanto en fase gas como en fase líquida. Gran parte de la información publicada concierne a la reacción en fase gas (Sharma, Gadgil and Sarkar, 1993) para la cual se han analizado múltiples catalizadores con el fin de obtener las ecuaciones cinéticas que caracterizan el proceso (Tabla 1).

Tabla 1. Algunas de las cinéticas propuestas para la reacción en fase gas

Catalizador	Ecuación	Fuente
Pt/SiO ₂	$r = \frac{k \cdot P_{H_2} \cdot P_b}{P_{H_2}^{0,5} + k_1 \cdot P_{H_2} + k_2 \cdot P_b}$	Kazantsev <i>et al.</i> , 2003
Pt/TiO ₂ (reducido a 200°C)	$r = \frac{k \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_b}{(P_{H_2}^{0,5} + k_1 \cdot P_{H_2} + k_2 \cdot P_b)^2}$	Kazantsev <i>et al.</i> , 2003
Pt/TiO ₂ (reducido a 500°C)	$r = \frac{k \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_b}{(P_{H_2}^{0,5} + k_1 \cdot P_{H_2} + k_2 \cdot P_b)^2}$	Kazantsev <i>et al.</i> , 2003
Ni/SiO ₂	$r = \frac{k_1 \cdot K_H \cdot P_H \cdot K_B \cdot P_B}{(1 + K_H^{1/2} \cdot P_H^{1/2} + K_B \cdot P_B)^2}$	Boudjahem, Bouderbala and Bettahar, 2011
Ni-Cu(0,5)/SiO ₂	$r = \frac{k_1 \cdot K_H \cdot P_H \cdot K_B \cdot P_B}{(1 + K_H^{1/2} \cdot P_H^{1/2} + K_B \cdot P_B)^2}$	Boudjahem, Bouderbala and Bettahar, 2011
NiO-WO ₃	$r = \frac{k_B \cdot S \cdot (P_C \cdot P_{Be} \cdot P_{He} \cdot P_H \cdot P_{Ce})}{1 + k_H \cdot P_H}$	Konuspayev, Schaimardan and Murzin, 2009
Ni/SiO ₂	$r = \frac{k_1 K_B P_H P_B}{(1 + K_B P_B)(P_H + P_B)}$	Marangozis, Mantzouranis and Sophos, 1979

Aunque también se ha investigado el proceso en fase líquida, obteniendo las cinéticas de la reacción empleando catalizadores de Ni, Pd y Pt (Singh and Vannice, 1999), como la presentada por Toppinen *et al.* (1996) para el catalizador de Ni soportado en sílice:

Tabla 2. Algunas de las cinéticas propuestas para la reacción en fase líquida

Catalizador	Ecuación	Fuente
Ni/SiO ₂	$r = \frac{k_1 K_B K_H C_B C_H}{(3K_B C_B + \sqrt{K_H C_H} + 1)^3}$	Toppinen <i>et al.</i> , 1996

No obstante existen pocas comparativas entre los procesos en fase líquida y fase gas y la evaluación termodinámica de los mismos (Singh and Vannice, 1999), lo que supone un punto de partida para el presente trabajo.

Por otra parte, la economía de este proceso depende principalmente de tres factores (Nexant, 2016):

- El coste de adquisición del benceno.

- La viabilidad de una fuente de bajo coste de hidrógeno, ya que puede llegar a suponer entre el 70 y el 80% de la corriente de entrada.
- La recuperación del calor de reacción, ya que se trata de una reacción fuertemente exotérmica (Nexant, 2016).

Por ello, industrialmente se pueden tener procesos tanto en fase líquida como en fase gas, pudiéndose encontrar el catalizador disperso o en lecho fijo (ICIS, 2017). Por tanto, con el fin de determinar la mejor forma de llevar a cabo este proceso a escala industrial, uno de los puntos a tratar en el presente trabajo será la evaluación del proceso tanto en fase líquida como en fase gas.

2.3. Líquidos iónicos (LIs)

Los líquidos iónicos son compuestos formados exclusivamente por iones y con bajo punto de fusión, por lo que se mantienen en fase líquida a temperaturas moderadas. Están formados por un catión y un anión, siendo la mayor parte de los cationes de naturaleza aromática y los aniones de distinta naturaleza, tanto orgánicos como inorgánicos (Romero S., 2008).

Se tiene un gran número de aniones y cationes que se pueden emplear para el diseño de líquidos iónicos, de tal forma que se puede seleccionar la combinación de anión-catión que ofrezca las propiedades adecuadas en función de la aplicación (Romero S., 2008).

Las primeras referencias de líquidos iónicos se remontan a 1914, pero es más adelante cuando comienza el interés por los mismos al realizar estudios de diferentes reacciones químicas y observar un comportamiento diferente a los medios convencionales polares y apolares (Romero S., 2008). En cuanto al empleo de estas sustancias en las reacciones de hidrogenación catalíticas, hay que remontarse a 1995 (Ghavre, Morrissey and Gathergood, 2011).

2.4. El papel de los líquidos iónicos en las reacciones de hidrogenación

Una de las principales ventajas de los líquidos iónicos como disolventes en reacciones de hidrogenación es la capacidad de modificar su estructura para ajustar sus propiedades a las necesarias para una determinada reacción. Por lo tanto, se vuelve fundamental estudiar tanto la cinética como la termodinámica de estas reacciones (Ghavre, Morrissey and Gathergood, 2011).

No obstante, los estudios cinéticos son todavía escasos, aunque los que hay disponibles demuestran que la cinética, la selectividad al producto de interés y el rendimiento de la reacción están muy influidos por los cationes y aniones presentes en los líquidos iónicos (Ghavre, Morrissey and Gathergood, 2011). Teniendo esto en cuenta, en el presente trabajo se han seleccionado dos líquidos iónicos basándose en los resultados obtenidos por Palomo (2017) en un estudio previo, el $[bmim]^+[NTf_2]^-$ donde el catión es 1-butil-3-metilimidazolio y el anión es

bis(trifluorometanosulfonil)imida, y el $[bmim]^+[PF_6]^-$ en el que el catión coincide con el del líquido iónico anterior y el anión es el hexafluorofosfato:

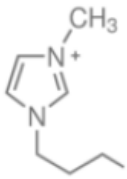


Figura 6. Estructura del $[bmim]^+[NTf_2]^-$

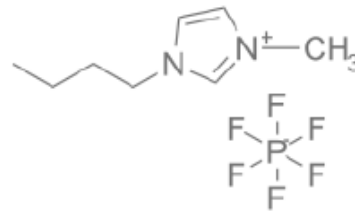
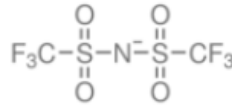


Figura 7. Estructura del $[bmim]^+[PF_6]^-$

No obstante, en los últimos años se ha investigado su uso en la hidrogenación selectiva de benceno a ciclohexeno (Silveira *et al.*, 2004; Rossi and Machado, 2009) debido a que tiene un efecto disolvente al extraer el producto parcialmente hidrogenado durante la reacción, dado que el benceno es más soluble en el líquido iónico que el ciclohexeno, aunque los estudios todavía son escasos (Foppa and Dupont, 2015), con lo que no van a formar parte del estudio realizado en el presente trabajo.

2.5. Simulación de procesos: Aspen Plus

Para la realización de los primeros cálculos en el diseño de procesos es frecuente el uso de simuladores, los cuales poseen bases de datos muy extensas de propiedades físicas, modelos termodinámicos, operaciones físicas y modelos para el dimensionado de equipos. A pesar de que son muchos los simuladores de procesos del mercado, uno de los más extensamente utilizados es *Aspen Plus* (Seider, Seader and Lewin, 2008).

Aspen Plus deriva de las primeras versiones de ASPEN, acrónimo de “Sistemas Avanzados para la Ingeniería de Procesos” (en inglés: *Advanced System for Process ENGINEERING*). *Aspen Plus* está basado en la simulación de un diagrama de flujo, de tal forma que permite la simulación de un proceso químico desde las materias primas hasta los productos finales. Por tanto, se puede trasladar un proceso a una simulación siguiendo una serie de etapas (Kamal, 2016):

- Especificación de los componentes del proceso, que pueden provenir de la base de datos de *Aspen Plus* o a través de la especificación de los mismos.
- Especificar el modelo termodinámico para representar las propiedades físicas de los componentes y de las mezclas presentes en el proceso.
- Definir el diagrama de flujo, es decir, seleccionar las operaciones unitarias del proceso (denominados “bloques” en la simulación), definir las corrientes de proceso y conectar los bloques mediante las corrientes de proceso. Especificar los caudales y las condiciones termodinámicas (temperatura, presión y composición) de todas las corrientes de entrada y las condiciones de operación de las operaciones unitarias.

3. Objetivos

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Máster es determinar las **mejores alternativas para llevar a cabo la reacción catalítica de hidrogenación de benceno a ciclohexano**, variando las condiciones de operación del reactor y analizando la adición de líquidos iónicos para favorecer el proceso de hidrogenación. Para alcanzar dicho objetivo se van a seguir una serie de pasos, en cada uno de los cuales se pretende la consecución de objetivos parciales:

- I. Obtención de información sobre los parámetros termodinámicos de la reacción de hidrogenación de benceno a ciclohexano para distintas condiciones de presión y temperatura: entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y constante de equilibrio.
- II. Estudio termodinámico a partir de los datos obtenidos en el punto anterior para conocer la extensión de la reacción en el equilibrio tanto en fase gas como en fase líquida, y para distintas condiciones de presión y relación hidrógeno/benceno a la entrada del reactor.
- III. Búsqueda y selección de las ecuaciones cinéticas asociadas a un mismo catalizador de la reacción catalítica llevada a cabo tanto en fase líquida como en fase gas.
- IV. Establecimiento del tipo de reactor más adecuado y simulación de la reacción catalítica de hidrogenación de benceno en fase líquida para diferentes condiciones de presión y relación hidrógeno/benceno a la entrada con el fin de alcanzar una determinada conversión en el reactor.
- V. Establecimiento del tipo de reactor más adecuado y simulación de la reacción en fase gas a diferentes condiciones de operación para obtener una conversión determinada en el reactor.
- VI. Diseño y optimización del/los reactores que alcancen la conversión deseada en el proceso, con el fin de seleccionar tanto las condiciones como la configuración del reactor que permita reducir los costes globales (reactor y equipos auxiliares).
- VII. Análisis del comportamiento de los reactores incluyendo una corriente de líquido iónico con el fin de evaluar la mejora alcanzada en el proceso.
- VIII. Análisis comparativo de los diferentes reactores analizados para conocer el mejor modo de llevar a cabo la reacción catalítica de hidrogenación de benceno a ciclohexano.

4. Metodología de cálculo

4.1. Secuencia de los cálculos termodinámicos

El estudio termodinámico de la reacción se lleva a cabo con el fin de obtener datos de entalpía, energía libre, constantes de equilibrio y conversiones a distintas condiciones de operación. Existen diferentes formas de obtener estos parámetros, con lo que la secuencia de cálculo empleada en el presente Trabajo Fin de Máster se muestra a continuación, mientras que los resultados y análisis de los mismos se localizan en el apartado Solución técnica/Resultados.

En primer lugar, se han obtenido datos bibliográficos de entalpías de formación y entropías estándar (298,15 K y 1 atm) de los reactivos y productos de la reacción, que se encuentran recogidos en la siguiente tabla (NIST, 2017):

Tabla 3. Datos de entalpía de formación y entropías estándar

	Fase gas			Fase líquida		
	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	C_p° (J/mol·K)	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	C_p° (J/mol·K)
Benceno	82,60	269,30	82,44	49,00	173,40	135,53
Ciclohexano	-123,40	298,40	105,30	-156,40	204,40	156,26
Hidrógeno	-	130,70	28,80	-	130,70	28,80

El siguiente paso a realizar será el cálculo de la entalpía de reacción a 298,15 K. Para ello debe emplearse la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{reacción}^{T_1} = \sum (n_{productos} \cdot \Delta H_{f_{productos}}^{T_1}) - \sum (n_{reactivos} \cdot \Delta H_{f_{reactivos}}^{T_1}) \quad (1)$$

Donde, $\Delta H_{reacción}^{T_1}$ es la entalpía de reacción en condiciones estándar (kJ/mol), el término $n_{productos}$ hace referencia al coeficiente estequiométrico de cada uno de los productos, $\Delta H_{f_{productos}}^{T_1}$ es la entalpía de formación de cada uno de los productos (kJ/mol), $n_{reactivos}$ es el coeficiente estequiométrico de cada uno de los reactivos y por último $\Delta H_{f_{reactivos}}^{T_1}$ es la entalpía de formación de cada uno de los reactivos a las condiciones de presión y temperatura dados (kJ/mol).

Para obtener la entalpía de reacción a una temperatura diferente se emplea el principio de conservación de la energía, que en función de los calores específicos toma la siguiente expresión:

$$\Delta H_{reacción}^{T_2} = \Delta H_{reacción}^{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT \quad (2)$$

Donde, $\Delta H_{reacción}^{T_2}$ es la entalpía de reacción a la temperatura de interés (kJ/mol). ΔC_p es el calor específico de reacción en función de la temperatura (kJ/mol·K) y por último el término T_2 hace

referencia a la temperatura a la cual tiene lugar la reacción (K) y el término T_1 es la temperatura de 298,15 K.

Donde se observa que es necesario obtener el calor específico de la reacción, para lo cual se emplea la siguiente expresión:

$$\Delta C_{p_{reacción}}^{T_1} = \sum (n_{productos} \cdot C_{p_{productos}}^{T_1}) - \sum (n_{reactivos} \cdot C_{p_{reactivos}}^{T_1}) \quad (3)$$

A su vez los calores específicos dependen de la temperatura, con lo que tienen una expresión de la forma:

$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \quad (4)$$

Donde, A , B y C toman los valores que se recogen en la siguiente tabla (NIST, 2017):

Tabla 4. Parámetros para la obtención de los valores de los calores específicos

	Fase gas			Fase líquida		
	A	B	C	A	B	C
Benceno	23,41	0,23	$-5,0 \cdot 10^{-5}$	-806,35	6,04	$-1,0 \cdot 10^{-2}$
Ciclohexano	-9,02	0,46	$-1,0 \cdot 10^{-4}$	-1299,00	9,66	$-2,0 \cdot 10^{-2}$

Por tanto, conociendo la entalpía de reacción a una determinada temperatura y los calores específicos de reactivos y productos, se puede obtener la entalpía de reacción a otra temperatura, lo que permitirá obtener los efectos caloríficos de la reacción (Levenspiel, 2004).

Por otra parte, con el estudio termodinámico también se pretende obtener el valor de la constante de equilibrio termodinámico para la reacción (K):

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

Donde ΔG^0 es la energía libre de Gibbs a 298,15 K, cuyo valor se obtiene empleando la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{reacción}^{T_1} = \Delta H_{reacción}^{T_1} - T_1 \cdot \Delta S_{reacción}^{T_1} \quad (6)$$

En la ecuación 6 puede observarse que es necesario obtener el valor de la entropía de reacción en condiciones estándar:

$$\Delta S_{reacción} = \sum (n_{productos} \cdot \Delta S_{productos}) - \sum (n_{reactivos} \cdot \Delta S_{reactivos}) \quad (7)$$

Posteriormente, teniendo el valor de la constante de equilibrio a la temperatura de 298,15 K, se puede obtener su valor a cualquier otra temperatura usando la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_r}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8)$$

Teniendo en cuenta el equilibrio químico como se muestra en la Tabla 5, para el cálculo de la conversión se han obtenido las ecuaciones de las constantes de equilibrio en función de si se está estudiando en fase gas o líquida:

Tabla 5. Reacción de hidrogenación de benceno a ciclohexano

	C_6H_6	+	$3H_2$	\leftrightarrow	C_6H_{12}
Fase gas	$P_{Bz_0} - P_{Bz_0} \cdot X_{Bz}$		$P_{H_2_0} - 3 \cdot P_{Bz_0} \cdot X_{Bz}$		$0 + P_{Bz_0} \cdot X_{Bz}$
Fase líquida	$[Bz]_0 - [Bz]_0 \cdot X_{Bz}$		$[H_2]_0 - 3 \cdot [Bz]_0 \cdot X_{Bz}$		$0 + [Bz]_0 \cdot X_{Bz}$

- Fase gas:

$$Kp = \frac{P_{Bz_0} X_{Bz}}{(P_{Bz_0} - P_{Bz_0} \cdot X_{Bz}) \cdot (P_{H_2_0} - 3 \cdot P_{Bz_0} \cdot X_{Bz})^3} \quad (9)$$

Donde P_{Bz_0} es la presión parcial de benceno, $P_{H_2_0}$ es la presión parcial de hidrógeno y X_{Bz} es la conversión de benceno. Por otra parte, Kp es la expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones y se relaciona con K mediante la presión, que en el caso de ser presión atmosférica se cumple que $K = Kp$ (Levenspiel, 2004):

$$K = \frac{Kp}{\{p^0 = 1 \text{ atm}\}^{\Delta n}} = Kp \quad (10)$$

- Fase líquida:

$$Kc = \frac{[Bz]_0 X_{Bz}}{([Bz]_0 - [Bz]_0 \cdot X_{Bz}) \cdot ([H_2]_0 - 3 \cdot [Bz]_0 \cdot X_{Bz})^3} \quad (11)$$

Donde $[Bz]_0$ es la concentración inicial de benceno, $[H_2]_0$ es la concentración inicial de hidrógeno y Kc es la constante de equilibrio definida con concentraciones en lugar de presiones como en la Kp ; ambas constantes se relacionan con la siguiente expresión:

$$Kc = \frac{Kp}{(R \cdot T)^{-\Delta n}} \quad (12)$$

Donde, R es la constante de los gases ideales (0,082 atm·L/mol·K) y Δn es la variación en el número de moles de la reacción.

4.2. Simulación en Aspen Plus

4.2.1 Análisis termodinámico

En primer lugar, se realiza una simulación en *Aspen Plus* para obtener los parámetros termodinámicos con el objetivo de validar los valores obtenidos con el método explicado en el apartado anterior. Para ello, el primer paso es la selección de los componentes del proceso, que en este caso concreto serán: benceno, hidrógeno y ciclohexano. Posteriormente, se ha seleccionado *RK-Soave* como modelo termodinámico, que emplea las ecuaciones de estado RKS (Redlich-Kwong-Soave) para todas las propiedades termodinámicas. La razón de su selección se encuentra en su validez para la simulación de compuestos apolares o ligeramente polares en un amplio rango de presiones y temperaturas, incluso en la región crítica del sistema ('Aspen Plus', 2017). Todo ello lo hace óptimo para el proceso a estudiar, ya que tanto la presión como la temperatura son dos variables a optimizar en el proceso.

Por otra parte, el reactor de equilibrio se simula como un reactor *REquil* en el que sólo se considera el equilibrio de la reacción y no se encuentra implementada la cinética, de esta forma pueden obtenerse los valores de la entalpía de reacción, entropía, conversión de benceno y constante de equilibrio.

4.2.2 Simulación de los reactores

Para la simulación de los reactores de hidrogenación catalítica de benceno con la cinética implementada se emplea el simulador de procesos *Aspen Plus* con el modelo termodinámico especificado en el apartado anterior. En este caso, el bloque seleccionado es *R-Plug*, ya que emula el comportamiento de un reactor flujo pistón. Uno de los pasos principales para poder simular este tipo de reactor es la introducción de la cinética, que en este caso concreto, es del tipo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson), con lo que su expresión tiene los términos mostrados en la ecuación 13 ('Aspen Plus', 2017).

$$r = \frac{(\text{término cinético}) \cdot (\text{potencial de equilibrio})}{(\text{término de adsorción})} \quad (13)$$

Donde en el término cinético se deben definir los parámetros de la ecuación de Arrhenius para la constante cinética: factor pre-exponencial y energía de activación. Por otra parte, en el término del potencial de equilibrio se recogen los exponentes de las fracciones molares de los compuestos en la expresión cinética, tanto de la reacción directa como de la reacción inversa. Asimismo deben incluirse los valores de las constantes (siempre dependientes de la temperatura con una ecuación tipo Arrhenius), excluyendo la constante cinética que ya está incluida en el término cinético (Agudelo and Barrera Zapata, 2015).

Por último, en el término de adsorción, deben introducirse cada uno de los exponentes de los componentes, con sus correspondientes constantes, así como el exponente global del término de adsorción.

4.2.3 Simulación con líquidos iónicos

Una de las principales dificultades que se presentan a la hora de simular líquidos iónicos es la falta de datos experimentales de equilibrios líquido-vapor, debido tanto a la complejidad de las moléculas como a los múltiples líquidos iónicos que se pueden sintetizar. Por tanto, el empleo de métodos de contribución de grupos como UNIFAC, basado en el ajuste de datos experimentales, no es factible. Por ello, es necesario el empleo del método COSMO-RS, el cual permite la predicción de equilibrios sin requerir el ajuste de datos experimentales (Ferro, 2017).

Klamt propuso en 1995 el método COSMO-RS basado en la suposición de que las moléculas interactúan con el disolvente, de tal forma que se produce la polarización de las cargas en la superficie molecular, surgiendo diferentes segmentos que interactúan entre sí por fuerzas de Van der Waals, electrostáticas y puentes de hidrógeno. Posteriormente basándose en la misma explicación, en 2002 Lin y Sandler propusieron otra ecuación para el cálculo del coeficiente de actividad, denominando al nuevo modelo: COSMO-SAC (Lin and Sandler, 2002).

Para el empleo del método COSMO-RS y del método COSMO-SAC, se requiere el volumen molecular y las distribuciones superficiales de carga polarizada de los compuestos, denominado como *sigma profile* (Ferro, 2017). Estas distribuciones de carga polarizada y volúmenes moleculares de los líquidos iónicos empleados en el presente Trabajo Fin de Máster se han obtenido empleando el método COSMO-RS. *Aspen Plus* posee las ecuaciones tanto del método COSMO-RS como del modelo COSMO-SAC implementadas en su paquete termodinámico COSMOSAC siguiendo un código de tres números. De tal forma que la denominada como ecuación 1 se corresponde con la ecuación del método COSMO-SAC de Lin y Sandler (2002), la ecuación 2 se corresponde con la ecuación del método COSMO-RS de Klamt (1995) y la ecuación 3 es una modificación del método COSMO-SAC de Lin y Sandler.

Finalmente, para introducir los líquidos iónicos en el software de simulación *Aspen Plus* se debe seleccionar el paquete termodinámico COSMOSAC y los líquidos iónicos se definen como pseudocomponentes. Posteriormente se debe definir la temperatura de ebullición, peso molecular, densidad a 20°C, viscosidad (dependiente de la temperatura), volumen molecular y *sigma-profile* (el cual se divide en cinco regiones). No obstante, este procedimiento para incluir los líquidos iónicos no ha formado parte del presente Trabajo Fin de Máster, sino que han sido proporcionados por el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid.

En las simulaciones se han empleado dos líquidos iónicos: bmim-NTf₂ y bmim-PF₆ con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos en el reactor en fase líquida. Para ello se ha variado su fracción a la entrada y se ha observado el efecto de variar la presión y la relación H/Bz.

5. Solución técnica/Resultados

Como se ha explicado en el apartado de Introducción del presente Trabajo Fin de Máster, el esquema de reacción es el mostrado en la Figura 8.

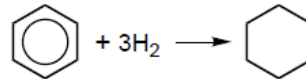


Figura 8. Esquema de reacción

A continuación, se procede a analizar esta reacción desde un punto de vista termodinámico y cinético. El primer análisis se realizará con el objetivo de determinar la máxima conversión posible en el equilibrio (Levenspiel, 2004) y es el realizado en el próximo apartado.

5.1. Análisis termodinámico

Para el análisis termodinámico de la reacción se ha seguido la secuencia de cálculo explicada en el apartado correspondiente de la metodología y los valores obtenidos se encuentran recogidos en forma de tabla en el Anexo I. Asimismo, se ha realizado la validación de los resultados con el simulador de procesos *Aspen Plus*, tal y como se ha explicado en el apartado de la metodología. A continuación, se realiza un análisis de los resultados obtenidos.

5.1.1. Constante de equilibrio

En la Figura 9 se puede observar la representación de los valores del logaritmo de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas a una presión de 1 atm. Dada la naturaleza exotérmica de la reacción de hidrogenación de benceno (Figura 10), se observa que un incremento de la temperatura provoca una disminución en el valor de la constante de equilibrio, lo que se manifestará en una disminución en la conversión de benceno.

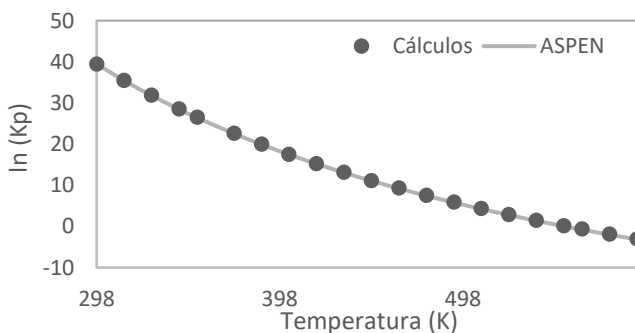


Figura 9. Logaritmo de la constante de equilibrio a 1 atm

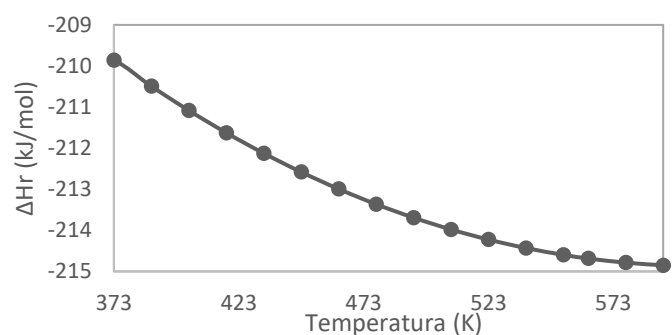


Figura 10. Entalpía de reacción a 1 atm

Tal y como se muestra en la Figura 9, se tienen valores elevados de la constante de equilibrio para valores bajos de temperatura, lo que indica que la reacción directa se encuentra muy favorecida, no obstante, a temperaturas elevadas (mayores de 550 K) la reacción es reversible.

En dicha figura también puede observarse que los valores calculados con las expresiones mostradas en la metodología del presente Trabajo Fin de Máster están en concordancia con los simulados con el software de simulación *Aspen Plus*. Dado que no hay desviación apreciable en los resultados obtenidos con los dos métodos, se puede concluir que la secuencia termodinámica de obtención de los datos es correcta. No obstante, dada la complejidad de la secuencia explicada en la metodología para la obtención de los datos termodinámicos, los análisis posteriores se han realizado con los datos obtenidos con el simulador.

5.1.2. Conversión de equilibrio

A continuación se procede a analizar la influencia de la temperatura (298-598 K), la presión (1, 5 y 10 atm) y de la relación entre el hidrógeno y benceno a la entrada (1,5/1; 3/1 y 4,5/1), en la conversión de equilibrio de benceno. De esta forma se pretende obtener información acerca de la extensión de la reacción en el equilibrio.

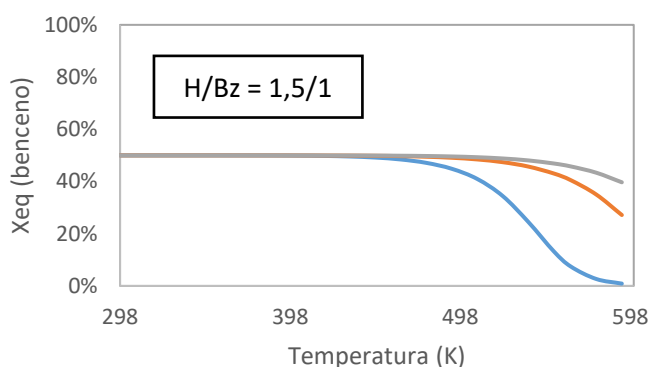


Figura 11. Conversión de equilibrio de benceno en función de la temperatura y de la presión para una relación H/Bz = 1,5/1

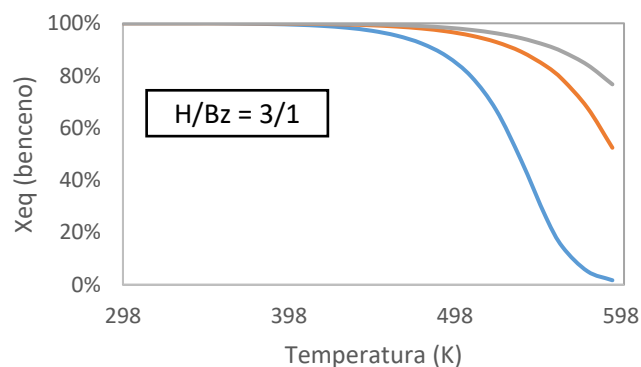


Figura 12. Conversión de equilibrio de benceno en función de la temperatura y de la presión para una relación H/Bz = 3/1

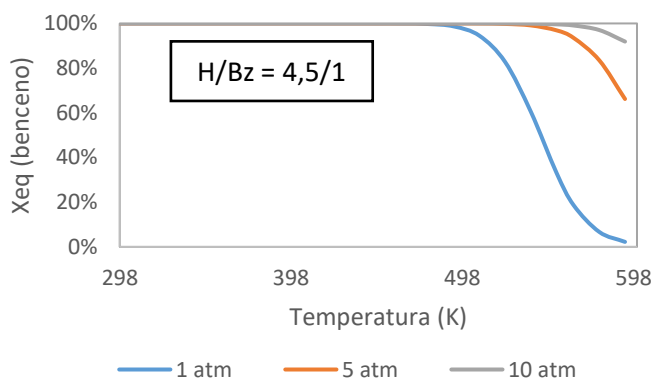


Figura 13. Conversión de equilibrio de benceno en función de la temperatura y de la presión para una relación H/Bz = 4,5/1

Como se puede observar en la Figura 11, cuando la relación entre el hidrógeno y benceno es 1,5/1 las conversiones máximas alcanzadas son del 50% ya que se encuentran en una relación menor de la estequiométrica. En cambio, en la Figura 12 y en la Figura 13 se puede observar que las conversiones alcanzadas llegan al 100%. En ambos casos, siempre que la reacción tenga lugar en fase líquida (menos de 353 K) la conversión de equilibrio es del 100%. Sin embargo, en fase gas, a medida que la temperatura aumenta, la conversión disminuye. La causa de este hecho se debe a la exotermicidad de la reacción analizada, que se encuentra favorecida a bajas temperaturas.

En cuanto al comportamiento en función de la alimentación, puede observarse como un aumento de la relación entre el hidrógeno y el benceno incrementa las conversiones alcanzadas, hecho que puede explicarse con el principio de *Le Châtelier*, ya que la relación estequiométrica es 3/1 (H/Bz), con lo que un incremento en los moles de hidrógeno desplaza el equilibrio hacia los productos. Así mismo, este principio también explica que la conversión del equilibrio se incremente a medida que lo hace la presión, dado que en la reacción de hidrogenación de benceno a ciclohexano el número de moles de productos es inferior al de los reactivos.

5.2. Hidrogenación catalítica a ciclohexano en fase líquida y en fase gas

En este apartado se procede a realizar un análisis de los resultados obtenidos en un reactor en fase gas y un reactor en fase líquida con el objetivo de determinar las mejores condiciones para llevar a cabo la reacción catalítica de hidrogenación de benceno. Para ello se procede a la simulación de dos reactores en *Aspen Plus* en los que se va a implementar la cinética de la reacción. En el primero, el hidrógeno se alimenta en fase gas y el benceno en fase líquida, teniendo lugar la reacción en esta última fase; y en el segundo reactor tanto el hidrógeno como el benceno se alimentan en fase gaseosa.

El catalizador seleccionado para ambos análisis es níquel soportado, dado su empleo a escala industrial por su inferior coste respecto a los metales nobles (Konuspayev, Schaimardan and Murzin, 2009). Las cinéticas para cada fase se han obtenido de bibliografía y están obtenidas para condiciones en las que no controlan los procesos difusivos de transferencia de materia (Marangozis, Mantzouranis and Sophos, 1979; Toppinen *et al.*, 1996). Las expresiones de las mismas se encuentran recogidas en los subapartados correspondientes a cada una de las fases.

Las corrientes de entrada al proceso deben ser, en ambos casos, benceno e hidrógeno. Como corriente de benceno, algunas unidades industriales emplean directamente corrientes de salida obtenidas de las unidades de refinería sin purificación, lo que implica cantidades elevadas de otros compuestos como hexano, que puede llegar a suponer el 26% en peso (Roininen *et al.*, 2009). Además dichas corrientes pueden contener ciclohexano, lo que provocaría, según lo observado en el análisis termodinámico, que a elevadas temperaturas se favoreciese la reacción inversa, con lo que suele ser

preferible emplear corrientes muy puras en benceno (EPA, 1998). Es por ello que se va a emplear una corriente pura de benceno en el análisis de ambos reactores.

En cuanto a la corriente de hidrógeno, se han utilizado los datos del artículo de Roininen *et al.* (2009) donde emplean corrientes de una unidad industrial de obtención de ciclohexano del norte de Europa y cuyos valores se recogen en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición de la corriente de hidrógeno

Componente	% mol
Hidrógeno	89
Metano	2,1
Etano	2,6
Propano	2,4
Isobutano	0,9
n-butano	0,6
Isopentano	0,4
n-pentano	0,2
n-hexano	1,8

Para fijar los caudales de las corrientes de entrada se ha tomado como valor la capacidad de una unidad de producción de ciclohexano a escala industrial: 100 kt/a (Page, 1987) y un funcionamiento de 8000 horas/año. Con este dato y la relación entre el hidrógeno y el benceno a la entrada pueden obtenerse finalmente los caudales de entrada. Típicamente se emplea la relación estequiométrica entre ambos compuestos, no obstante, la relación puede ser mayor, hasta un límite de $H/Bz=25/1$ (Carrero-Mantilla and Llano-Restrepo, 2004).

Por otra parte, la conversión deseada en el reactor se ha fijado a partir de la especificación de la pureza de la corriente de ciclohexano obtenida como producto, que no debe contener más de 500 ppm de benceno (Seidel, 2004).

5.2.1. Reactor en fase líquida

1. Cinética de la reacción

En este caso la cinética empleada es la obtenida por Toppinen *et al.* (1996) empleando un catalizador de níquel soportado en sílice. La selección de esta cinética se explica con la validación previa realizada a escala industrial por Roininen *et al.* (2009). La expresión de la misma, válida para introducir en *Aspen Plus* según lo comentado en el apartado de Metodología, es la mostrada a continuación:

$$r = \frac{(\text{término cinético}) \cdot (\text{potencial de equilibrio})}{(\text{término de adsorción})} = \frac{(k_1) \cdot (K_B K_H C_B C_H)}{(3K_B C_B + \sqrt{K_H C_H} + 1)^3} \quad (14)$$

Donde, K_B es la constante de adsorción del benceno ($1,83 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), K_H es la constante de adsorción del hidrógeno ($7,0745 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), k_1 es la constante cinética ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$) que depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$k_1 = k_1(T_0) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (15)$$

Donde, $k_1(T_0)$ es la constante cinética a una temperatura de referencia ($1,3 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$), T_0 es la temperatura de referencia ($373,15 \text{ K}$) y E_a es la energía de activación ($53,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Por otra parte, las características del lecho vienen recogidas en el artículo de Roininen *et al.* (2009):

Tabla 7. Características del lecho en fase líquida

Características del lecho	
Densidad del lecho (kg/m^3)	700
Porosidad del lecho	0,4

II. Tipo de reactor

En el caso estudiado se tienen tres fases: hidrógeno en fase gas, benceno en fase líquida y un catalizador sólido. Por tanto, se trata de un reactor multifásico catalítico donde el catalizador se encuentra soportado.

Este tipo de sistemas son muy comunes en la industria, de hecho las reacciones de hidrogenación son un claro ejemplo de su implementación. Las corrientes pueden fluir en paralelo o contracorriente, ya sea ascendente o descendente, aunque lo más común es el empleo de un flujo en paralelo y descendente, ya que el flujo ascendente, a pesar de solucionar problemas de distribución de líquido, suele implicar movimiento del sólido soportado. Por otra parte, los flujos en contracorriente se encuentran menos estudiados y presentan como inconveniente la inundación, que limita el flujo de las fases (Iborra, Tejero and Cunill, 2013).

Por otra parte, estos reactores a escala industrial suelen trabajar de forma adiabática, a elevadas presiones y temperaturas, con dimensiones típicas caracterizadas por diámetros de entre 2 y 4 metros y alturas de entre 15 y 25 metros (Moutinho, 2015).

III. Resultados de la simulación

Finalmente se ha realizado la simulación con los parámetros recogidos en la Tabla 8, donde los caudales de entrada iniciales son los calculados a partir de una unidad de producción a escala industrial, según se ha indicado anteriormente. Por otra parte, se ha seleccionado un reactor

adiabático ya que es la forma habitual de trabajo en un reactor de tres fases (Moutinho, 2015), lo que supone trabajar en un rango de temperatura entre 298 y 501 K.

Tabla 8. Parámetros para la simulación del reactor en fase líquida

Tipo de reactor	Adiabático
Caudal de benceno (kmol/h)	152,4
Caudal de la corriente de hidrógeno (kmol/h)	514-3.426
Presión (atm)	2-100
Relación H/Bz	3/1-20/1

Tras realizar la simulación se ha observado que independientemente de las condiciones de reacción, nunca se llega a la conversión que permite obtener una corriente de ciclohexano dentro de especificaciones (menos de 500 ppm de benceno). Además, se ha observado que la velocidad de reacción viene limitada por el hidrógeno que se disuelve en la fase líquida (C_H en la ecuación cinética), haciendo que la velocidad de reacción sea baja y provocando que con las dimensiones típicas del reactor indicadas anteriormente (2 metros de diámetro y 15 metros de altura) nunca se llegue a la conversión de equilibrio. Por ello, el análisis realizado es el mostrado en la Figura 14 y los valores de los mismos se localizan en el Anexo II:

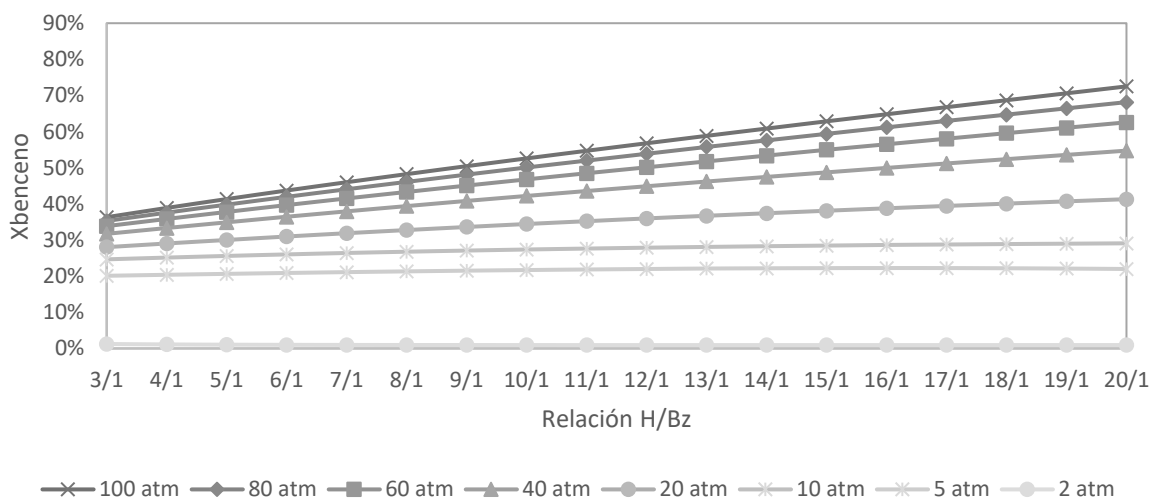


Figura 14. Conversión de benceno en función de la relación H/Bz a la entrada y la presión

Donde puede observarse que se ha incrementado la presión por encima de los valores evaluados en el análisis termodinámico. Esta decisión se fundamenta en que los valores de conversión de benceno alcanzados aumentan significativamente incrementando la presión, ya que aumenta la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida, desplazando la reacción hacia el producto. Por otra parte,

un mayor caudal de hidrógeno a la entrada del reactor también favorece la reacción aumentando la cantidad de gas disuelto en el líquido. Ambos hechos están en concordancia con la ley de Henry, que enuncia que la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas, la cual es a su vez, proporcional tanto a la presión total como a la fracción del compuesto en dicha fase gaseosa. La fórmula matemática de la ley de Henry se presenta en la ecuación 16.

$$C_i = p_i \cdot k_H \quad (16)$$

Donde, C_i es la solubilidad, p_i es la presión parcial y k_H es la constante de Henry.

Por tanto, puede concluirse que la reacción de hidrogenación de benceno a ciclohexano en fase líquida no permite obtener directamente una corriente de ciclohexano dentro de las especificaciones requeridas. No obstante, esta problemática se podría solventar con una separación posterior de ambos compuestos con el inconveniente de requerir un mayor número de equipos en el proceso, lo que supondría mayores costes de inmovilizado. Además, es un proceso que requiere elevadas presiones para poder obtener las mayores conversiones, que aunque son posibles suponen elevados costes de compresión (Konuspayev, Schaimardan and Murzin, 2009).

Otra solución posible para hacer frente a esta problemática sería la adición de una sustancia que permitiese mejorar la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida, como sería la adición de líquidos iónicos, alternativa que se estudiará en un apartado posterior del presente Trabajo Fin de Máster.

No obstante, como el reactor en fase líquida convencional (sin la adición de sustancias que mejoren la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida) no permite conseguir el producto dentro de especificaciones, se procede a analizar de forma más detallada el proceso en fase gaseosa.

5.2.2. Reactor en fase gas

1. Cinética de la reacción

La cinética empleada para la simulación del reactor en fase gas es la obtenida por Marangozis et al. (1979) empleando un catalizador de níquel soportado en sílice.

$$r = \frac{(\text{término cinético}) \cdot (\text{potencial de equilibrio})}{(\text{término de adsorción})} = \frac{(k_1) \cdot (K_B P_H P_B)}{(1 + K_B P_B)(P_H + P_B)} \quad (17)$$

Donde, k_1 es la constante cinética ($\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$) y K_B es la constante de adsorción del benceno (kPa^{-1}), cuyos valores dependen de la temperatura según las siguientes expresiones:

$$k_1 = 121,11 \cdot \exp\left(-\frac{6038,65}{T}\right) \quad (18)$$

$$K_B = 788,0 \cdot \exp\left(-\frac{3.019,32}{T}\right) \quad (19)$$

Por otra parte, las características del lecho se encuentran recogidas en la Tabla 9.

Tabla 9. Características del lecho en fase gas (modificado de Marangozis, Mantzouranis and Sophos, 1979)

Características del lecho	
Densidad del lecho (kg/m ³)	1.200
Porosidad del lecho	0,644

Donde el valor de la porosidad del lecho no es un dato aportado directamente en la fuente bibliográfica, aunque se puede obtener a partir del valor de la densidad del lecho (ρ_{lecho}) y la densidad de la partícula ($\rho_{particula} = 3.370 \text{ kg/m}^3$), para lo cual debe emplearse la ecuación 20.

$$\rho_{lecho} = \rho_{particula} \cdot (1 - \varepsilon_{lecho}) \rightarrow \varepsilon_{lecho} = 1 - \frac{\rho_{lecho}}{\rho_{particula}} \quad (20)$$

Donde, ε_{lecho} es la porosidad del lecho.

II. Tipo de reactor

En el caso estudiado se tienen dos fases: hidrógeno y benceno en fase gas y un catalizador sólido. En la industria, estas reacciones se pueden llevar a cabo de diversas formas en función de la disposición del lecho considerada: lecho fijo, fluidizado y móvil (Iborra, Tejero and Cunill, 2013).

Los reactores de lecho móvil se emplean cuando se produce una desactivación rápida del catalizador, y al no ser éste el caso considerado se descarta como opción para el diseño. En cuanto a los reactores de lecho fluidizado, se suelen emplear cuando es necesario regenerar el catalizador de forma continua y tener un control muy ajustado de la temperatura. En cuanto a la complejidad del cálculo, la simulación del flujo es más sencilla en un reactor de lecho fijo. Por tanto, se selecciona un reactor de lecho fijo por su mayor sencillez de cálculo y por no ser necesaria una regeneración continua del catalizador ni un control exhaustivo de la temperatura (Iborra, Tejero and Cunill, 2013).

III. Resultados de la simulación

Tras la introducción de todos los parámetros indicados previamente y que se recogen en la Tabla 10, se han realizado diferentes simulaciones con el objetivo de observar la influencia de la temperatura y la presión en la reacción. Al igual que en el reactor en fase líquida, se han empleado los caudales de una unidad industrial de ciclohexano.

Tabla 10. Parámetros para la simulación del reactor en fase gas

Tipo de reactor	Isotermo (373-493 K)
Caudal de benceno (kmol/h)	152,4
Caudal de la corriente de hidrógeno (kmol/h)	514
Presión (atm)	2-5
Relación H/Bz	3/1

Tras realizar las simulaciones se ha observado que, a diferencia del reactor en fase líquida, en este caso se obtiene el producto dentro de especificaciones sin necesidad de emplear elevadas presiones ni relaciones entre el hidrógeno y el benceno por encima de la relación estequiométrica. Por tanto, el análisis realizado ha consistido en evaluar el efecto de la presión y la temperatura en la masa de catalizador necesaria para alcanzar la conversión requerida. Es necesario indicar que los análisis se han realizado hasta una temperatura de 493 K dado que la cinética empleada no es válida a elevadas temperaturas (Marangozis, Mantzouranis and Sophos, 1979). Por otra parte, la mínima presión considerada en el análisis ha sido de 2 atm para asegurar que nunca se trabaje a vacío al introducir pérdida de carga en el reactor. Los resultados se encuentran recogidos en forma de tabla en el Anexo III y en la Figura 15 se muestra la representación de los mismos.

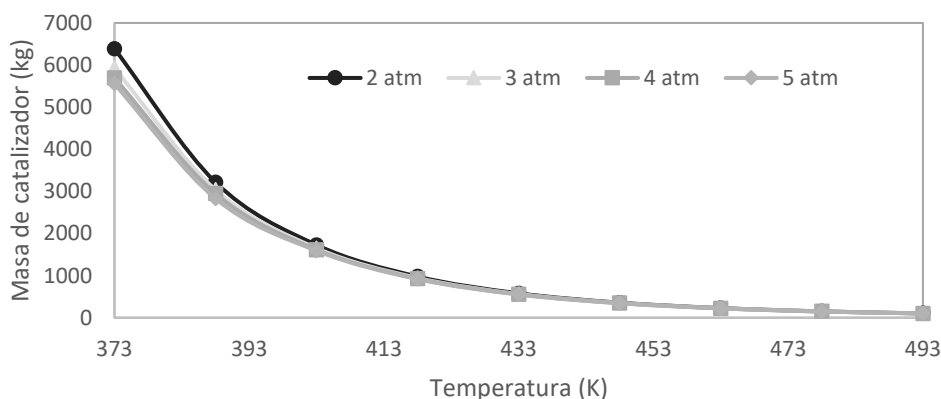


Figura 15. Masa de catalizador en función de la temperatura y presión

Como puede observarse, un incremento de la temperatura favorece la cinética de la reacción, efecto opuesto al observado en el análisis termodinámico, donde al incrementar la temperatura se observaba que la reacción no se encontraba favorecida por ser exotérmica. Por tanto, se debería alcanzar un compromiso entre cinética y termodinámica. Del mismo modo, para conocer a qué presión óptima se puede llevar a cabo la reacción, es necesario un análisis más exhaustivo, aunque ya en la Figura 15 puede deducirse que un aumento de la presión favorece la reacción debido a que el número de moles de los productos es menor que el número de moles de los reactivos. Asimismo, en dicho

análisis puede observarse que el efecto de la temperatura es mayor que el de la presión, el cual es a su vez más significativo a bajas temperaturas.

En consecuencia, para determinar la temperatura y la presión óptima, se procede a realizar un análisis de optimización.

IV. Optimización de las condiciones de operación

Tras haber obtenido los valores de masa de catalizador para cada pareja de presión y temperatura se procede al dimensionado del reactor y de los equipos auxiliares con el fin de obtener los costes fijos y variables, que a su vez permitirán la selección de las condiciones óptimas de operación.

a) Dimensionado del reactor y estimación del coste

Antes de pasar al dimensionado del reactor, se tiene que considerar que se ha seleccionado un reactor isoterma. En estos casos, para mantener la condición de temperatura constante en el interior del reactor, éste se diseña como un cambiador de carcasa y tubos, en el que el catalizador se encuentra en el interior de los tubos, mientras que el fluido refrigerante circula por la camisa exterior. También sería posible realizar una disposición en la que el catalizador se localizase en la carcasa y el fluido refrigerante circulase por el interior de los tubos, pero es menos habitual (Shin *et al.*, 2007).

Por tanto, para el diseño de un reactor multitubular se tienen como variables el diámetro de los tubos (d_{int}), su longitud (L_{tubo}) y el número de los mismos (N_{tubos}).

Longitud de los tubos

La longitud de los tubos del reactor se ha delimitado con la máxima pérdida de carga posible del reactor, que no debe exceder el 10% de la presión de entrada (López and Bódalo, 1977). La ecuación que relaciona ambas variables es la ecuación de Ergun (ecuación 21).

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{\mu \cdot v}{D_p^2 \cdot \phi_S^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + 1,75 \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{D_p \cdot \phi_S} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (21)$$

Donde, ΔP es la pérdida de carga (Pa), L es la longitud del reactor (m), v es la velocidad del fluido (m/s), D_p es el diámetro de la partícula (m), ϕ_S es el factor de esfericidad, ε es la porosidad del lecho, μ es la viscosidad del fluido (Pa·s) y ρ es la densidad de la mezcla (kg/m³).

En el caso estudiado, ΔP variará en función de la presión analizada de entrada y el D_p tomará un valor de 1,2 mm con un factor de esfericidad de 0,874 (Roininen *et al.*, 2009). Por otra parte, tanto la densidad como la viscosidad del fluido variarán en función de la temperatura y presión seleccionadas en cada caso, obteniéndose sus valores de las simulaciones realizadas en *Aspen Plus*. En cuanto a la velocidad del fluido, se calcula con la siguiente ecuación:

$$v = \frac{Q_{tubo}}{S_{tubo}} = \frac{Q_{total}}{N_{tubos} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{int}^2} \quad (22)$$

Donde, Q_{total} es el caudal volumétrico (m^3/s), N_{tubos} es el número de tubos y d_{int} es el diámetro interno de cada tubo (m).

Número de tubos

El valor del número de tubos puede obtenerse a partir de la ecuación del volumen del reactor, considerando la disposición del reactor indicada anteriormente, es decir que el catalizador se encuentra en el interior de los tubos del reactor multitubular.

$$V_{reactor} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{int}^2 \cdot L_{tubo} \cdot N_{tubos} \quad (23)$$

A su vez el volumen del reactor está relacionado con la masa de catalizador por la densidad del lecho tal y como se muestra en la ecuación 24.

$$V_{reactor} = \frac{W}{\rho_{lecho}} \quad (24)$$

Diámetro interno

Para obtener los posibles valores que puede tomar el diámetro interno de los tubos se han considerado los diámetros externos normalizados para cambiadores de calor (TEMA) y el cálculo del espesor basándose en las condiciones mecánicas a las que van a estar sometidos. El cálculo detallado de los mismos puede observarse en el Anexo IV.

Tras obtener los posibles valores de diámetro interno, es necesario delimitarlos entre un máximo y un mínimo, con el fin de asegurar una distribución uniforme del caudal y que se mantiene un régimen asemejado a un flujo pistón (Vanden *et al.*, 1996; Santamaría, 1999).

Por un lado debe cumplirse que en todo momento el cociente entre el diámetro interno y el diámetro de la partícula sea mayor o igual a 22 (Vanden *et al.*, 1996), lo que provoca que en el caso estudiado el diámetro más pequeño a considerar sea de 0,027 m. Por otra parte, debe cumplirse que el inverso del módulo de dispersión sea mayor o igual a 100 (Levenspiel, 2004), cuya expresión y secuencia de cálculo se corresponde con las Ecuaciones 25 y 26 (Santamaría, 1999).

$$\frac{D}{v \cdot L_{tubo}} = \frac{D}{v \cdot d_{int}} \cdot \frac{d_{int}}{L_{tubo}} \quad (25)$$

$$\frac{D}{v \cdot d_{int}} = \frac{3 \cdot 10^7}{Re^{0,1}} + \frac{1,35}{Re^{0,125}} \quad (26)$$

Donde, D es el coeficiente de dispersión del reactante y Re es el número de Reynolds, que tiene que ser mayor de 10.000 para que el régimen sea turbulento (Santamaría, 1999).

Resolución

Teniendo en cuenta todas las ecuaciones enumeradas anteriormente, el cálculo se reduce a la resolución de la ecuación 27, obtenida sustituyendo en la ecuación 21 las variables de las ecuaciones 22, 23 y 24. De esta forma la única incógnita es la longitud de los tubos.

$$150 \cdot \frac{Q_{total} \cdot \rho_{lecho} \cdot L_{tubo}^2 \cdot \mu \cdot (1 - \varepsilon)^2}{W \cdot D_p^2 \cdot \phi_S^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon^3} + 1,75 \cdot \frac{\rho \cdot Q_{total}^2 \cdot \rho_{lecho}^2 \cdot L_{tubo}^3 \cdot (1 - \varepsilon)}{W^2 \cdot D_p \cdot \phi_S} \cdot \frac{1}{\varepsilon^3} - \Delta P = 0 \quad (27)$$

Con este valor y el del diámetro interno se puede realizar la comprobación del módulo de dispersión. En la Tabla 11 se recogen solo las opciones viables para cada par de temperatura y presión, teniendo en cuenta que si hay varias opciones posibles para un mismo par de valores de temperatura y presión se ha seleccionado el de mayor diámetro ya que supondrá menor coste del reactor.

Tabla 11. Resultados del dimensionado del reactor

Caso	Presión (atm)	Temperatura (K)	Masa de catalizador (kg)	Área (m ²)
1	2	373	6387	463
2	2	388	3215	329
3	3	373	5924	430
4	3	388	3035	220
5	3	403	1650	169
6	4	373	5692	413
7	4	388	2945	214
8	4	403	1612	165
9	4	418	926	115
10	5	373	5554	403
11	5	388	2891	210
12	5	403	1589	115
13	5	418	916	94

Con estos datos pueden calcularse los costes fijos del reactor (equipo y catalizador), así como el los costes variables de reposición del catalizador. Los costes fijos del reactor se han calculado con el método de Guthrie. A continuación se muestran los resultados obtenidos y el cálculo detallado de los mismos se presenta en el Anexo V.

Tabla 12. Resultados del coste del reactor para cada par de P y T

Caso	Presión (atm)	Temperatura (K)	Coste reactor (k€)	Costes variables (k€/año)
1	2	373	553	48
2	2	388	357	24
3	3	373	467	44
4	3	388	308	23
5	3	403	237	12
6	4	373	460	43
7	4	388	305	22
8	4	403	236	12
9	4	418	187	7
10	5	373	456	42
11	5	388	304	22
12	5	403	207	12
13	5	418	158	7

b) Estimación del coste de las necesidades de compresión

Antes de pasar al cálculo del coste de compresión es necesario determinar el equipo de impulsión más adecuado para el bombeo del gas, que pasará de 1 atm (valor tomado como límite de batería) a la presión de operación del reactor. Dado que los caudales volumétricos en las condiciones de entrada del reactor son elevados, se decide el empleo de un compresor centrífugo. La energía requerida para comprimir el gas se puede estimar mediante el cálculo del trabajo ideal y aplicando un valor de eficiencia, que en el caso específico de un compresor centrífugo se emplea la eficiencia politrópica (Sinnot and Towler, 2012). Los cálculos detallados de dicha eficiencia así como el cálculo de los costes de compresión se recoge en el Anexo VI y en la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 13. Resultados de los costes de compresión

Caso	Presión (atm)	Temperatura (K)	Pérdida de carga (kPa)	Potencia del motor (kW)	Coste (k€)	Coste (k€/año)
1	2	373	20,26	647	1243	435
2	2	388	20,26	672	1261	451
3	3	373	30,40	1052	1506	707
4	3	388	30,40	1091	1529	733
5	3	403	30,40	1131	1552	760
6	4	373	40,53	1390	1695	934
7	4	388	40,53	1441	1722	968
8	4	403	40,53	1492	1749	1003
9	4	418	40,53	1544	1775	1037
10	5	373	50,66	1679	1843	1128
11	5	388	50,66	1740	1872	1169
12	5	403	50,66	1801	1902	1210
13	5	418	50,66	1862	1931	1251

c) Resultados de la estimación

Teniendo en cuenta los costes del reactor y de las necesidades de compresión se obtienen los costes totales fijos y variables, que se encuentran recogidos en la Tabla 14, donde solo se muestran las opciones que cumplen los criterios fluidodinámicos para cada par de temperatura y presión.

Tabla 14. Resultados de los costes fijos y variables para cada par de P y T

Caso	Presión (atm)	Temperatura (K)	Costes fijos (k€)	Costes variables (k€/año)
1	2	373	1796	483
2	2	388	1617	476
3	3	373	1973	751
4	3	388	1837	756
5	3	403	1790	772
6	4	373	2155	977
7	4	388	2027	990
8	4	403	1985	1015
9	4	418	1962	1044
10	5	373	2298	1170
11	5	388	2176	1191
12	5	403	2109	1222
13	5	418	2089	1258

Como puede observarse, se obtiene que la opción optimizada es el empleo de una presión de 2 atm y una temperatura de 388 K. Esto se debe a que a pesar de que un incremento de la presión favorece la reacción, las necesidades de compresión se ven incrementadas, resultando económicamente desfavorable el empleo de elevadas presiones.

Por tanto en este apartado se ha observado que con un reactor en fase gas puede llevarse a cabo la reacción de hidrogenación de benceno obteniendo producto dentro de especificaciones y con condiciones suaves de operación, al contrario de lo observado en el reactor en fase líquida. Por ello, a continuación se procede a analizar la influencia de la adición de líquidos iónicos en la hidrogenación catalítica de benceno y estudiar si se trata de una alternativa viable para llevar a cabo el proceso en estudio.

5.3. Influencia de la adición de líquidos iónicos en la hidrogenación catalítica de benceno a ciclohexano

Este apartado se ha realizado con el objetivo de observar la influencia de la adición de líquidos iónicos en la reacción de hidrogenación de benceno a ciclohexano, ya que se conoce que en otras reacciones de hidrogenación la adición de líquidos iónicos mejora los resultados obtenidos (Ghavre, Morrissey and Gathergood, 2011).

Para el análisis del comportamiento del reactor en fase líquida en presencia de líquidos iónicos, se ha realizado una aproximación al emplear la misma ecuación cinética que la implementada en el reactor en fase líquida convencional. Esta aproximación se justifica debido a la inexistencia de publicaciones que incluyan las cinéticas de la reacción de interés en presencia de estos disolventes, y debido a que el único objetivo de este análisis es observar si se incrementa la solubilidad del hidrógeno en la fase en la que tiene lugar la reacción (presente en la ecuación cinética como C_H) y sus consecuencias en las conversiones alcanzadas en el reactor. Por tanto, quedaría para futuros estudios el diseño del reactor con la cinética rigurosa para ver su viabilidad real frente a los procesos existentes.

5.3.1. Reactor en fase líquida con líquidos iónicos

Como se indicó en el apartado de Metodología, para poder realizar una simulación en presencia de líquidos iónicos es necesario emplear los métodos COSMO/*Aspen Plus*. En primer lugar, para observar si las ecuaciones termodinámicas reproducen correctamente el comportamiento del sistema en estudio, se han realizado dos validaciones previas: una primera en la que se comparan los resultados obtenidos en las simulaciones ya realizadas con el reactor en fase líquida en ausencia de líquido iónico (sólo benceno, hidrógeno y ciclohexano) con las del nuevo método COSMO/*Aspen Plus*, y una segunda en la que se comparan los equilibrios líquido-vapor obtenidos con valores experimentales.

1. Validación de la metodología COSMO/*Aspen Plus*: comparativa con *RK-Soave*

En primer lugar, se ha procedido a la validación de los resultados obtenidos con COSMOSAC comparándolos con los obtenidos con el modelo termodinámico *RK-Soave* en la reacción estudiada en ausencia de líquido iónico. Para ello, en la Figura 16 se representan los caudales de benceno a la salida del reactor empleando el modelo termodinámico *RK-Soave* y las tres ecuaciones del modelo termodinámico COSMOSAC. Todos los valores se han obtenido en un reactor adiabático y manteniendo una relación hidrógeno/benceno a la entrada de 3/1.

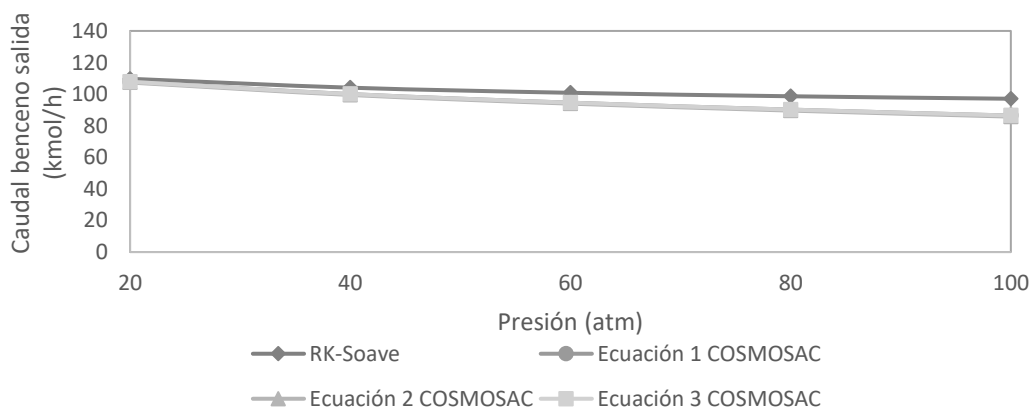


Figura 16. Caudal de benceno a la salida con el modelo termodinámico *RK-Soave* y las tres ecuaciones del modelo COSMOSAC

En la Figura 16 puede observarse que los errores de los métodos COSMO en la reacción considerada se incrementan a medida que aumenta la presión. No obstante, el error promedio es del 6%, con lo que se concluye que las ecuaciones del modelo COSMOSAC son válidas para reproducir el comportamiento del reactor analizado.

Por otra parte, comparando los resultados obtenidos entre las diferentes ecuaciones del modelo, puede deducirse que las ecuaciones 1 y 3 son las que mejor reproducen los resultados (error promedio del 6%), con lo que se descarta la ecuación 2, correspondiente a la ecuación del método COSMO-RS que ofrece un error promedio respecto a *RK-Soave* del 7%.

II. Validación de la metodología COSMO/Aspen Plus: equilibrio líquido-vapor

Como se ha indicado en el apartado anterior, en este caso se han obtenido dos equilibrios líquido-vapor con el método COSMOSAC/*Aspen Plus* y se han comparado con valores experimentales.

Por ello, en primer lugar se ha obtenido el equilibrio líquido-vapor del benceno y el hidrógeno a una temperatura constante y se ha comparado con valores recogidos en la base de datos del NIST (2017) a esa temperatura. En la Figura 17 se puede ver la representación de los mismos, donde los puntos se corresponden con los datos obtenidos con el método COSMO/*Aspen Plus* y las líneas continuas con los datos experimentales.

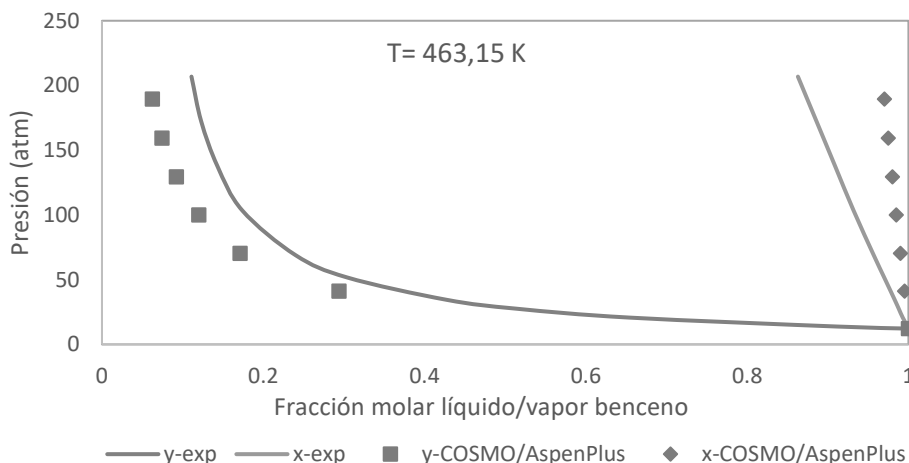


Figura 17. Diagrama Pxy a 463,15 K

Como puede observarse en el anterior diagrama se obtiene una tendencia aproximada a los valores experimentales, obteniendo un error promedio del 6%, con lo que se considera que el método COSMO/*Aspen Plus* reproduce correctamente el equilibrio entre el benceno y el hidrógeno.

A continuación se ha procedido a hacer el mismo análisis pero esta vez entre el hidrógeno y los líquidos iónicos *bmim-PF₆* y *bmim-NTf₂*. Los valores del método se han comparado con la base de datos ILThermo del NIST (2017). Los resultados se encuentran recogidos en el Anexo VII en forma de tabla,

donde puede verse que el error promedio entre los valores experimentales y el método considerado es del 18%, con lo que se considera que reproducen de manera aceptable el comportamiento del líquido iónico en el sistema.

III. Resultados de las simulaciones con líquido iónico

Finalmente se ha procedido a la adición del líquido iónico en el reactor en estudio. Para los análisis se han seleccionado dos líquidos iónicos diferentes: bmim-NTf_2 y bmim-PF_6 , ya que en un estudio previo se demostró su viabilidad en la reacción de hidrogenación de benceno (Palomo, 2017).

Como se indicó anteriormente, el objetivo de la adición de un líquido iónico al sistema de estudio es mejorar la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida. Para ello, se ha realizado la simulación del reactor en fase líquida incluyendo una corriente de líquido iónico. Posteriormente se ha observado la fracción molar de hidrógeno en la fase líquida a la entrada del reactor, graficada en la Figura 18 en función la fracción de líquido iónico a la entrada del reactor y para los dos compuestos considerados.

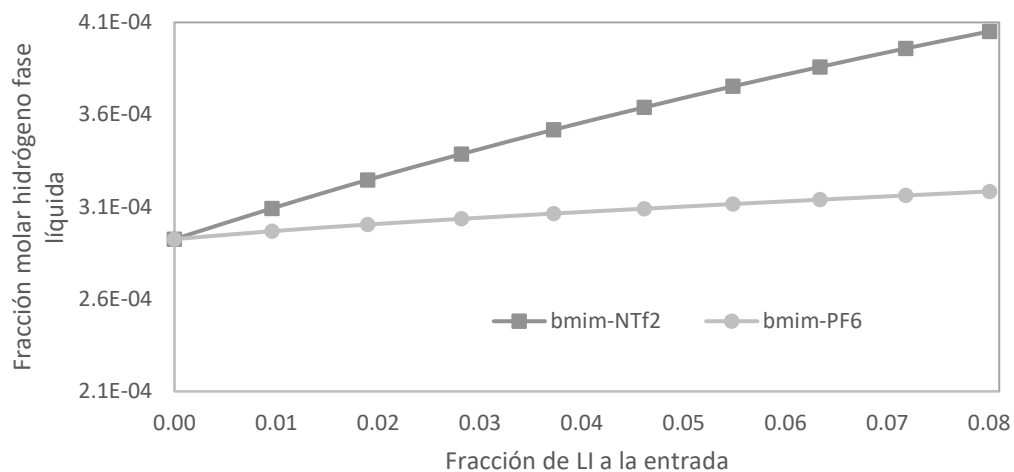


Figura 18. Fracción molar de hidrógeno en la fase líquida en función de la fracción de LI a la entrada

Como puede observarse en la Figura 18, la adición de líquido iónico en el reactor incrementa significativamente la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida, la cual aumenta a medida que se incrementa la fracción de líquido iónico a la entrada. Comparando los dos compuestos en estudio, se observa que la solubilidad del hidrógeno en el líquido iónico bmim-PF_6 es menor que en el bmim-NTf_2 , lo que indica que se obtendrán mayores conversiones de benceno con la adición de este último.

En vista de los resultados obtenidos, se procede a la representación de la composición de la fase líquida en hidrógeno cuando se adiciona bmim-NTf_2 y la conversión de benceno alcanzada en el reactor.

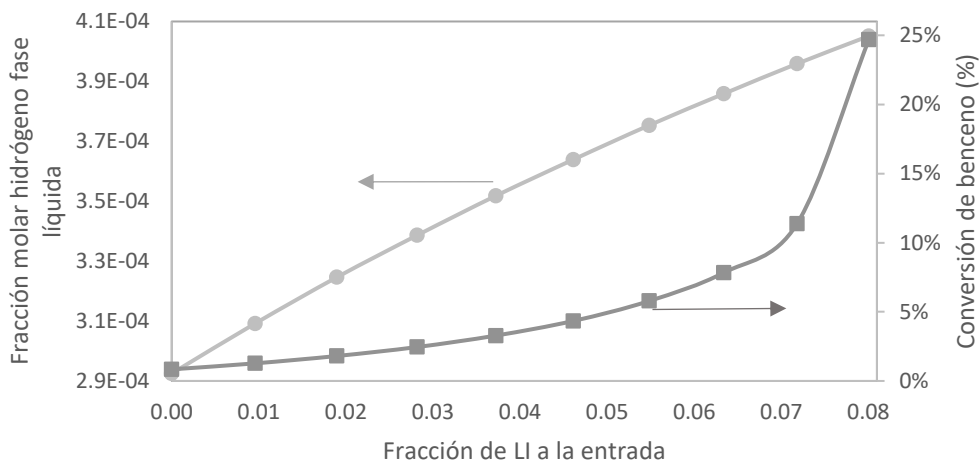


Figura 19. Fracción molar de hidrógeno en la fase líquida y conversión de benceno

Como puede observarse en la Figura 19, a medida que se incrementa la fracción de líquido iónico a la entrada del reactor aumenta la fracción de hidrógeno en la fase líquida, lo que provoca que la conversión de benceno se incremente. A continuación, se procede a analizar el efecto de las condiciones de operación del reactor (presión y relación benceno-hidrógeno), en el valor de conversión de benceno.

Variación de las condiciones de operación

Para realizar el primer análisis se ha variado la relación entre el hidrógeno y el benceno (1,5 - 6) y se ha fijado una presión de 2 atm y un caudal de líquido iónico de 58 kmol/h (fracción molar a la entrada de 0,08), y se ha observado tanto la conversión como la fracción de hidrógeno disuelto en la fase líquida cuando se adiciona el líquido iónico bmim-NTf₂ al sistema:

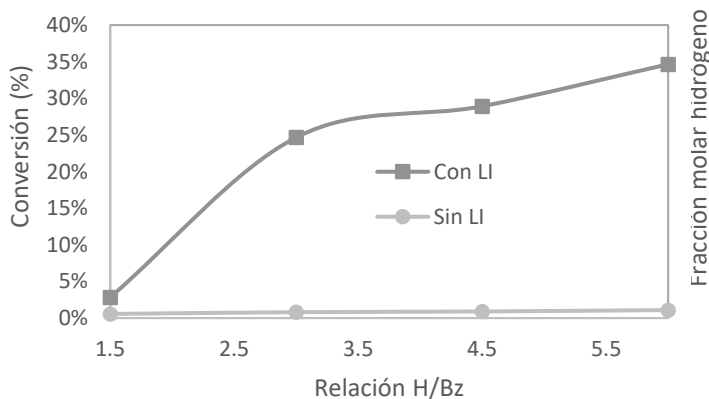


Figura 20. Conversión en función de la relación H/ Bz y la presencia de una fracción molar de LI a la entrada de 0,08

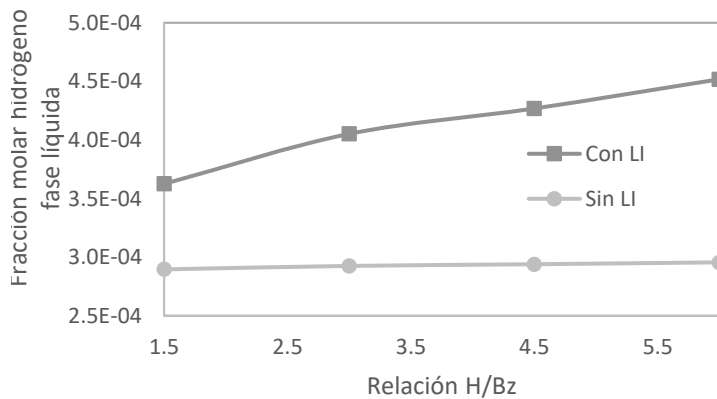


Figura 21. Fracción molar de hidrógeno en función de la relación H/Bz y la presencia de una fracción molar de LI a la entrada de 0,08

Como puede observarse, la adición del líquido iónico mejora los resultados obtenidos en el reactor de hidrogenación en fase líquida sin líquido iónico, ya que para unas mismas condiciones de operación

se incrementa el valor de la conversión de benceno, el cual depende directamente de la fracción molar de hidrógeno que se disuelve en la fase líquida. Además, puede verse que el efecto positivo de aumentar la relación entre el hidrógeno y el benceno observado en el reactor en fase líquida, se potencia en el caso de incluir una corriente de líquido iónico en el sistema en estudio, ya que la mejora en los valores alcanzados de conversión se incrementa significativamente.

A continuación, se ha procedido a analizar la influencia de la presión en el sistema. Para ello se ha realizado un análisis manteniendo una relación hidrógeno/benceno de 3/1 y un caudal de líquido iónico de 58 kmol/h (fracción molar a la entrada de 0,08) y se ha variado la presión (2, 5 y 10 atm) observando la conversión de benceno alcanzada y la fracción de hidrógeno disuelto en la fase líquida.

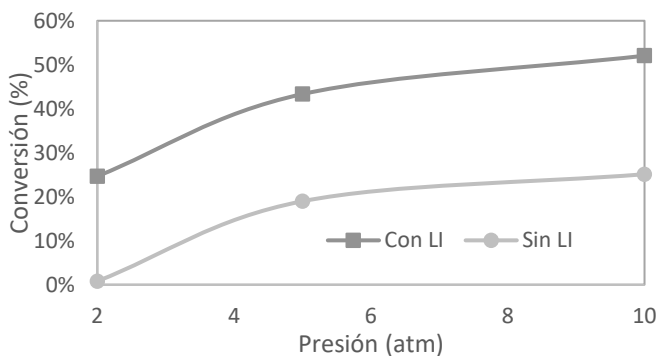


Figura 22. Conversión en función de la presión y la presencia de una fracción molar de LI a la entrada de 0,08

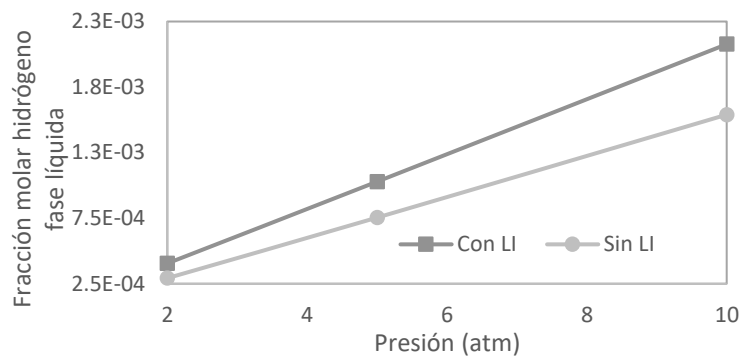


Figura 23. Fracción molar de hidrógeno en función de la presión y la presencia de una fracción molar de LI a la entrada de 0,08

Como puede observarse, un incremento de la presión favorece el proceso tanto en ausencia como en presencia de líquido iónico. No obstante, el efecto de incrementar esa variable en el sistema es más importante en el caso en el que se ha adicionado líquido iónico, ya que el incremento en el valor de la fracción molar de hidrógeno en la fase líquida es mayor.

5.3.2. Comparativa entre el reactor en fase líquida, el reactor en fase gas y el reactor en fase líquida en presencia de líquidos iónicos

A continuación, se procede a realizar una comparativa entre las tres opciones estudiadas hasta ahora: reactor en fase líquida, reactor en fase gas y reactor en fase líquida en presencia de líquido iónico. Como se ha podido observar, el reactor en fase líquida convencional no alcanza una conversión adecuada al estar limitado por la concentración de hidrógeno que se disuelve en la fase líquida, reduciendo de forma significativa la velocidad de reacción y no llegando a la conversión de equilibrio. En cuanto al reactor en fase gas, la velocidad de reacción es muy alta, pudiendo llegar a la conversión deseada con condiciones suaves de operación, no existiendo por tanto un control cinético de la reacción. Finalmente se ha visto que el reactor en fase líquida con líquido iónico mejora de forma significativa los resultados del reactor en fase líquida convencional al mejorar la solubilidad del

hidrógeno en la fase líquida, lo que se manifiesta en un incremento de la velocidad de reacción y una mayor conversión.

Si se realiza una comparativa entre los tres casos para unas mismas condiciones de operación (2 atm y la relación estequiométrica entre el hidrógeno y el benceno) puede observarse que el reactor en fase líquida convencional no es competitivo frente al reactor en fase gas, sin embargo, presenta una gran mejora cuando se añade líquido iónico al sistema.

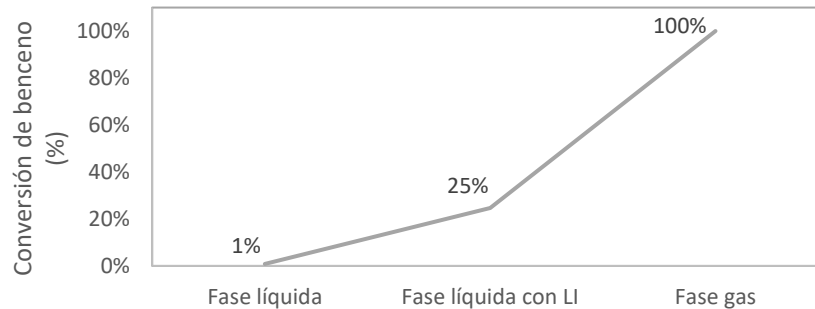


Figura 24. Comparativa de la conversión alcanzada para unas condiciones dadas

A la vista de los resultados comparativos extraídos de las tres configuraciones estudiadas, parece evidente que una tecnología en fase gas en la cual el líquido iónico se pudiera incorporar al catalizador mejoraría notablemente el proceso. De esta forma, se pueden plantear para estudios futuros, los líquidos iónicos soportados (SILPs) o líquidos iónicos encapsulados (ENIL) como catalizador junto a una fase activa para su uso en una tecnología en fase gas (Lemus *et al.*, 2011).

No obstante, los resultados mostrados en el presente Trabajo Fin de Máster demuestran la existencia de una nueva alternativa para llevar a cabo este proceso, quedando como base para trabajos posteriores un estudio económico del reactor en fase líquida con líquido iónico con el fin de compararlo con el análisis del reactor en fase gas, pero que escapa a los límites de este trabajo por no tener disponible una cinética que tenga en cuenta la presencia del líquido iónico.

5.3.3. Reactor en fase gas con líquidos iónicos

El método de análisis del reactor en fase líquida no se puede extrapolar al reactor en fase gas ya que no se estarían considerando los procesos que tienen lugar en el interior del reactor al no tener incluido el papel del líquido iónico en la expresión cinética (dependiente únicamente de las presiones parciales de los compuestos). A pesar de esto se han analizado los resultados que cabría esperar en un reactor de estas características, basándose en los valores de las constantes de adsorción en el catalizador.

Como se ha comentado anteriormente, en este caso se introduciría el líquido iónico soportado en el catalizador heterogéneo, permitiendo combinar las ventajas del líquido iónico (nula volatilidad y elevada capacidad disolvente) con las de los soportes heterogéneos (Lemus *et al.*, 2011). De esta forma, el gas pasaría a estar en contacto con el líquido iónico en lugar de con el catalizador sólido, de tal manera que si se cumple que la constante de Henry del benceno en el líquido iónico es mayor que la constante de adsorción del benceno directamente en el catalizador sólido, se estaría incluyendo una mejora en el proceso.

Para ello, se ha calculado el valor de la constante de adsorción del benceno (K_B) a la temperatura óptima de trabajo del reactor en fase gas (388 K) empleando la ecuación 19 y se ha obtenido el valor de la constante de Henry (k_H) del benceno en el líquido iónico bmim-NTf₂, obteniendo los siguientes resultados:

$$K_B = 0,329 \text{ kPa}^{-1}$$

$$k_H = 0,434 \text{ kPa}^{-1}$$

De donde se extrae que se podrían observar mejores resultados del reactor en fase gas al incluir un líquido iónico soportado en el catalizador sólido, ya que mejoraría la sorción de benceno en la superficie en la que tiene lugar la reacción.

Finalmente, es necesario indicar que algunos autores han demostrado el aumento de selectividad hacia ciclohexeno (el producto intermedio de la reacción comentado en la introducción) ya que favorece su desorción y evita su posterior hidrogenación a ciclohexano (Spod, Lucas and Claus, 2015). No obstante, actualmente no existen estudios de la cinética de esta reacción en presencia de líquidos iónicos soportados, con lo que constituiría una base interesante para trabajos posteriores.

6. Conclusiones

El objetivo principal planteado en el presente Trabajo Fin de Máster era determinar las mejores alternativas para llevar a cabo la reacción catalítica de hidrogenación de benceno a ciclohexano, para lo cual se ha llevado a cabo un análisis termodinámico y posteriormente un análisis de la reacción catalítica incluyendo la cinética de la reacción en fase gas y en fase líquida mediante simulación de procesos. Finalmente, se ha analizado la viabilidad de incluir una corriente de líquido iónico en el reactor para observar las mejoras alcanzadas.

Considerando los resultados obtenidos en dichos estudios, puede concluirse, en primer lugar, que la hidrogenación catalítica de benceno en fase gas es la alternativa que mejores resultados ofrece para llevar a cabo dicha transformación, aunque un reactor en fase líquida en presencia de líquidos iónicos también puede constituir una alternativa viable para llevar a cabo el proceso. Asimismo se han obtenido otras conclusiones importantes que se detallan en los próximos párrafos.

Desde un punto de vista termodinámico se ha concluido que se trata de una reacción exotérmica y que por tanto un aumento de la temperatura disminuye la conversión alcanzada en el reactor. Por otra parte, un incremento de la presión favorece la termodinámica debido al principio de *Le Châtelier*.

Por otra parte, se puede concluir que el reactor en fase líquida convencional no es la mejor alternativa debido a que el proceso se encuentra controlado por la cantidad de hidrógeno disuelta en la fase líquida, responsable de reaccionar con el benceno, hecho que provoca que la velocidad de reacción sea baja y por tanto que la conversión alcanzada no sea la del equilibrio.

No obstante, esta dificultad encontrada en el reactor en fase líquida se puede solventar al incluir una corriente de líquido iónico, ya que mejora la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida, mejorando la velocidad de reacción y consiguiendo una mayor conversión para las mismas dimensiones de reactor. A pesar de los buenos resultados observados, este análisis es aproximado, al no haber empleado una ecuación cinética que tenga en cuenta el papel del líquido iónico más allá de la mejora en la solubilidad del hidrógeno. Por ello, estudios posteriores en este campo deberán ir encaminados a la obtención de la ecuación cinética que reproduzca correctamente los resultados obtenidos a partir de la experimentación oportuna. Por otra parte, también se propone para futuros estudios el empleo de un reactor en fase gas utilizando líquidos iónicos soportados en sólidos porosos, dada la favorable constante de Henry del benceno en el líquido iónico observada en el presente trabajo.

7. Bibliografía

Agudelo, Y. and Barrera Zapata, R. (2015) 'Use of Advanced Simulation Software Aspen Plus As Teaching Tool in Chemical Reaction Engineering', *Revista Educación en Ingeniería*, 10, pp. 57–68.

'Aspen Plus' (2017). Software aspentech.

Bacha, J. *et al.* (2007) 'Diesel Fuels Technical Review', *Chevron Global Marketing*, pp. 1–116. doi: 10.1063/1.3575169.

Boudjahem, A. G., Bouderbala, W. and Bettahar, M. (2011) 'Benzene hydrogenation over Ni-Cu/SiO₂ catalysts prepared by aqueous hydrazine reduction', *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 92(3), pp. 500–506. doi: 10.1016/j.fuproc.2010.11.003.

Carrero-Mantilla, J. and Llano-Restrepo, M. (2004) 'Vapor-phase chemical equilibrium for the hydrogenation of benzene to cyclohexane from reaction-ensemble molecular simulation', *Fluid Phase Equilibria*, 219(2), pp. 181–193. doi: 10.1016/j.fluid.2004.02.009.

Chang, R. and College, W. (2002) *Química*. 7th edn. McGraw-Hill.

Cooper, B. H. and Donnis, B. B. L. (1996) 'Aromatic saturation of distillates: An overview', *Applied Catalysis A: General*, 137(2), pp. 203–223. doi: 10.1016/0926-860X(95)00258-8.

EPA (1998) 'Locating and estimating air emissions from sources of benzene', *Office of Air Quality Planning and Standards*.

Ferro, V. (2017) 'Integración del Diseño Molecular y la Simulación de Procesos en el Desarrollo de Nuevos Procesos y Productos Industriales'. Madrid.

Foppa, L. and Dupont, J. (2015) 'Benzene partial hydrogenation: advances and perspectives', *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 44(7), pp. 1886–1897. doi: 10.1039/C4CS00324A.

Ghavre, M., Morrissey, S. and Gathergood, N. (2011) *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, *InTech*. doi: 10.5772/67458.

Iborra, M., Tejero, J. and Cunill, F. (2013) *Reactores multifásicos, apuntes*, *Universitat de Barcelona*. Available at: diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/33262/1/APUNTES_RM.pdf (Accessed: 20 August 2017).

ICIS (2017) 'Chemical Profile: cyclohexane'.

IHS Markit (2017) *Chemical Economics Handbook. Benzene*. Available at: <https://www.ihsmarkit.com/products/benzene-chemical-economics-handbook.html> (Accessed: 26 August 2017).

2017).

Innovest (2007) 'Overview of the Chemicals Industry', *Innovest Strategic Value Advisors, Inc., a New York-based investment research firm with*, (March).

Jiménez, A. (2003) *Diseño de procesos en ingeniería química*. Editorial Reverté.

Kamal, I. M. (2016) *ASPEN PLUS: Chemical Engineering Applications*. John Wiley & Sons.

Kazantsev, R. V *et al.* (2003) 'Kinetics of Benzene and Toluene Hydrogenation on a Pt / TiO₂ Catalyst', 44(4), pp. 580–586.

Klamt, A. (1995) 'Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena', *The Journal of Physical Chemistry*, 99(7), pp. 2224–2235.

Konuspayev, S. R., Schaimardan, M. and Murzin, D. Y. (2009) 'Kinetics of liquid-phase benzene hydrogenation on Rh/C', *Research on Chemical Intermediates*, 35(1), pp. 1–11. doi: 10.1007/s11164-008-0005-5.

Lemus, J. *et al.* (2011) 'Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports', *Adsorption*, 17, pp. 561–571. doi: <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9327-5>.

Levenspiel, O. (2004) *Ingeniería de las reacciones químicas*.

Lin, S.-T. and Sandler, S. I. (2002) 'A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(5), pp. 899–913. doi: 10.1021/ie001047w.

López, A. and Bódalo, A. (1977) 'Simulación de un reactor-cambiador. Parte I', *Anales de la Universidad de Murcia (Ciencias)*, XXXV(1), pp. 205–218. Available at: revistas.um.es/analesumciencias/article/viewFile/102421/97461.

Marangozis, J. K., Mantzouranis, B. G. and Sophos, A. N. (1979) 'Intrinsic kinetics of hydrogenation of benzene on nickel catalysts supported on kieselguhr', *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 18(1), pp. 61–63.

Markit, I. (2015) *Chemical Economics Handbook: Cyclohexane*. Available at: <https://www.ihs.com/products/cyclohexane-chemical-economics-handbook.html> (Accessed: 26 August 2017).

MINETAD (2016) *Precio neto de la electricidad para uso doméstico y uso industrial Euros/kWh*. Available at: http://www.minetad.gob.es/es-ES/IndicadoresyEstadisticas/DatosEstadisticos/IV.Energía y emisiones/IV_12.pdf (Accessed: 22 August 2017).

Moutinho, J. D. O. (2015) 'Aspen Plus[®] Study to Enhance Benzene Production by Hydrogen Purification at Dow's Aromatic Plants in The Netherlands'.

Nexant (2016) 'Quarterly Business Analysis'.

NIST (2017) *Libro de la Web de Química del NIST, U.S. Department of Commerce*. Available at: <http://webbook.nist.gov/> (Accessed: 5 June 2017).

Page, L. (1987) *Applied heterogeneous catalysis*. Paris: Institut Français du Pétrole.

Palomo, I. (2017) *Diseño de líquidos iónicos soportados para la reacción de hidrogenación de benceno*. Universidad Autónoma de Madrid.

Roininen, J. *et al.* (2009) 'Modeling and simulation of an industrial trickle-bed reactor for benzene hydrogenation: Model validation against plant data', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(4), pp. 1866–1872. doi: 10.1021/ie801411n.

Romero S., A. (2008) 'Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente: Un Nuevo Medio para las Reacciones Químicas', *Revista Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 102(1), pp. 79–90.

Ronchin, L. and Toniolo, L. (2001) 'Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a Ru catalyst suspended in an aqueous solution in a mechanically agitated tetraphase reactor: A study of the influence of the catalyst preparation on the hydrogenation kinetics of benzene and of cycl', *Applied Catalysis A: General*, 208(1–2), pp. 77–89. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00690-6.

Rossi, L. M. and Machado, G. (2009) 'Ruthenium nanoparticles prepared from ruthenium dioxide precursor: Highly active catalyst for hydrogenation of arenes under mild conditions', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 298(1–2), pp. 69–73. doi: 10.1016/j.molcata.2008.10.007.

Santamaría, J. (1999) *Ingeniería de reactores*. Madrid: Síntesis.

Seidel, A. (2004) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5th edn. Wiley-Interscience.

Seider, W., Seader, J. D. and Lewin, D. (2008) *Product and Process Design Principles*. 3rd edn. Wiley Global Education.

Sharma, S. D., Gadgil, K. and Sarkar, M. K. (1993) 'Estimation of kinetic parameters of benzene

hydrogenation in a trickle bed reactor', *Chemical Engineering & Technology*, 16(5), pp. 347–359. doi: 10.1002/ceat.270160512.

Shin, S. B. *et al.* (2007) 'Optimize terephthaldehyde', *Hydrocarbon Processing*, (April).

Silveira, E. T. *et al.* (2004) 'The partial hydrogenation of benzene to cyclohexene by nanoscale ruthenium catalysts in imidazolium ionic liquids', *Chemistry - A European Journal*, 10(15), pp. 3734–3740. doi: 10.1002/chem.200305765.

Singh, U. K. and Vannice, M. A. (1999) 'Kinetic and thermodynamic analysis of liquid-phase benzene hydrogenation', *AIChE Journal*, 45(5), pp. 1059–1071. doi: 10.1002/aic.690450514.

Sinnot, R. and Towler, G. (2012) *Diseño en Ingeniería Química*. 5th edn. Barcelona: Editorial Reverté.

Spod, H., Lucas, M. and Claus, P. (2015) 'Continuously Conducted Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene in a Four-Phase System', *Chemical Engineering & Technology*, 38(8), pp. 1340–1342. doi: 10.1002/ceat.201500224.

Tinoco Rivas, M. (2010) 'Diseño de una planta de producción de formaldehído parte 2: diseño del proceso de obtención de formaldehído a partir de metanol'. Available at: <http://rodin.uca.es:80/xmlui/handle/10498/9774>.

Toppinen, S. *et al.* (1996) 'Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene and Some Monosubstituted Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(6), pp. 1824–1833. doi: 10.1021/ie9504314.

Weissermel, K. and Arpe, H.-J. (1997) *Química Orgánica Industrial*. 3rd edn. Editorial Reverté.

WoodMackenzie (2015) *Disconnects in the global benzene market*. Available at: <https://www.woodmac.com/analysis/global-benzene-market> (Accessed: 26 August 2017).

8. Anexos

Anexo I. Resultados del análisis termodinámico

Tabla A 1. Resultados de la constante de equilibrio

		Cálculos			Aspen	Cálculos	Aspen	
		T(K)	ΔH_r (kJ/mol)	ΔS_r (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)	K_{eq}	$\ln(K_{eq})$	$\ln(K_{eq})$
Fase líquida	298	-205,4	-361,1	-97,7	$1,33 \cdot 10^{17}$	$1,36 \cdot 10^{17}$	39,43	39,45
	313	-206,4	-364,2	-92,4	$2,61 \cdot 10^{15}$	$2,50 \cdot 10^{15}$	35,50	35,45
	328	-207,4	-367,3	-87,0	$7,06 \cdot 10^{13}$	$6,51 \cdot 10^{13}$	31,89	31,81
	343	-208,6	-370,4	-81,5	$2,62 \cdot 10^{12}$	$2,30 \cdot 10^{12}$	28,59	28,46
	353	-209,5	-372,6	-77,9	$3,41 \cdot 10^{11}$	$2,88 \cdot 10^{11}$	26,55	26,39
Fase gas	373	-209,9	-373,3	-70,6	$7,71 \cdot 10^9$	$6,22 \cdot 10^9$	22,63	22,55
	388	-210,5	-374,6	-65,2	$5,92 \cdot 10^8$	$4,48 \cdot 10^8$	20,01	19,92
	403	-211,1	-375,6	-59,7	$5,49 \cdot 10^7$	$3,89 \cdot 10^7$	17,56	17,48
	418	-211,6	-376,5	-54,3	$6,05 \cdot 10^6$	$4,00 \cdot 10^6$	15,29	15,20
	433	-212,1	-377,1	-48,8	$7,76 \cdot 10^5$	$4,77 \cdot 10^5$	13,17	13,08
	448	-212,6	-377,7	-43,4	$1,14 \cdot 10^5$	$6,52 \cdot 10^4$	11,18	11,08
	463	-213,0	-378,1	-37,9	$1,90 \cdot 10^4$	$1,01 \cdot 10^4$	9,32	9,22
	478	-213,4	-378,4	-32,5	$3,55 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^3$	7,57	7,46
	493	-213,7	-378,6	-27,0	$7,33 \cdot 10^2$	$3,32 \cdot 10^2$	5,92	5,81
	508	-214,0	-378,7	-21,6	$1,66 \cdot 10^2$	$6,98 \cdot 10^1$	4,37	4,25
	523	-214,2	-378,7	-16,2	$4,10 \cdot 10^1$	$1,60 \cdot 10^1$	2,90	2,77
	538	-214,4	-378,7	-10,7	1,10	3,95	1,51	1,37
	553	-214,6	-378,5	-5,3	3,14	1,05	0,20	0,05
	563	-214,7	-378,4	-1,6	1,42	$4,51 \cdot 10^{-1}$	-0,64	-0,80
	578	-214,8	-378,2	3,8	$4,52 \cdot 10^{-1}$	$1,34 \cdot 10^{-1}$	-1,85	-2,01
593	-214,8	-377,9	9,3	$1,53 \cdot 10^{-1}$	$4,21 \cdot 10^{-2}$	-2,99	-3,17	

Tabla A 2. Conversión de equilibrio en función de la alimentación

		H/Bz = 1,5/1			H/Bz = 3/1			H/Bz = 4,5/1			
		T (K)	1 atm	5 atm	10 atm	1 atm	5 atm	10 atm	1 atm	5 atm	10 atm
Fase líquida	298	50%	50%	50%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	313	50%	50%	50%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	328	50%	50%	50%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	343	50%	50%	50%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	353	50%	50%	50%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Fase gas	373	50%	50%	50%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	388	50%	50%	50%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	403	50%	50%	50%	99%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	418	50%	50%	50%	99%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	433	50%	50%	50%	98%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	448	49%	50%	50%	97%	99%	100%	100%	100%	100%	100%

463	48%	50%	50%	95%	99%	99%	100%	100%	100%
478	47%	49%	50%	92%	98%	99%	100%	100%	100%
493	45%	49%	50%	87%	97%	98%	99%	100%	100%
508	41%	48%	49%	80%	95%	97%	94%	100%	100%
523	34%	47%	49%	67%	93%	96%	83%	100%	100%
538	25%	46%	48%	48%	89%	94%	61%	99%	100%
553	13%	43%	47%	26%	84%	92%	33%	97%	100%
563	7%	40%	46%	14%	78%	89%	19%	94%	99%
578	3%	35%	43%	5%	68%	84%	7%	83%	97%
593	1%	27%	40%	2%	52%	77%	2%	66%	92%

Anexo II. Resultados de la simulación del reactor en fase líquida

Tabla A 3. Resultados de la simulación del reactor en fase líquida en función de la P y la relación H/Bz

H/Bz	X benceno (%)					
	P = 5 atm	P = 20 atm	P = 40 atm	P = 60 atm	P = 80 atm	P = 100 atm
3/1	20,1%	28,0%	31,7%	33,8%	35,3%	36,3%
4/1	20,4%	29,0%	33,3%	35,8%	37,6%	38,9%
5/1	20,6%	30,0%	34,9%	37,8%	39,8%	41,3%
6/1	20,9%	31,0%	36,4%	39,7%	42,0%	43,7%
7/1	21,1%	31,9%	37,9%	41,5%	44,0%	46,0%
8/1	21,3%	32,8%	39,4%	43,3%	46,1%	48,2%
9/1	21,5%	33,6%	40,8%	45,1%	48,1%	50,4%
10/1	21,7%	34,4%	42,2%	46,8%	50,1%	52,6%
11/1	21,9%	35,2%	43,6%	48,5%	52,0%	54,7%
12/1	22,0%	36,0%	44,9%	50,1%	53,9%	56,8%
13/1	22,1%	36,7%	46,2%	51,8%	55,8%	58,8%
14/1	22,2%	37,4%	47,5%	53,4%	57,6%	60,8%
15/1	22,2%	38,1%	48,7%	55,0%	59,4%	62,8%
16/1	22,3%	38,8%	50,0%	56,5%	61,2%	64,8%
17/1	22,2%	39,4%	51,2%	58,0%	63,0%	66,8%
18/1	22,2%	40,1%	52,4%	59,6%	64,7%	68,7%
19/1	22,1%	40,7%	53,6%	61,1%	66,4%	70,6%
20/1	22,0%	41,3%	54,7%	62,6%	68,2%	72,5%

Anexo III. Resultados de la simulación del reactor en fase gas

Tabla A 4. Resultados de la simulación del reactor en fase gas en función de la T y P

T(K)	W (kg)			
	P = 2 atm	P = 3 atm	P = 4 atm	P = 5 atm
373	6387	5924	5692	5554
388	3215	3035	2945	2828
433	578	563	554	550
448	356	348	345	342
463	227	223	221	220
478	149	147	146	145
493	101	100	99	99

Anexo IV. Cálculo del diámetro interno

Para obtener los posibles valores del diámetro interno se hace necesario el cálculo del espesor de los tubos, que se obtiene con la ecuación A1.

$$e = \left(\frac{P_D \cdot D_0}{2 \cdot (S \cdot E + P_D \cdot Y)} + C \right) \cdot \left(\frac{1}{1 - \frac{M}{100}} \right) \quad (A1)$$

Donde, P_D es la presión de diseño en psi y debe tomar un valor de un 10% superior a la presión de operación, con lo que en el caso presentado variará entre 32,3 y 80,8 psi. S es la tensión máxima admisible que depende del material y de la temperatura, tomando un valor en todos los casos de 20.000 psi (Tinoco Rivas, 2010). Por otra parte, E es la eficiencia de soldadura, la cual sigue el código ASME y toma el valor de 1 (Gonzalo and Reyes, 2008). Por último el factor Y depende del material y de la temperatura de trabajo, tomando un valor de 0,4, el factor de corrosión C toma un valor de 0,1905 cm y el margen de tolerancia a la fabricación tiene un valor de 12,5% (Tinoco Rivas, 2010).

Como puede observarse en la ecuación A1 el único parámetro que queda por conocer es el diámetro externo, que tomará valores normalizados, con lo que para cada valor posible del diámetro externo (norma TEMA), se obtendrá el valor del espesor, que se normalizará al valor inmediatamente superior. Los resultados para todos los casos se muestran en la Tabla A 5.

Tabla A 5. Valores de diámetro interno normalizados

D_0 (in)	D_0 (m)	$e_{norm.}$ (in)	d_{int} (in)	d_{int} (m)
0,25	$6,35 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
0,375	$9,53 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
0,5	$1,27 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
0,625	$1,59 \cdot 10^{-2}$	0,095	0,435	$1,10 \cdot 10^{-2}$
0,75	$1,91 \cdot 10^{-2}$	0,095	0,56	$1,42 \cdot 10^{-2}$
0,875	$2,22 \cdot 10^{-2}$	0,095	0,685	$1,74 \cdot 10^{-2}$
1	$2,54 \cdot 10^{-2}$	0,095	0,81	$2,06 \cdot 10^{-2}$
1,25	$3,18 \cdot 10^{-2}$	0,095	1,06	$2,69 \cdot 10^{-2}$
1,5	$3,81 \cdot 10^{-2}$	0,109	1,282	$3,26 \cdot 10^{-2}$
2	$5,08 \cdot 10^{-2}$	0,095	1,81	$4,60 \cdot 10^{-2}$

Como puede observarse, hay determinados valores que no son posibles debido a que no existen tubos con los espesores calculados.

Anexo V. Estimación económica del reactor

El coste del reactor se ha calculado como un intercambiador de carcasa y tubos siguiendo el método de Guthrie, el cual permite la estimación del coste del módulo de los equipos de proceso teniendo en cuenta su construcción, material y mano de obra (Jiménez, 2003). Para ello se definen tres costes, siendo el primero el coste base definido para una geometría base, presión moderada y con referencia al año 1968, que se obtiene a partir del área empleando la Figura A 1.

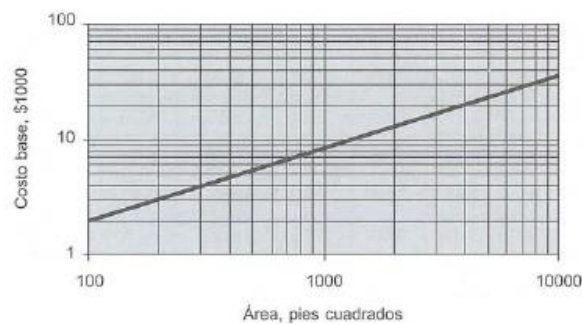


Figura A 1. Obtención del coste base a partir del área (tomado de Jiménez, 2003)

El segundo coste ajusta la geometría y material de construcción al equipo real (C_{fob}) y se calcula con la ecuación A2.

$$C_{fob} = C_{base} \cdot (Fd + Fp) \cdot Fm \tag{A2}$$

Donde Fd , Fp y Fm tomarán el valor de 1, 0 y 1 respectivamente debido al tipo de equipo, presión de diseño y material de construcción (Jiménez, 2003).

El tercer coste ajusta el tipo de equipo (C_{md}) y se obtiene con la ecuación A3.

$$C_{md} = 3,39 \cdot C_{base} \quad (A3)$$

Finalmente, con todos estos costes se calcula el coste de la unidad deseada en base al año 1968, con lo que es necesario el índice de costos para poder obtener el valor para el año actual (se van a tomar datos del año 2015).

$$C_{1968} = C_{md} + (C_{fob} - C_{base}) \quad (A4)$$

$$rC_{2015} = C_{1968} \cdot \frac{\text{Índice}_{2015}}{\text{Índice}_{1968}} \quad (A5)$$

Los resultados de todos estos cálculos están en dólares, con lo que es necesario aplicar el cambio de divisa para obtenerlos en euros. Para ello, el cambio aplicado es con fecha 21 de Agosto de 2017 (0,85 €/\\$).

Asimismo es necesario incluir en los costes fijos del reactor el coste del catalizador, para el cual se tomará un valor de 30 €/kg (Fuente: Empresa del sector) y en los costes variables hay que tomar los costes de reposición del catalizador, suponiendo una vida útil de cuatro años.

Anexo VI. Cálculo de los costes de compresión

En primer lugar la eficiencia se obtiene a partir del caudal volumétrico en condiciones de aspiración mediante la Figura A 2.

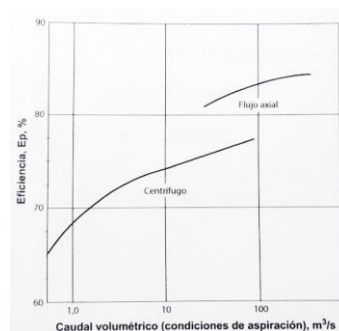


Figura A 2. Obtención de la eficiencia politrópica a partir del caudal de aspiración (tomado de Sinnott and Towler, 2012)

En cuanto a las etapas de compresión necesarias, se ha calculado la relación de compresión, que en todos los casos toma un valor de 0,9 inferior al límite de 3,5, no siendo necesario más de una etapa de compresión (Sinnott and Towler, 2012).

Estas especificaciones se han introducido en el programa *Aspen Plus*, con el fin de obtener el trabajo requerido del compresor. No obstante, para el cálculo de los costes se requiere el valor de la potencia eléctrica requerida para mover el compresor, que se obtiene siguiendo la ecuación A6.

$$Potencia = \frac{W}{E_e} \quad (A6)$$

Donde, E_e es la eficiencia del motor eléctrico y depende del valor de potencia (Sinnott and Towler, 2012).

Teniendo este valor, puede pasarse a obtener los costes tanto del equipo de compresión como del consumo de energía eléctrica. Para el primero se emplea una correlación de cálculo de costes de equipos aproximada que sigue la siguiente ecuación (Sinnott and Towler, 2012):

$$C_e = a + b \cdot S^n \quad (A7)$$

Donde, en el caso concreto de un compresor centrífugo, a toma un valor de 490.000, b de 16.800 y n de 0,6. Por otra parte, S se corresponde con la potencia del motor en kW para el intervalo entre 75 y 30.000 kW, válido por tanto para todos los casos que se están considerando. Esta ecuación está validada para el año 2007, con lo que debe actualizarse y realizar el cambio de \$ a € como se ha hecho anteriormente en el cálculo del coste del reactor.

En cuanto a los costes variables, se ha empleado el coste de la electricidad medio del año 2016, que fue de 0,084 €/kWh (MINETAD, 2016).

Anexo VII. Validación de la metodología COSMO/Aspen Plus

Tabla A 6. Resultados equilibrio H₂/bmim-PF₆

Presión (kPa)	Temperatura (K)	Fracción H ₂ experimental	Fracción H ₂ COSMO/Aspen Plus	Error (%)
2682	298	5,80·10 ⁻³	5,97·10 ⁻³	3%
2847	314,4	6,20·10 ⁻³	6,53·10 ⁻³	5%
2850	314,7	6,30·10 ⁻³	6,54·10 ⁻³	4%
2855	315,5	6,40·10 ⁻³	6,56·10 ⁻³	2%
3222	353,5	1,03·10 ⁻²	7,86·10 ⁻³	24%
3251	356,4	1,01·10 ⁻²	7,97·10 ⁻³	21%

Tabla A 7. Resultados equilibrio H₂/bmim-NTf₂

Presión (kPa)	Temperatura (K)	Fracción H ₂ experimental	Fracción H ₂ COSMO/Aspen Plus	Error (%)
100	313,31	6,45·10 ⁻⁴	3,85·10 ⁻⁴	40%
100	323,25	5,77·10 ⁻⁴	3,88·10 ⁻⁴	33%
100	333,12	5,20·10 ⁻⁴	3,91·10 ⁻⁴	25%
100	343,08	4,59·10 ⁻⁴	3,94·10 ⁻⁴	14%
100	343,13	4,55·10 ⁻⁴	3,94·10 ⁻⁴	13%