

30
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL EFECTO DEL MODIFICADOR
FÓSFORO EN CATALIZADORES DE
NiW/Al₂O₃-TiO₂ SOBRE LA ACTIVIDAD
CATALÍTICA EN LA HIDROCONVERSIÓN
DE N-HEPTANO.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A:
NÉSTOR DANIEL CASALS JARILLO



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MÉXICO, D.F.

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

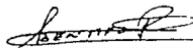
Jurado asignado

Presidente: Prof. Raul Cetina Rosado.
Vocal: Prof. Carlos Guzman de las Casas.
Secretario: Prof. Adrián Benítez Patricio.
1er. suplente: Prof. Rogelio Cuevas García.
2do. suplente: Prof. Rodolfo Ruiz Trejo.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), conjunto E del departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor del tema:



Dr. Adrián Benítez Patricio.

Sustentante:



Néstor Daniel Casals Jarillo.

DEDICATORIAS.

- ♣ *A mi papá[†] que, donde quiera que esté, vigiló y protegió este sueño para hacerlo realidad.*
- ♣ *A mi abuela Elvira que con apoyo y desvelos, me acompañó en el camino hasta la fecha.*
- ♣ *A mi querida LIT, quien con más que empeño, ganas y V.T.D.A. ha hecho posible este proyecto.*

AGRADECIMIENTOS

- ♣ *A mi tía Lety, pues gracias a ella soy lo que soy, y estoy donde estoy.*
- ♣ *A Galo, pues fue él el que me inspiró, y motivó a ser, ante todo, hombre y amigo.*
- ♣ *A mi mamá, que me ha demostrado que no importa como, siempre se puede seguir adelante.*
- ♣ *A mis hermanas, Gisela, y Elizabeth, quienes con su alegría, y jovialidad, han hecho de mí un hermano feliz.*
- ♣ *A mi tío Arturo y sus hijos, Diego, René, y Daniela, quienes han estado conmigo en diferentes etapas de mi vida.*
- ♣ *A Esther y sus hijos, Traiz y Beto, quienes fueron mis compañeros en la adolescencia.*
- ♣ *A mi tía Catty, quien con sus lindos consejos siempre me orientó, y acompañó por el buen camino.*
- ♣ *A mi tío Carlo, quien en compañía de la Fuerza, siempre estuvo presente en mis ratos de recreo.*
- ♣ *A mi tía Car, quien con su vitalidad y alegría me enseñó el lado bueno de la vida.*
- ♣ *A Germán, Analilia, Prince, y Brenda, que para mí representan la familia.*

- ♣ *A Lucía, quien con su amistad ha logrado conquistar mi corazón.*
- ♣ *A Armando (M.e.r.l.i.n.), quien ha sido compañero de mil batallas y a quien debo los mecanismos de reacción aquí presentes.*
- ♣ *A la familia de Lili, Sr. Anselmo, Sra. Carmen, Arturo y Leticia, quienes me han brindado su sincera amistad.*
- ♣ *Al resto de la familia de Lili (tíos, primos, etc.), quienes siempre me han recibido con los brazos abiertos.*
- ♣ *A Edgardo, quien aún con la distancia no se ha olvidado de mí.*
- ♣ *A los Fooligans, Lili y Memo, quienes con su amistad y compañía volvieron la carrera divertida.*
- ♣ *A Minne quien siempre estuvo pendiente de mi cumpleaños.*
- ♣ *A Adrián quien nunca me negó su tiempo para platicar y que a veces hasta me aconsejó.*
- ♣ *A Angel y al resto de los muchachos, jefes y laboratoristas de UNICAT, quienes hicieron mi estancia más cómoda.*
- ♣ *A José, quien con sus charlas vespertinas y del Veracruz alegraba mis tardes.*
- ♣ *Se agradece el apoyo económico que para la realización de la presente tesis otorgó:*
La Dirección General de Asuntos del Personal Académico (D.G.A.P.A.) a través del proyecto IN-801898.

♣ *En la ciencia no existen caminos fáciles y sólo puede triunfar y conquistar sus cimas luminosas el que no se arredra ni se cansa de trepar por sus senderos pedregosos.*

Carlos Marx

♣ *Todavía no se han levantado las barreras que le digan al genio: "de aquí no pasarás."*

Beethoven

♣ *Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor y la electricidad...
"L. L. WATKINS".*

Einstein

♣ *Todas las cosas son posibles para quien se atreve.*

Cassius Clay

♣ *Vive cada día como si fuera el único de que dispones para ser feliz para gozar y aprovechar el tiempo.*

Confucio

Índice.

CAPÍTULO 1. Introducción	1
1.1 Generalidades.	2
1.2 Objetivo.	4
1.3 Antecedentes.	5
1.3.1 Efecto del fósforo en los catalizadores de hidrotratamiento térmico.	7
1.3.2 Generalidades de las reacciones de hidroconversión en hidrocarburos.	12
1.3.3 Mecanismos de reacción de isomerización, hidrocrqueo, disproporciónación, etc.	19
CAPÍTULO 2. Parte experimental.	35
2.1 Catalizadores a utilizar.	36
2.1.1 Generalidades del catalizador.	36
2.1.1.1 Preparación de los soportes y catalizadores.	36
2.1.2 Propiedades físicas de los catalizadores.	37
2.2 Descripción del equipo.	41
2.2.1 Sistema de alimentación	42
2.2.2 Sistema de reacción.	44
2.2.3 Sistema de separación de fases líquida y gaseosa.	48
2.2.4 Sistema de medición de flujo de gases de salida.	47
2.3 Preparación del equipo para la reacción	48
2.4 Sulfuración del catalizador.	50
2.5 Pureza de los reactivos.	50
2.6 Medición de la hidroconversión térmica.	51
2.7 Medición de la actividad catalítica (reacción)	51
2.8 Expresión de resultados	56
2.9 Algoritmo de cálculo.	57

CAPÍTULO 3. Resultados.	63
3.1 Hidroconversión de n-heptano.	64
3.1.1 Serie 1.	64
3.1.2 Serie 2	74
3.2 Hidroconversión térmica.	82
CAPÍTULO 4. Análisis y discusión de resultados.	83
4.1 Análisis y discusión de la serie 1.	84
4.2 Análisis y discusión de la serie 2.	86
4.3 Análisis y discusión de los mecanismos de reacción.	89
CAPÍTULO 5. Conclusiones y Bibliografía.	95
ANEXO	99

Capítulo 1.

Introducción.

1.1 Generalidades.

Estando en plena recta final del siglo XX, se a vuelto indispensable y necesaria la disminución de las emisiones contaminantes de los combustibles fósiles, por lo que la investigación científica enfoca su trabajo al desarrollo de nuevos materiales, que de alguna manera optimicen la producción de mejores combustibles.

En nuestros días, mejorar la tecnología del petróleo, resulta ser una inversión multimillonaria y casi imposible, y ésto no solo en nuestro país, sino en prácticamente todo el mundo, por lo cual se han buscado alternativas mas económicas y que, a la par del mejoramiento de la tecnología ya existente, ofrezcan los mismos o mejores resultados, que la tecnología mas adelantada y eficaz del mundo.

Una de las muchas alternativas, para mejorar los procesos del petróleo en todo el mundo, se desarrolla en el área de fabricación de nuevos materiales, enfocados hacia la catálisis, la cual busca sustituir a los catalizadores existentes, por catalizadores mas baratos, pero que no por ello, dejen de realizar las actividades de los anteriores y si es posible obtengan mejores resultados y cualidades mas variadas; como una multifuncionalidad para darle al crudo y sus diferentes fracciones un tratamiento químico adecuado para mejorar sus propiedades y minimizar así sus efectos contaminantes.

En la actualidad, las compañías petroleras de todo el mundo, están preocupadas por la preservación del medio ambiente, además de que las organizaciones internacionales, establecen normas que específicamente, solicitan combustibles de mejor calidad. Por lo que dichas compañías están forzadas a mejorar sus procesos y actualizar su tecnología.

La catálisis vino a dar un nuevo auge a la investigación petrolera, para el desarrollo de nuevos catalizadores que permitan la obtención de combustibles libres de contaminantes como son principalmente: Azufre, Nitrógeno, Metales, Aromáticos y Oxígeno.

Estos contaminantes son eliminados en los diferentes procesos de Hidrotratamiento térmico como son: Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO), hidrocrackeo (HC), hidroisomerización (HI), e hidrogenación (HYD), principalmente. En todos los procesos anteriores se ven involucrados diferentes catalizadores, y en algunas ocasiones, un mismo catalizador puede servir para más de una reacción.

Los contaminantes antes mencionados, cuya naturaleza y cantidad dependen de la naturaleza del crudo y de las fracciones consideradas, perjudican la buena calidad de los productos por razones de contaminación, olor, corrosión, y estabilidad térmica. Hoy en día, los cambios en calidad y disponibilidad de los crudos y la estructura del mercado de combustibles, además de las políticas ambientales de los gobiernos, han impulsado fuertemente el crecimiento de los procesos catalíticos que realizan la transformación de las fracciones pesadas a las fracciones ligeras y a la disminución de los contaminantes.

Los catalizadores empleados en la actualidad han evolucionado considerablemente de aquellos utilizados antes de la segunda guerra mundial. Actualmente están constituidos por óxidos de Mo ó W soportados sobre alúmina, promovidos por Co ó Ni.

Dadas las nuevas necesidades se requiere que los catalizadores actuales se formulen, en función de las reacciones o procesos con los que debe cumplir.

Para dar solución a los problemas planteados, la catálisis se encamina a través de tres líneas de investigación :

- a) Modificación de los catalizadores convencionales mediante la incorporación de aditivos adecuados.
- b) Sustitución o modificación del soporte usual de alúmina por otros soportes.
- c) Búsqueda de nuevos sulfuros metálicos con mayor actividad de los actuales de Mo y W.

En esta tesis el trabajo desarrollado se enmarca en la primera y segunda línea, ésto es, la incorporación de un aditivo al soporte (fósforo) y la modificación del soporte usual de alúmina por un soporte de una mezcla de alúmina-titania.

Cabe mencionar que el trabajo desarrollado en esta tesis, es la parte complementaria de un trabajo de investigación, que inició desde la síntesis y caracterización del catalizador elaborada por el Ing. José Ángel Ojeda Nava, pasando por la evaluación de este catalizador en las reacciones de HDS y HDN realizada por el Ing. Guillermo González Sánchez (ambos trabajos fungieron como temas de tesis para la licenciatura en ingeniería química y fueron asesorados por el Dr. Adrián Benitez Patricio).

1.2 Objetivo.

- El objetivo del presente trabajo es el estudiar el efecto de la incorporación de fósforo al sistema NiW / Al₂O₃ - TiO₂ en su actividad catalítica para la reacción de hidroconversión de n-heptano.

Este trabajo es parte integral de una serie de investigaciones en la rama de la catálisis, desarrolladas en la unidad de catálisis (UNICAT) ubicada en el edificio "E" de la facultad de química, estos trabajos son con miras a sustituir los catalizadores en las unidades de hidrotreatmento (HDT) Como se mencionó anteriormente, es necesario, en estas unidades la utilización de catalizadores con cualidades múltiples, es decir, que sirvan tanto para las reacciones de HDS, HDN, HDM, y HDO, como para las reacciones de H₂C, y HYD.

Aquí es importante resaltar el punto anterior, ya que los catalizadores empleados en la unidad de FCC (fluid catalytical cracking), llamados zeolitas, son catalizadores muy caros y que son contaminados fácilmente por compuestos de S, N, O, metales y principalmente por carbón, además, aún cuando se supone que la actividad catalítica de un catalizador no disminuye con el tiempo, ésto no es totalmente cierto, por lo que se hace necesario un tratamiento programado de las

zeolitas, significando por ello un alto costo para el proceso de refinación, no tanto por el costo de la limpieza y sustitución de las zeolitas, sino porque para ello se debe detener el proceso.

Por todo lo anterior, es de vital importancia que el catalizador de la unidad de HDT realice lo mejor posible la remoción de los contaminantes, así como la disminución de los hidrocarburos con cadenas largas y ramificaciones grandes. Precisamente en esto último, recae la importancia de este trabajo, ya que se busca un catalizador que craquee¹ e isomerice los hidrocarburos con cadenas largas y ramificaciones grandes a hidrocarburos con cadenas más cortas y ramificaciones pequeñas (C_5 y C_6 , con sus respectivos isómeros), para que así el trabajo de las zeolitas (catalizador más caro) en la FCC se vea minimizado; así su envenenamiento se reduce y su rendimiento se incrementa aún más.

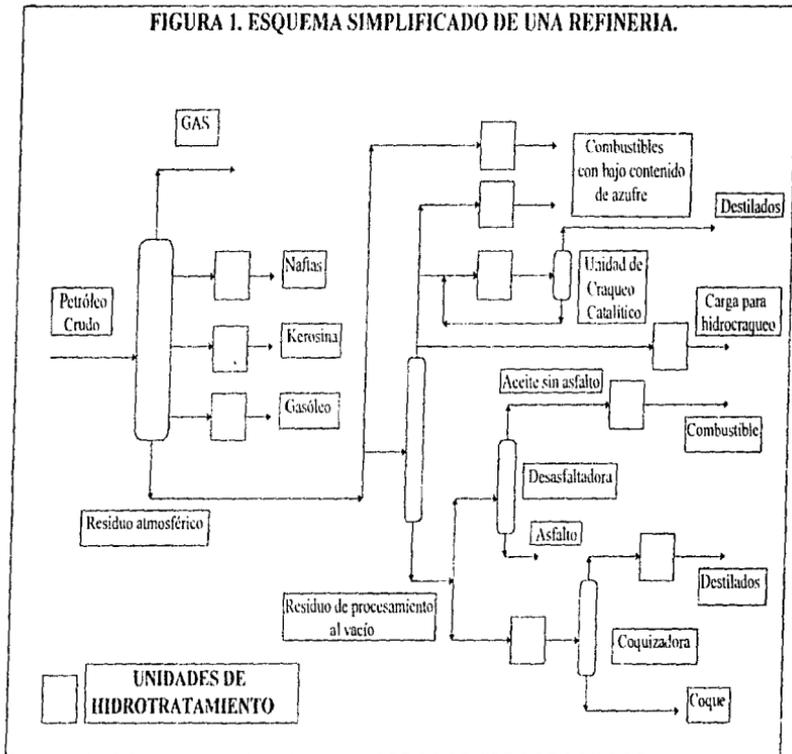
En la figura 1 se muestra un esquema simplificado de una refinería en el cual las zonas sombreadas ejemplifican las unidades de HDT¹.

1.3 Antecedentes.

Hasta la fecha la catálisis química sigue siendo una ciencia muy estudiada pero no muy bien explicada, es decir, aún parece ser que por arte de magia se dan los resultados, pero afortunadamente ahora ya se tiene una idea de por donde van las cosas. Lo realmente difícil de la catálisis es la repetición de los resultados experimentales, ya no se diga de los efectuados por otros investigadores, sino los de uno mismo, ya que en la catálisis el mantener las propiedades del catalizador a través del tiempo realmente se torna muy complicado.

¹ Craqueo se empleará en esta tesis como sinónimo de desintegración catalítica.

FIGURA 1. ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UNA REFINERIA.



1.3.1 Efecto del fósforo en los soportes y catalizadores de Hidrot ratamiento.

A. Morales y col.⁽²⁾ prepararon soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gama alúmina) modificada con fósforo (0-6% en peso de P_2O_5) utilizando ácido fosfórico.

Observaron un decremento gradual del área específica conforme aumenta el contenido de fósforo, de igual manera ocurre para el volumen de poro específico; este descenso se manifestó de manera acentuada hasta las muestras con fósforo en concentración al 2% p de P_2O_5 , para después verse menos afectadas por el incremento de fósforo. Proponen que son dos los efectos que explican este resultado, primero, el fósforo se comporta como un agente corrosivo, rompiendo las microporosidades y aumentando la macroporosidad, segundo, debe existir un bloqueo de poros como resultado de la interacción de los grupos hidroxilo de la alúmina. De las pruebas de acidez, se concluye que el incremento de P aumenta la cantidad de sitios ácidos débiles soamente. Con estos resultados se propone un mecanismo de adsorción de tres etapas:

El fósforo primeramente interactúa con los grupos básicos de la alúmina, eliminando una molécula de agua, esto hace que por cada grupo hidroxilo eliminado, sean dos nuevos sitios ácidos los que se formen **Figura II.**

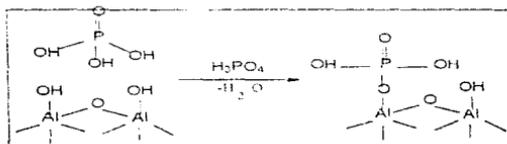


Figura II.

La subsecuente adición de H_3PO_4 provoca la titulación de todos los sitios hasta completar la monocapa. **Figura III.**

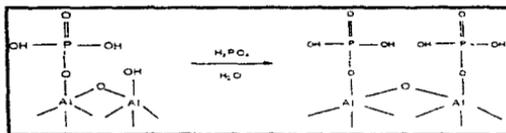


Figura III.

Al completar la monocapa, comienzan reacciones entre los hidróxilos de los fosfatos vecinos, formando redes bi y tridimensionales, en este punto, el número de sitios ácidos permanecerá sin cambios. Figura IV.



Figura IV.

López Cordero y col.¹³ prepararon alúmina modificada con fósforo, caracterizando los sistemas por DRX y SEM. Los diagramas de DRX no muestran picos asignables a la especie AlPO_4 en las muestras con cantidades de fósforo en el intervalo 0-6 % p de P, lo mismo ocurre en la muestra de 12 % p, sin embargo, se llegan a insinuar 2 picos de $d=0.233$ y 0.143 nm, que pueden indicar la aparición de AlPO_4 en aglomerados cristalinos. El área superficial disminuye linealmente con el contenido de P, a la vez existe una pérdida de la microporosidad y un incremento relativo de mezoporos, por lo que la pérdida de área está relacionada con la baja de la microporosidad, justificándose ante el hecho de la corrosividad del H_3PO_4 , resultando en la desaparición de los microporos. Estos efectos fueron corroborados por SEM, siendo evidente la

erosión causada al incrementar el contenido de P, así como la evolución de la superficie cavernosa de la alúmina modificada.

A. Stanislaus y col.⁽⁴⁾ estudiaron la influencia del P sobre la acidez y la estabilidad térmica de la γ -alúmina. En la prueba de TPD de amoníaco se observa que al aumentar el contenido de P, disminuye la cantidad de sitios de acidez fuerte en favor de la generación de más sitios de acidez media. La formación de enlaces múltiples entre la alúmina y el ácido fosfórico puede disminuir la "disponibilidad" de los grupos hidroxilo de la alúmina expuestos, y como resultado, tanto la acidez como la fuerza de los sitios ácidos del catalizador se ven disminuidos.

José A. Ojeda⁽⁵⁾ en su trabajo de tesis de licenciatura para obtener el grado de Ing. Químico, aparte de postular las posibles estructuras de los catalizadores (reportadas en la sección 2.1.2 de esta tesis), también describe los efectos de la incorporación del fósforo en la acidez de los catalizadores $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}(x)$.

En lo referente a la acidez específica de los catalizadores con una relación $X_{\text{TiO}_2}=0.5$, se observa que una tendencia en soportes y catalizadores es hacia el aumento de sitios ácidos conforme se incrementa el contenido de fósforo. Para esta serie se tiene que los catalizadores presentan una acidez mayor a la de los soportes con igual contenido de fósforo.

Para los catalizadores con $X_{\text{TiO}_2}=0.95$ se observa un incremento gradual del número de equivalentes (sitios ácidos) conforme aumenta el contenido de fósforo.

Encuanto a la Máxima Fuerza Ácida (MFA) de los catalizadores $X_{\text{TiO}_2}=0.5$ se presenta un aumento en la misma al incrementar el contenido de fósforo tanto para los soportes como los catalizadores, en los catalizadores se encuentran valores de MFA por encima de los presentados por los soportes, ésto como consecuencia de la presencia de W y Ni en los catalizadores.

Para los catalizadores con $X_{TiO_2}=0.95$ se presenta una tendencia creciente en la MFA a medida que aumenta el contenido de fósforo.

Finalmente propone que el P provoca un descenso en el área superficial específica de soportes y catalizadores como consecuencia de la disminución de la microporosidad. También aumenta la acidez en los soportes y catalizadores en una cantidad proporcional a su % en peso.

P. Atanasova y col.^(6 y 7) determinaron que, en catalizadores de NiMo/Al₂O₃, la función del fósforo es mejorar la dispersión de los metales, promotor (Ni) y activo (Mo), creando de esta forma un mayor número de las especies oxidicas precursoras de la fase activa Ni-Mo-S, estableciendo además una correlación entre las dispersiones de Ni y de Mo y la actividad de HDS. Y en base a resultados de IRS, indicaron que el efecto promotor del fósforo para HDS es la formación de iso-policompuestos (AlPO₄) y de hetero-policompuestos (P-Ni-Mo), debiéndose la estabilización de los mismos a una optimización de la acidez superficial.

J.J. Gonzalez López⁽⁴⁾ en su trabajo de tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química, determinó el efecto del fósforo en los catalizadores de Hidrodesulfuración de Ni-W soportados sobre alúmina, en la hidrogenación de naftaleno

En resumen las propiedades que se le atribuyen al fósforo son:

- a) Mejora la capacidad de HDS y HDN .
- b) Mejora la capacidad de hidrogenación
- c) Aumenta la capacidad para estabilizar soluciones de concentraciones altas de metal y así producir una impregnación mas uniforme.
- d) Aumenta la resistencia al carbón aumentando fuerza y estabilidad.

La acidez superficial es importante para la formación del carbón por el efecto que tiene en la formación de iones carbonio. Se piensa que el carbón se forma vía un mecanismo de ion-carbonio y a alta acidez superficial aumenta la

producción de iones carbonilo. Consecuentemente, conforme el contenido de fósforo se incrementa, el grado de carbonización disminuye.

De sus resultados del B.E.T. pudo observar que el fósforo disminuye el área superficial del soporte, debido principalmente a la acción corrosiva del ácido fosfórico, el cual ataca en parte la estructura de la alúmina. La pérdida adicional del área al incorporar el W y Ni simultáneamente se debe a la obstrucción de poros de la alúmina.

De los resultados de acidez puede observarse que la adición de fósforo, aumenta en el soporte, tanto el número de sitios ácidos como la fuerza ácida, debido a la incorporación en los grupos OH^- (principalmente básicos) de la alúmina, de moléculas de ácido fosfórico. La incorporación posterior de W y Ni a la alúmina fosforada genera mayor acidez por la contribución de los sitios ácidos del Tungsteno.

En resumidas cuentas, la acidez de la alúmina aumenta progresivamente con el contenido de fósforo. La adición de fósforo aumenta la reductibilidad de las especies oxidicas y mejora la capacidad hidrogenante del catalizador en los catalizadores de baja carga metálica.

Lopez Aguado y col.⁽⁹⁾ estudiaron un sistema catalítico de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para entender la participación directa del P en la estructura de los sitios activos del soporte, auxiliándose con BET, DRX, TPR, SEM y XPS. La incorporación del P en estos catalizadores aumentó la distribución no homogénea del Ni, sobre todo cuando se añadió el P al soporte antes que el níquel. No se halló evidencia de la formación de fases fosfato de níquel, aunque la reducción previa de Ni^{2+} a Ni^0 promovió simultáneamente AlPO_4 superficial. La presencia de P en este catalizador favoreció la reacción de HDS de gasóleo y la HDN de piridina, observándose un mayor efecto sobre la HDN respecto a la HDS, lo cual asociaron con la formación de nuevos sitios activos, muy probablemente grupos AlPO_4 ácidos.

Lewis y Kydd⁽¹⁰⁾ estudiaron la promoción del P en catalizadores NiMo/Al₂O₃. Al encontrar que la impregnación de P antes de las especies metálicas conduce a catalizadores más activos para HDS e HC, sugirieron un doble efecto promocional del fósforo: uno es que el fósforo incrementa tanto la dispersión como la reductibilidad/sulfurabilidad de las especies molibdato y el segundo es que aumenta la cantidad de Ni disponible para formar la fase activa en reacciones de HDS, Ni-Mo-S, impidiendo la formación de aluminato de níquel. Al probar estos catalizadores en reacciones de HDS, HYD y HDN, efectuadas simultáneamente, de gasóleo y combustóleo, encontraron que las máximas actividades se dan para los catalizadores con contenidos de fósforo de entre 1 y 3% en peso.

P. Atanova y col.⁽¹¹⁾ estudiaron la influencia de la concentración del fósforo y del procedimiento de preparación sobre la estructura y dispersión de los compuestos formados en catalizadores de NiW/Al₂O₃, utilizando DRX, IRS y XPS. Concluyeron que la introducción de fósforo impide la formación de la fase NiAl₂O₄ incrementando la cantidad de iones Ni²⁺ octaédricos en la forma óxida de la muestra. Este efecto es mayor cuando el fósforo se introduce primero en la red de alúmina que cuando es impregnado simultáneamente con Ni y W, además de que, para el primer caso, se presenta mayor actividad HDS. Se presentó formación de AlPO₄ independientemente del método de preparación. El incremento del contenido de P en las muestras conduce a un aumento en el grado de polimerización de especies de W a través de enlaces W-O-W, aumentando, así mismo, el tamaño de partícula de las especies de W, cambiando, por lo tanto, la dispersión de los componentes activos.

1.3.2 Generalidades de las reacciones de hidroconversión en hidrocarburos.

Sai P. R. Katikaneni y col.⁽¹²⁾ probaron la conversión catalítica del aceite de canola a combustibles y químicos, sobre varios catalizadores (HZSM-5, H-mordenita, H-Y, silicalita, una arcilla pilareada con aluminio (AL-PILC) y

catalizadores de sílica-alúmina), empleados comúnmente en la transformación del crudo.

Sus propuestas son que por el uso de una zeolita en particular, los hidrocarburos en la fase líquida pueden ser forzados a tomar una distribución específica. Por ejemplo, el catalizador sílica-alúmina produce una alta cantidad de hidrocarburos, la selectividad no fue dirigida hacia ningún hidrocarburo en particular ó número de carbonos en específico. La no especificidad de la sílica-alúmina es debida a su naturaleza amorfa, su tamaño y diámetro de poro.

Sus resultados muestran que cuando el tamaño de poro del catalizador fue incrementado, la conversión de la canola y los rendimientos de los hidrocarburos decrecieron simultáneamente. En adición, la selectividad hacia hidrocarburos aromáticos, decreció cuando el tamaño de poro creció. Por otro lado la selectividad para hidrocarburos alifáticos creció con el tamaño de poro del catalizador.

Parece ser que los procesos de craqueo y desoxigenación, los cuales son el inicio de los pasos de reacción, son más significativos con un poro mediano del catalizador comparado con catalizadores de poro más grande.

Los catalizadores con un tamaño de poro mediano también son más efectivos en la aromatización de las olefinas comparados con los de poros grandes. Por lo que para optimizar la conversión de hidrocarburos y la selectividad de la aromatización de hidrocarburos se deberá realizar sobre zeolitas de poro mediano.

Feng-Shou Xiao y col.⁽¹³⁾ evaluaron las propiedades fisicoquímicas de la Mezcla de la zeolita Rey y del Caolin tratadas por el método "Hidrotermal Hot Pressing" (HHP) y su actividad de craqueo catalítico.

Proponen que las diferentes formas en que se dan las reacciones de craqueo catalítico son debidas a los siguientes factores: A)La variación de los agentes ácidos tales como los sitios ácidos de Brønsted y Lewis, la concentración de centros ácidos, y finalmente la fuerza ácida; B)La destrucción de la estructura

cristalina de la Zeolita Rey; C) Los cambios en algunas propiedades fisicoquímicas.

En conclusión la gran diferencia en las reacciones de craqueo puede ser debida a las diferencias en el área superficial, distribución de poro, sitios ácidos incluyendo: tipo, fuerza y cantidad, así como la composición del catalizador.

La buena resistencia al carbón de los catalizadores tratados por la HHP ofrece una nueva ruta para preparar nuevos catalizadores con bajo precio y alta conversión y selectividad para la obtención de gasolinas a partir de residuos.

Las propiedades fisicoquímicas tales como densidad, compresibilidad y la distribución de diámetro de poro crecen con la temperatura del HHP.

A. Corma y col.⁽¹⁴⁾ realizaron el craqueo catalítico de alcanos sobre zeolita-SiO₂/Al₂O₃ en presencia de compuestos básicos con nitrógeno.

Proponen que el poder desactivante de moléculas básicas para el craqueo catalítico está directamente relacionado con su actividad protónica. Una molécula básica puede desactivar mas de un sitio activo; entre mas alta sea la afinidad del protón, mas alto será el poder intrínseco de desactivación. La superficie de la zeolita es suavemente homogénea, desde el punto de vista del craqueo de alcanos y solamente un sistema de aluminio con cero átomos de aluminio en los sitios vecinos mas cercanos podra generar sitios activos para el craqueo de n-heptano. Como consecuencia de lo antes mencionado, el decremento en la actividad debido al envenenamiento es mínimo para Y-zeolitas con 24 átomos de Al por celda unitaria aproximadamente.

En otro trabajo A. Corma y col.⁽¹⁵⁾ realizaron el craqueo de n-heptano sobre la zeolita MCM-22 y compararon sus resultados con los de las zeolitas ZSM-5 y Beta. Dicen que la investigación actual se encamina a formular mezclas de catalizadores, ya que un catalizador consistente de una combinación de zeolitas ofrece grandes ventajas para hidroisomerización de n-alcanos de cadenas largas. Y siguiendo este camino, catalizadores para craqueo usan una combinación de

zeolitas con poros medianos y grandes con el fin de maximizar la producción de productos básicos para usarlos en la reformulación de gasolinas. El rearrreglo del tamaño de poro da propiedades selectivas únicas para el craqueo, también puede ser el inicio de otras aplicaciones interesantes en el campo del procesamiento del petróleo, tales como la producción de productos químicos finos.

Proponen que la relación alcano/alqueno de los productos craqueados es otro parámetro importante el cual puede ser considerado con el fin de analizar la conducta de la zeolita. Este parámetro es generalmente usado como una medida de la habilidad del catalizador de craqueo para transferir hidrógeno, el cual por otro lado depende de la dimensión del poro. Finalmente, zeolitas con poro grande dan un valor mas alto de la relación alcano/alqueno que las zeolitas con poro mediano.

Prasad V. y col.⁽¹⁸⁾ han venido haciendo un esfuerzo considerable para definir los mecanismos del craqueo de pequeñas moléculas de alcanos sobre zeolitas HY. En este trabajo se realizó el craqueo de isobutano y n-pentano sobre zeolitas HY para desarrollar un mejor entendimiento de las reacciones químicas.

Los protones de los sitios de Bronsted en zeolitas HY atacan los enlaces C-C y C-H de los hidrocarburos reactantes generando iones carbonium pentacoordinados. Este ión carbonium se descompone en el ión carbenium correspondiente y los productos del inicio de la reacción tales como H₂, CH₄ y n-pentano. El hidrógeno terciario presente en el isobutano puede ser fácilmente protonado.

Los hidrógenos primarios y secundarios están presentes en el n-pentano y estudios que usaron neopentano tienen indicado que el hidrógeno primario no es atacado por los protones de los sitios de Bronsted. Los enlaces de los hidrógenos secundarios, en principio, podrían ser protonados generando hidrógeno e iones carbenium sec-pentil.

H. Krannilla y col.¹⁷⁾ realizaron el craqueo de n-butano catalizado por la zeolita HZSM-5. Muchos detalles mecánicos del craqueo de parafinas han escapado a las investigaciones por la complejidad de las reacciones, los cuales en comparación con el del rompimiento beta, a menudo incluyen isomerización, disproporcionación, y conversión de productos olefinicos craqueados por protonación y reacciones de transferencia de hidrógeno.

El curso bimolecular es predominante bajo muchas condiciones, pero el curso monomolecular se vuelve predominante con catalizadores que tienen baja actividad de transferencia de hidrógeno y/o cuando la concentración de olefinas se aproxima a cero.

En contraste con las zeolitas de poros grandes, las zeolitas de poro mediano tales como HZSM-5 han reducido la actividad de transferencia de hidrógeno como un resultado de la inhibición estérica de la mayor parte del estado de transición bimolecular. Consecuentemente, el HZSM-5 favorece el craqueo monomolecular. Esta zeolita también craquea pequeñas parafinas con la mínima formación de carbón y desactivación del catalizador.

Coung Pham-Huu y col.¹⁸⁾ realizaron la isomerización de n-hexano y n-heptano a presión atmosférica y a presión media en catalizadores de MoO_3 modificado con carbono soportados sobre SiC y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Manejan a la isomerización como una de las reacciones mas importantes en la refinación del crudo, ya que permite la transformación del bajo octano de los alcanos saturados (los cuales son el principal constituyente en algunas fracciones del crudo), en moléculas de alto octano. Además proponen que la aromatización de los alcanos debe ser evitada debido a que las nuevas regulaciones exigen la disminución de compuestos aromáticos por sus efectos dañinos en el medio ambiente.

Ellos encontraron que después de un periodo de activación la actividad se incrementa significativamente hasta alcanzar un máximo (meseta) y que no se presenta una desactivación hasta varios días después. La selectividad de los isómeros fue alta, además de que a altas conversiones el catalizador produce

principalmente isómeros mono y poliramificados de los hidrocarburos saturados sin producir productos cíclicos y aromáticos.

De sus resultados mas importantes, se pueden resaltar los de la isomerización de n-hexano y n-heptano, ya que los productos principales que fueron obtenidos son el 2-metilpentano y 3-metilpentano (> 95% en la isomerización del n-C₆) y 2-metilhexano y 3-metilhexano (en la isomerización del n-C₇), y que la formación de moléculas cíclicas fue a nivel de trazas (< 0.5%). También plantean que el incremento de la presión total favorece la actividad de isomerización y la selectividad, significando que la superficie del oxcarburo es la responsable de la isomerización, y es fuertemente dependiente de las condiciones de reacción.

B. Parlitz y col.⁽¹⁹⁾ trabajaron con una serie de catalizadores bifuncionales básicos (SAPO) con un contenido del 0.1 Wt% de Pd. La isomerización de n-alcanos sobre catalizadores ácidos, de metales bifuncionales en reacciones con multietapas procede consecuentemente sobre los sitios activos metálicos y ácidos. La actividad y selectividad de la reacción están fuertemente influenciadas por las propiedades ácidas y estructurales del catalizador. Usando catalizadores soportados sobre un tamiz molecular, la distribución de los isómeros es influenciada por el diámetro del poro y por la cavidad de la estructura molecular

En general, se asume que la ramificación metil es favorecida con la disminución del diámetro del poro, mientras que la ramificación a isómeros con etil y propil requiere poros anchos y cavidades grandes.

La formación de isómeros poliramificados dependen de la probabilidad de que las n-olefinas resulten de la deshidrogenación de los n-alcanos sobre los sitios metálicos. Encontrando suficientes sitios ácidos activos para experimentar isomerizaciones sucesivas a olefinas di ó tri ramificadas, después existirá la hidrogenación sobre otros sitios metálicos, la formación de olefinas monoramificadas detiene el proceso de isomerización.

A. Corma y col.⁽²⁰⁾ realizaron el craqueo de los siguientes n-alcanos: C₇, C₁₀, C₁₂ y C₁₄, sobre las siguientes zeolitas USY, BETA Y ZSM-5. En un equipo de reacción que les permite obtener resultados de conversión instantáneos a cortos y largos tiempos de reacción.

De sus propuestas mas importantes podemos destacar que la desaparición del reactivo puede ocurrir por dos diferentes mecanismos:

1º Es un mecanismo monomolecular, e involucra la formación del ión carbonium seguido por el craqueo.

2º Es un mecanismo bimolecular, que ocurrirá por reacciones de transferencia de hidruros y además por la creación de iones carbenium, de tal manera que estas serán una serie de reacciones en cadena.

Hay otras reacciones además de las antes mencionadas con efectos sobre la selectividad de aromáticos y olefinas, las cuales son responsables de la formación de carbón. Estas reacciones son llamadas reacciones de transferencia de hidrógeno y son muy sensibles a la densidad de sitios activos y a la estructura del catalizador.

La transferencia de hidrógenos es claramente diferenciada de las reacciones de transferencia de hidruros, ya que éstas no cambian la distribución final del hidrógeno en los productos. Por otro lado la transferencia de hidrógeno involucra una transferencia neta de H₂ de una molécula a otra y por medio de este mecanismo procede la deshidrogenación e hidrogenación de los productos.

Además la inevitable formación de carbón durante el craqueo catalítico, provoca una rápida desactivación del catalizador, disminuyendo considerablemente los niveles de conversión por lo que se vuelve necesaria la regeneración del catalizador mediante el quemado del carbon formado.

A. Baudon y col.⁽²¹⁾ efectuaron el hidrocrqueo de n-heptano sobre el catalizador sulfurado NiMO-Y Zeolita y midieron el efecto de dos métodos de sulfuración. El primer método es el de la sulfuración por medio de H₂S y el segundo es el de sulfuración por medio de dimetildisulfuro.

Para esta experimentación, los gasóleos de vacío fueron tratados para que contuvieran cantidades significativas de heteroátomos (en particular S y N), ya que los catalizadores debían resistir el envenenamiento por H_2S y amoníaco.

Destaca como resultado el hecho de que los sitios ácidos son más fácilmente envenenados por carbón cuando el catalizador es sulfurado por H_2S , que cuando es sulfurado por dimetildisulfuro en n-heptano.

Hay más envenenamiento por compuestos de N cuando el catalizador es sulfurado por dimetildisulfuro en n-heptano que cuando es sulfurado por H_2S . Por lo que en este caso la sulfuración por H_2S puro es más eficiente que la sulfuración por dimetildisulfuro en n-heptano.

También la actividad hidrogenante de un catalizador bifuncional de NiMo sulfurado y la Y-zeolita es más alta después de la sulfuración por H_2S que después de la sulfuración por dimetildisulfuro en n-heptano y n-decano.

1.3.3 Mecanismos de reacción de isomerización, hidrocraqueo, desproporcionación, etc.

Kaoru Fujimoto y col.¹²² utilizaron una mezcla de catalizadores Pt/SiO_2 - H-ZSM-5. Proponen que la isomerización de los alcanos se lleva a cabo en tres pasos básicos los cuales involucran una bifuncionalidad del catalizador, es decir, que así como realizan una deshidrogenación también efectúan la hidrogenación.

Los tres pasos básicos propuestos por Kaoru y col. son:

- 1° - La deshidrogenación del n-alcano a n-alqueno sobre el metal noble.
- 2° - La isomerización del n-alqueno a iso-alqueno sobre el sólido ácido.
- 3° - La hidrogenación del iso-alqueno a iso-alcano sobre el metal noble.

Con este mecanismo logran explicar la necesidad de la presencia del metal noble y del hidrógeno.

Ellos formulan una teoría llamada "Spilled - over hydrogen", la cual consiste en :

- El hidrógeno es disociado sobre el metal noble y extendido por toda la zeolita.
- $H_2 \rightleftharpoons H^+ + H^-$ Los protones actúan como el ácido y sustraen el hidruro del n-pentano que ataca los átomos de carbono directamente. Para isomerizar o craquear.



- Estabilización:

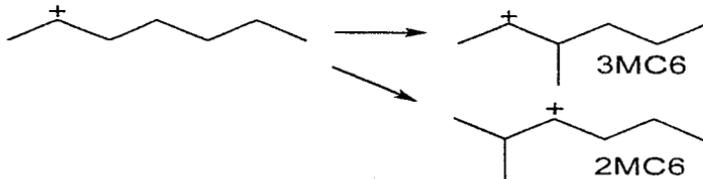


ó



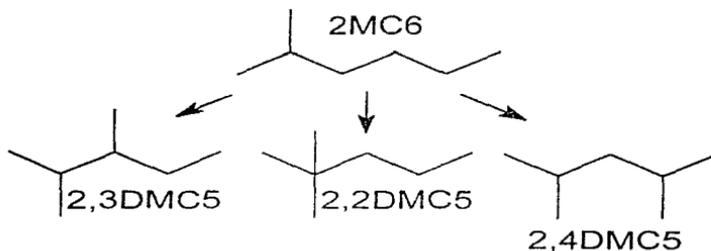
M^a Isabel Vázquez y col.⁽²³⁾ plantearon que la hidroisomerización y el hidrocraqueo de alcanos se da a través de una serie de pasos consecutivos; primero una deshidrogenación de la parafina para dar una olefina la cual isomeriza y craquea, con los productos olefinicos formados de la hidrogenación de los formados por el paso anterior.

Los mecanismos que proponen son:



El mecanismo anterior es propuesto para la formación de $2MC_6$ y $3MC_6$ a partir del carbocatión de $n-C_7$. Es importante mencionar que a través de este carbocatión, ya sea el de la 2ª posición, 3ª ó 4ª, se forman los mismos productos.

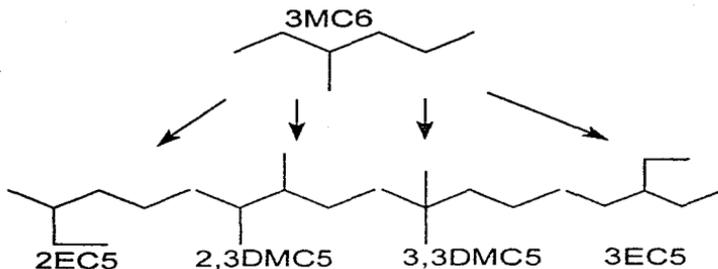
Ellos también proponen que partiendo de estos dos productos se logran obtener los siguientes compuestos:



Al igual que en el mecanismo anterior en este caso la posición del carbocatión determinará el producto obtenido.

Posición	Compuesto
2ª	$2,3DMC_5$, $2,2DMC_5$
3ª	$2,4DMC_5$, $2,3DMC_5$
4ª	$2,3DMC_5$, $2,2DMC_5$
5ª	$2,4DMC_5$, $2,3DMC_5$

A partir del 3MC₆ se obtienen los siguientes compuestos:

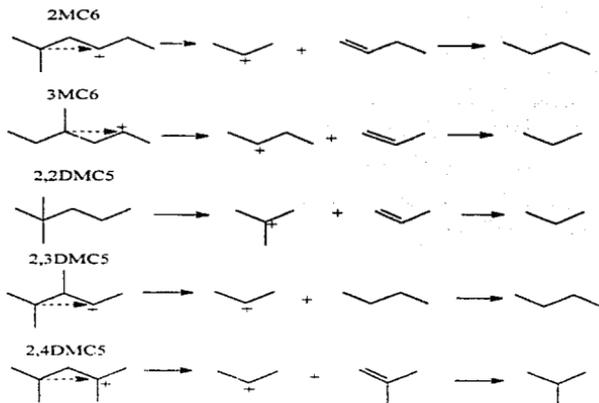


Aquí también la posición del carbocatión definirá el producto obtenido.

Posición	Composición
2 ^a	2EC ₅ , 3EC ₅
3 ^a	2,3DMC ₅ , 3,3DMC ₅
4 ^a	2EC ₅ , 3EC ₅
5 ^a	2,3DMC ₅ , 3,3DMC ₅

También proponen una serie de mecanismos para el craqueo de **compuestos** monoramificados y poliramificados de los isómeros del heptano involucrando solamente iones carbonium secundarios y terciarios.

Los mecanismos de craqueo propuestos son los siguientes:

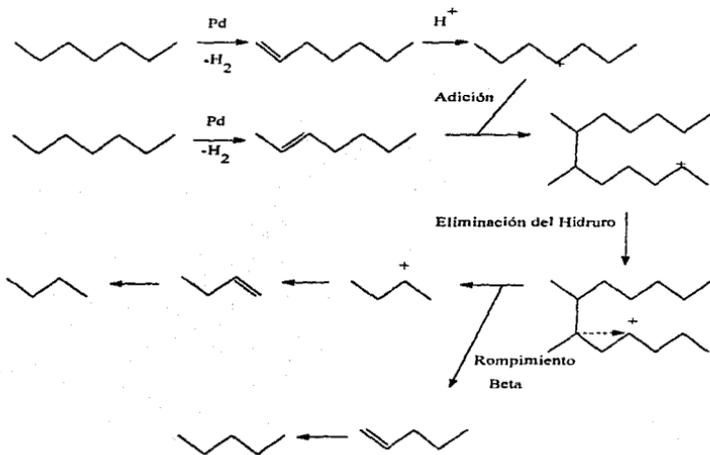


Es importante mencionar que el trabajo realizado por M^o Isabel Vázquez y col. fue mediante la utilización de una mezcla de catalizadores basada en Ni-Mo/HY zeolita ultraestable.

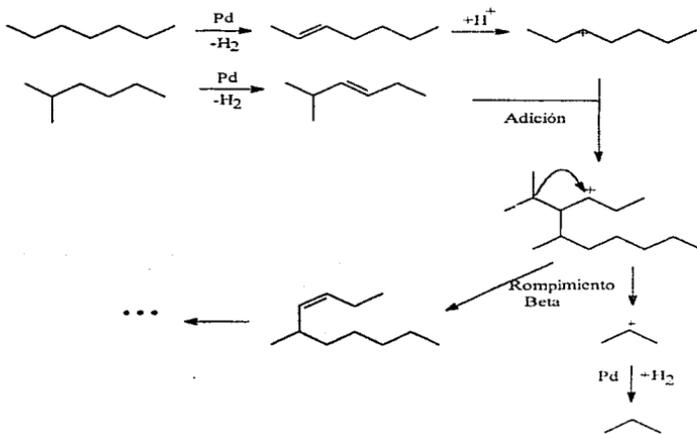
E. Blomsma y col.²⁴ proponen que en la isomerización clásica bifuncional, los alcanos son primero deshidrogenados por el metal noble en un alqueno. El alqueno migra a un sitio ácido de Brønsted, donde es adsorbido para ceder un ión alquil-carbenium, éste sufre un rearrreglo estructural y es desorbido como un isoalqueno, y migra a un sitio del metal donde es hidrogenado a un isoalcano.

El mecanismo de reacción propuesto por ellos, es el del craqueo del dímero de n-heptano (C₁₄), involucrando al ión alqueno-alquilarbenium.

El siguiente mecanismo establece los pasos de adición, eliminación del hidruro, rompimientos β y saturación.



El siguiente mecanismo plantea una dimerización directa involucrando una adición y rompimiento β del ión alqueno-alkilcarbenium.



El catalizador empleado por E. Blomsma y col. es una mezcla de Pd/zeolita H-beta.

J.M. Campelo y col.⁽²⁵⁾ realizaron la hidroconversión e hidrocrqueo de n-heptano sobre los catalizadores Pt/SAPO-5 y Pt/SAPO-11. Ellos dicen que si la hidroconversión del n-heptano es tomada como una reacción tipo, el paso principal en esta hidroconversión catalítica es el craqueo sobre los sitios ácidos

mas fuertes y la deshidrogenación sobre los sitios metálicos. Además el n-heptano generado por deshidrogenación va a ser isomerizado a isoheptano sobre un sitio ácido.

Por otra parte, los isoheptanos serán hidrogenados a isoalcanos sobre los sitios metálicos o craqueados sobre los sitios ácidos. Además si parejas adyacentes de sitios ácido-básicos están presentes, el n-hepteno va a sufrir una ciclización y reacciones de aromatización, generando tolueno.

Con el efecto de la temperatura, el catalizador tiene un marcado efecto sobre la distribución de los productos tanto de isomerización como de craqueo; sin embargo, los mismos productos son formados en todos los catalizadores. Dichos productos pueden ser clasificados en tres familias:

- a) Metilhexanos ($2MC_6$ y $3MC_6$) y etilpentano ($3EC_5$): isómeros monoramificados
- b) Dimetilpentanos ($2,2DMC_5$, $2,3DMC_5$, $3,3DMC_5$, y $2,4DMC_5$) y $2,2,3$ Trimetilbutano ($2,2,3TMC_4$): isómeros poliramificados
- c) Alcanos ligeros C_1-C_3 : productos de craqueo, principalmente fracciones de butano y propano en cantidades equimoleculares.

Las cantidades de productos de ciclización y aromatización son despreciables. Además, no hay formación de productos mas grandes que de C_7 .

La influencia de la presión parcial de hidrógeno fue investigada a presión atmosférica, 3 y 5 bares. Cuando la presión de H_2 crece, la estabilidad del catalizador se mejora

Un fuerte decaimiento de la conversión es observado a presión atmosférica debido a la formación de depósitos de carbón. Sin embargo, el catalizador tiene una larga vida bajo una presión de 5 bares de hidrógeno sin que ocurran cambios significativos en la actividad ó en la selectividad.

A. Corma y col.⁽²⁰⁾ proponen que el craqueo catalítico de parafinas es un proceso complejo, el cual ocurre en los sitios ácidos de Brønsted del catalizador e involucra al ión carbonium y al ión carbenium.

Los iones carbonium son formados por protonación de los enlaces C-C ó C-H de las moléculas de los reactivos.

Cuando los iones carbenium permanecen en la superficie, el craqueo de los reactivos también puede ocurrir por rompimientos beta si el hidruro transferido va desde una molécula del reactivo al ión carbenium adsorbido.

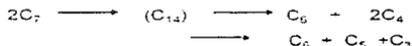
A. Corma y col.⁽²⁶⁾ establecen los productos de reacción del craqueo de n-heptano sobre la zeolita HYUS a 430 ° C . Estos se muestran en la siguiente tabla.

<i>Producto</i>	<i>Tipo</i>	<i>Producto</i>	<i>Tipo</i>
Metano	secundario stb.	Fracciones de C ₂	1º y 2º instb.
Etano	1º y 2º stb.	n-hexano	1º instb.
Eileno	1º y 2º instb.	2MC ₆	1º y 2º stb.
Propano	1º y 2º stb.	Hexenos	1º y 2º stb.
Propileno	1º instb.	Fracciones de C ₇	1º y 2º stb.
n-butano	1º y 2º stb.	2MC ₇	1º y 2º stb.
i-butano	1º y 2º stb.	3MC ₇	1º y 2º stb.
Butenos	1º instb.	Fracc. de aromt.	2º stb.
Fracciones de C ₈	1º instb.	Tolueno	2º stb.
i-pentano	1º y 2º stb.	Xilenos	2º stb.
n-pentano	1º instb.	Pentenos	1º instb.

stb. Estable y instb. Inestable

Ellos justifican estos resultados considerando que después de las reacciones de desproporciónación siguen reacciones de craqueo, por lo que compuestos como el n-hexano, se vuelven compuestos inestables ó como el etano el cual es un compuesto primario, también aparece en reacciones secundarias.

Proponen las siguientes reacciones como las mas probables:



También reconocen que se presentan una serie de reacciones paralelas con el n-heptano.

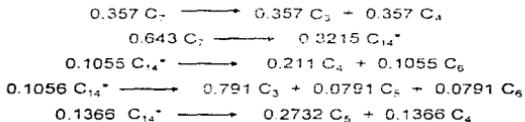
- Craqueo.
- Isomerización.
- Desproporcionación.

El craqueo de hidrocarburos puede proceder vía un ion carbonio (Craqueo protolítico) o vía un ión carbenium (Rompimiento β). El ión carbonium será formado en un sitio ácido de Brønsted, mientras que el ion carbenium será formado preferentemente en un sitio ácido de Lewis.

Proponen finalmente que la fuerza ácida será responsable de que camino tome la reacción. Es decir que, los sitios ácidos mas fuertes son responsables del craqueo via un ion carbonium y un ion carbenium, mientras que la isomerización y la desproporcionación son catalizadas por los sitios menos ácidos.

Josefin Meusinger y col⁽²⁷⁾ dicen que el craqueo bimolecular prevalece a altas concentraciones de alcanos y que el craqueo monomolecular es favorecido a bajas concentraciones.

Para explicar la carencia de productos ligeros, asumieron la formación de un dímero de C- (C₁₄⁺) en la superficie de las zeolitas.



Plantean también una serie de reacciones influenciadas por hidrógeno que son siguientes :



Donde :



Finalmente definieron que el craqueo de n-heptano es atribuido principalmente a un mecanismo de craqueo bimolecular.

En otro trabajo A. Corma y col.⁽²⁸⁾ evaluaron la selectividad inicial de los productos obtenidos durante el craqueo de n-heptano sobre una zeolita ultraestable (RE)-HY tierra rara. Uno de sus resultados mas importantes es que en un ejemplo clásico de craqueo, el n-heptano forma un ion-carbenium, por rompimiento β , dando origen a una α -olefina y un ion-carbenium primario. Éste último da origen a un ion carbenium secundario por un cambio de un hidrógeno o puede desorbirse, formando una parafina dentro del gas en la corriente.

El valor global de conversión dependerá de factores tales como, la relación de sitios ácidos de Bronsted y Lewis, distribución de la fuerza ácida, y el tipo de selectividad del catalizador.

D.B. Lukyanov y col.^(29 y 30) desarrollaron un modelo cinético para la reacción de craqueo de n-hexano sobre la zeolita H-ZSM-5. Este modelo describe la transformación del hidrocarburo en las siguientes reacciones: craqueo

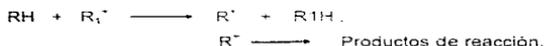
protolítico de n-hexano, transferencia de hidrógeno entre n-hexano y olefinas ligeras, oligomerización, y craqueo de olefinas.

Los mas recientes estudios han demostrado que la reacción procede por los siguientes dos mecanismos:

- Mecanismo A: Craqueo monomolecular de parafinas vía un ion carbonio pentacoordinado no clásico RH_2^+ .



- Mecanismo B: Etapas de transferencia de hidrógeno seguidas por rompimientos beta del ion carbenium tricoordinado R^+ .



Donde RH= parafina original. R_1^+ = Pequeño ion carbenium (>C4).

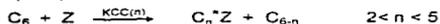
El mecanismo B predomina cuando la reacción se lleva a cabo sobre las zeolitas Y de poros grandes, mientras que el mecanismo A es mas importante con las zeolitas H-ZSM-5 de poros medianos. La relación entre la contribución de los mecanismos A y B sobre todo en la conversión es una función dependiente de la temperatura, presión parcial de la parafina y nivel de conversión.

Con el fin de describir la ruta de la reacción de craqueo de parafinas sobre la zeolita H-ZSM-5, desarrollaron un modelo cinético el cual incluye 16 componentes: nueve olefinas $C_2^v - C_{10}^v$, 6 parafinas $C_1 - C_6$ e hidrógeno. El modelo cinético fue desarrollado en base al seguimiento de las siguientes reacciones, donde Z es la zeolita catalizadora.

1.- Craqueo protolítico de los enlaces C-H en la molécula de n-hexano:



2.- Craqueo protolítico de los enlaces C-C en la molécula de n-hexano:



3.- Transferencia de hidrógeno. Entre n-hexano y olefinas ligeras.

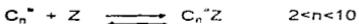


4.- Oligomerización y craqueo de olefinas.



$$2 < n, m < 8, 4 < n+m < 10$$

5.- Adsorción y desorción de olefinas.



La comparación ha mostrado la actividad de la zeolita en las reacciones anteriores, es estrictamente proporcional al contenido de aluminio de la zeolita.

El evento mas probable es el craqueo de los enlaces C-C con la formación de las parafinas C_2 y C_3 y las olefinas C_4^+ y C_3^- , respectivamente.

B. Mercier Des Rochettes y col.⁽³¹⁾ realizaron un estudio cinético de la transferencia de hidrogeno de olefinas bajo condiciones de craqueo.

La transferencia de hidrógeno (HT) es la principal y mas importante reacción para la formación de carbón. Demostraron que la deshidrogenación parcial de hidrocarburos que contienen 5 o 6 anillos, pueden dimerizar fácilmente a través de la ruta de ciclodimerización de Diels-Alder.

La secuencia de los principales pasos para ciclopenteno y a partir de ciclopenteno.



Ha sido asumido aquí que solo un sitio ácido es involucrado en estos pasos elementales. A través de muchos resultados de la literatura se muestra que la reacción HT es drásticamente reducida a baja densidad de sitios ácidos. Las reacciones 1 y 3 son etapas de transferencia de protones desde cualquiera de los dos, ó un sitio ácido de Bronsted libre ó un carbocatión alílico para una molécula de ciclopenteno (CPE). La reacción 2 es una etapa de transferencia de un hidruro desde CPE para el ion carbenium cíclico previo, produciendo ciclopentano (CPA) y el carbocatión alílico previo.

Dos teorías se han puesto a la delantera para explicar semejante influencia de la densidad de los sitios ácidos en la reacción de HT :

- i) Un cambio en las características de adsorción de la zeolita para cualquier reacción bimolecular tal como HT es mas sensible que las reacciones monomoleculares.

- ii) El requerimiento de dos sitios ácidos vecinos, dos sitios ácidos en la misma celda, por un instante, para que la HT ocurra.

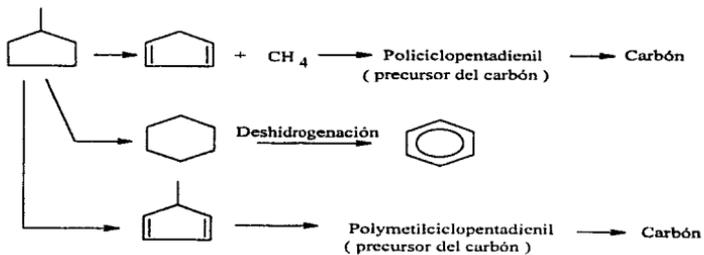
Su propuesta, al respecto de una secuencia de pasos cinéticos en HT involucrando solamente un sitio ácido, no es incompatible con la primera hipótesis, vía un modelo de Eley-Rideal. Sin embargo, al parecer es inconsistente con el último, los cuales requieren de dos sitios ácidos vecinos. En efecto, la dirección de un par de sitios adyacentes adsorbidos, principalmente para una doble carga positiva es el mismo ciclo.

Cuong Pham-Huu y col.¹³² estudiaron el Mo₂C, preparado por una nueva ruta, fue estudiado como un catalizador para isomerización de 2- y 3-metilpentano y también para hidrogenólisis de ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano.

La formación de C₃ es generalmente atribuido a centros ácidos de Bronsted fuertes sobre la superficie. Es posible que tales sitios estén presentes al comienzo de la reacción y son envenenados con el tiempo.

La relación de isomerización observada para el metilciclopentano a estado estacionario es cerca de 10 veces más baja que el de una molécula lineal o ramificada tales como n-hexano o los metilpentanos. Esta baja reactividad es atribuida a la rápida formación de residuos carbónicos. Estos residuos son obtenidos por una intensa deshidrogenación de metilciclopentano para dar metilciclopentadienil o ciclopentadienil, el cual, forma polimetilciclopentadienil o policiclopentadienil por condensación, es sabido que éste será un buen precursor del carbón de acuerdo al diagrama.

Formación del carbón a partir del metilciclopentano.



Capítulo 2.

Parte experimental.

2.1 Catalizadores a utilizar.

2.1.1 Generalidades del catalizador.

Se utilizaron seis catalizadores de $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}(x)$ los cuales varían en la concentración de fósforo que modifica al catalizador. Las concentraciones de fósforo que se emplearon son las siguientes 0.0, 1.5, 2.0 (% peso) y las relaciones de titania-alúmina ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) fueron 0.5 (serie 1) y 0.95 (serie 2).

Tabla 1. Características de los catalizadores

% P	Serie 1	Serie 2
Concentración de Fósforo	Relación de titania - alúmina.	Relación de titania - alúmina.
0.0%	0.50	0.95
1.5%	0.50	0.95
2.0%	0.50	0.95

Es importante mencionar que los catalizadores empleados en el desarrollo de la presente tesis, fueron sintetizados y caracterizados por el Ing. José Ángel Ojeda Nava⁽⁵⁾ como parte de su trabajo de tesis de licenciatura, que lleva por título "Preparación y caracterización de catalizadores $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}$ " supervisada por el Dr. Adrián Benítez Patricio

2.1.1.1 Preparación de los soportes y catalizadores.

Los soportes y catalizadores se prepararon por la ruta de sol-gel, los catalizadores contienen una fase metálica a base de tungsteno y níquel (W,Ni) soportados sobre una matriz de óxidos mixtos a base de alúmina y titania ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$), a esta matriz de soporte mixto se le modificó con cantidades variables de fósforo que se incorpora a través de una impregnación de ácido fosfórico, las cantidades adicionadas son: 0, 1.5 y 2.0% en peso de P atómico.

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante las siguientes técnicas:

- Acidez superficial con n-butilamina.
- Área superficial (BET).
- Difracción de rayos-X. (DRX).
- Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).
- Microscopia electrónica de barrido. (SEM).
- Reducción a temperatura programada (TPR).

2.1.2 Propiedades físicas de los catalizadores.

La siguiente tabla muestra las propiedades físicas de los catalizadores utilizados.

Tabla 2. Características físicas de los catalizadores utilizados

Catalizadores	Área superficial (m ² /g)	Ni (átomos/nm ²)	W (átomos/nm ²)	relación atómica r (Ni/Ni+W)
NiWR50%P(0.0)	218.34	5.16	10.97	0.32
NiWR50%P(1.5)	216.64	5.16	10.97	0.32
NiWR50%P(2.0)	220.94	5.16	10.97	0.32
NiWR95%P(0.0)	40.03	1.19	2.54	0.32
NiWR95%P(1.5)	35.29	1.19	2.54	0.32
NiWR95%P(2.0)	32.48	1.19	2.54	0.32

Como se puede observar, los catalizadores de la serie 1 tienen siempre una mayor área superficial los serie 2, esto debido básicamente al mayor contenido de alúmina, ya que ésta, por sí sola, presenta un área superficial mayor a la titania.

El Ing. Angel Ojeda Nava⁽⁵⁾ propuso las siguientes estructuras para los catalizadores de NiW/Al₂O₃-TiO₂-P(x). El soporte TiO₂-Al₂O₃ con relación molar X_{TiO₂}=0.5 está compuesto de una mezcla equimolar de óxidos de aluminio y

titanio, por lo que las formaciones regulares en la titania (sitios octaédricos) se ven afectados por los arreglos desordenados de la γ -alúmina (con estructura de espinela de espacios octaédricos y tetraédricos). Ésto provoca la existencia de una variedad amplia de especies o sitios superficiales, **ilustración 1**.

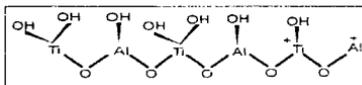


Ilustración 1.

Con la adición del P, el panorama de especies e interacciones se amplía debido a las diferentes disposiciones del H_3PO_4 al ser adsorbido sobre la superficie, **ilustración 2**.

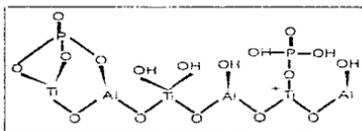


Ilustración 2.

Después de calcinarse, en la superficie del soporte se generan especies dimeras de P_2O_5 que también alteran el tipo de interacciones entre las especies superficiales, **ilustración 3**.

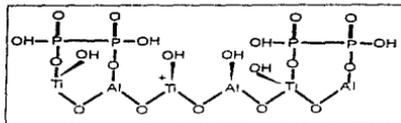


Ilustración 3.

Con la incorporación de Ni y W a los soportes modificados con P, es difícil, si no imposible, darse cuenta de todos los patrones y arreglos estructurales que podrían generarse en la superficie e inclusive en el interior de la matriz. Se tiene que por lo regular, el W permanecerá en la superficie del soporte en alguna de las formaciones ejemplificadas en la **ilustración 4**, dependiendo de la interacción W-Al, W-Ti, W-P, etc. así como de las concentraciones de cada componente en el catalizador.

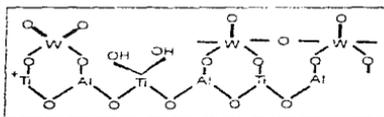


Ilustración 4.

Para los catalizadores de la serie 2 con una $X_{TiO_2}=0.95$ el propuso las siguientes estructuras:

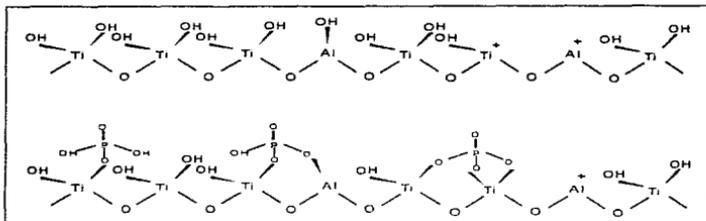


Ilustración 5.

En la **ilustración 5** se muestran en un primer momento, el estado que podríamos esperar en la superficie de los soportes con una relación $X_{TiO_2} = 0.95$, también se tiene un esquema aproximado de las distintas especies de P, esto es, las distintas disposiciones del fósforo sobre una superficie mayoritariamente formada por titanio, aún que podrían generarse interacciones con los óxidos de aluminio.

Por otro lado, en la **ilustración 6**, se tiene las diferentes especies de tungsteno superficiales que podrían encontrarse debido a una distribución de enlaces Ti-Al, sin tomar en cuenta la presencia de fósforo, si las diferentes conformaciones nos pueden confundir, debemos recordar que la presencia del fósforo en la superficie genera un nuevo soporte, donde las interacciones del tungsteno con la titanio y la alúmina son diferentes y de una complejidad muy superior, por lo tanto no intento describirlo, sino más bien proporcionar algunos elementos de juicio que nos arrojen ideas sobre el fenómeno.

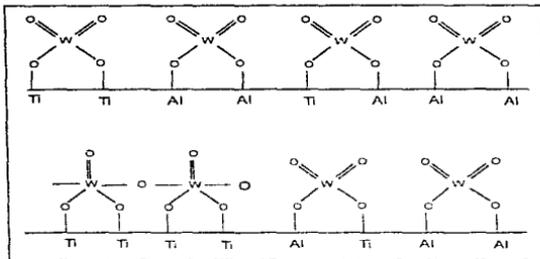


Ilustración 6.

Las estructuras mostradas en las ilustraciones 5 y 6 dan idea acerca del tipo de disposiciones de especies sobre la superficie del soporte y los catalizadores: el que en esta serie se tenga un contenido de titania del 95 %, nos hace pensar que el comportamiento de las estructuras debe apuntar a las existentes en la titania pura. Todas estas estructuras serán empleadas para ejemplificar la posible estructura del catalizador usado en el desarrollo de esta tesis y explicar los mecanismos de reacción de la **sección 4.3**.

2.2 Descripción del equipo.

Tanto la sulfatación del catalizador, como la evaluación de la actividad catalítica para la reacción de hidroconversión de n-heptano, con los diferentes catalizadores se llevó a cabo en el equipo de reacción del laboratorio 225 de la unidad de catálisis (UNICAT) ubicada en el edificio "E" de la Facultad de Química.

Este equipo cuenta con un arreglo similar al de una instalación de Hidrotratamiento de crudos de petróleo, sólo que para nivel laboratorio; este equipo esta fabricado en su totalidad de acero inoxidable.

El sistema de reacción consta de a) sistema de alimentación (SECCIÓN A), b) sistema de precalentamiento, c) sistema de reacción (SECCIÓN B), d) separación de gases y líquidos (SECCIÓN C), e) sistema de control de presión y temperatura y f) medición de flujo de gases de salida (SECCIÓN D).

La tabla 3 muestra la lista de equipo y la figura 2 el diagrama de flujo del equipo de reacción.

Tabla 3 . Lista de equipos del sistema de reacción.

CLAVE	SECCIÓN	EQUIPO
B	A	Bureta para medir flujo volumétrico de mezcla
DC1	B	REACTOR
EA1	B	Condensador de productos de reacción
FA1/2	C	Separadores de fases líquida/vapor
GA1	A	Bomba de alimentación de mezcla a DC1
MB	D	Medidor de burbuja de gases de salida
MFC	A	Medidor controlador de flujo másico gaseoso
PI	A y B	Manómetro
PC	D	Controlador de presión
TA	A	Tubo de almacenamiento de mezcla
TML	C	Toma de muestra líquida
VC	A	Válvula de paso restringido
VM	A	Válvula de microflujo
V3	A	Válvula de tres vías
V4	B	Válvula de cuatro vías

2.2.1 Sistema de Alimentación.

Esta sección tiene los sistemas de entrada de gases y de líquido. La mezcla líquida se encuentra en un recipiente de almacenamiento, TA, que tiene adaptada una bureta, B, para poder medir el flujo volumétrico del líquido. Este recipiente de almacenamiento está conectado a la succión de una bomba, GA1, por medio de una manguera. La mezcla líquida enviada por la bomba a través de la línea de tubería llega hasta una válvula de paso restringido, VC, y después a

una válvula de tres vías, **V3**, de donde puede salir, dependiendo de la posición de la misma, por un desfogue o incorporarse con el flujo de gases en una junta "T".

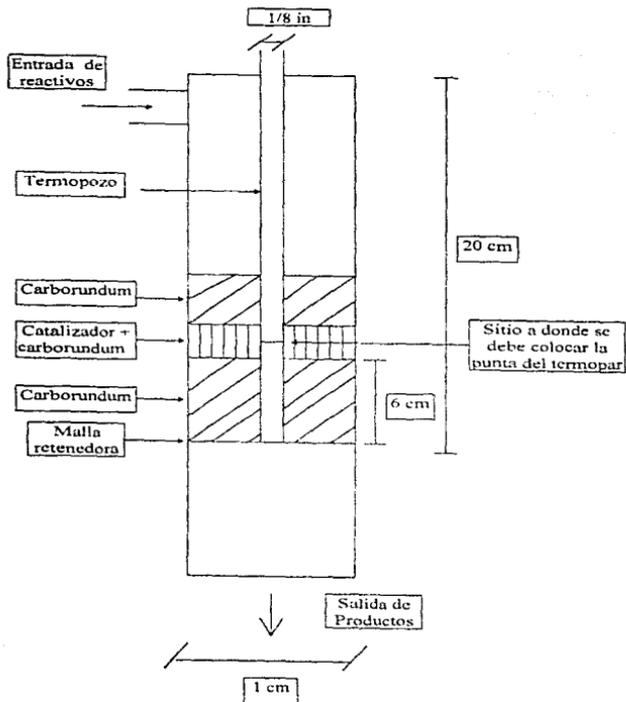
Los gases que pueden entrar al sistema son hidrógeno, nitrógeno y una mezcla hidrógeno/sulfuro de hidrógeno (15% v/v de H₂S). Cuando entran en el sistema tanto el hidrógeno como la mezcla se regulan cada uno por medio de un controlador de flujo másico, **MFC**, los cuales están conectados al sistema electrónico de control general. Esta sección tiene un manómetro **PI**.

Los flujos de líquido y gases se unen por medio de una unión "T". Después de la unión está colocada una válvula de cuatro vías, **V4**, la cual permite enviar el flujo global al reactor, **DC1**, o conducirlo hacia la zona de salida de gases en caso de emergencia. Cuenta, además, con una zona de precalentamiento, de forma que la mezcla gas-líquido conducida hacia el reactor se caliente hasta una temperatura de 160°C. Esta zona de precalentamiento tiene una resistencia enrollada en el tramo de tubería que comprende desde la válvula de cuatro vías hasta la entrada del acoplamiento del reactor, **DC1**. La resistencia se conecta a un reóstato de forma que se mantenga un suministro constante de calor en esta zona.

2.2.2 Sistema de reacción.

Esta sección cuenta con el reactor, **DC1**, el cual opera de forma isotérmica. En la figura 3 se presenta el esquema del reactor el cual está constituido por un tubo de acero inoxidable de 1 cm de diámetro interno, un espesor de 1.5 mm y una longitud total de 30 cm. En la parte superior tiene acoplado un tubo de 1/8 de pulgada de diámetro externo y 20 cm de longitud dispuesto axialmente al reactor. Este tubo constituye el termopozo en donde se aloja un termopar móvil (tipo K) cuya punta se coloca en la parte media del lecho catalítico, de forma que la medición de temperatura se efectúe en una zona promedio de reacción. Este lecho catalítico se forma con una mezcla de catalizador y carborundum a volúmenes iguales; ésto se hace con el propósito de no tener problemas de

FIGURA 3. ESQUEMA DEL REACTOR



transferencia de calor. Para soportar este lecho catalítico se cuenta tanto con una malla de acero inoxidable localizada a 20 cm del nivel superior del reactor como con una primera capa de 6 cm de altura de carborundum que sirve de asentamiento. De esta forma al lecho catalítico queda fijo y se previenen pérdidas del mismo por escurrimiento a la parte inferior del reactor. Una vez colocado el lecho catalítico sobre la primera capa de carborundum, se procede a colocar una capa superior de carborundum de forma que se tengan una buena compactación del lecho catalítico y una buena distribución de flujo.

El exterior del reactor tiene enrollada una resistencia para efectuar el calentamiento. Esta resistencia se cubre con material aislante (fibra de vidrio) de espesor tal que se tengan las menores pérdidas de calor al exterior y se garantice lo mejor posible una operación isotérmica. El termopar y la resistencia están conectados al sistema electrónico de control general. Éste cuenta con un control de temperatura, fijándose en él la temperatura de operación del reactor.

2.2.3 Sistema de separación de fases líquida y gaseosa.

Esta sección tiene un condensador, **EA1**, con flujo de agua a 8 °C para enfriar la mezcla de salida del reactor. Cuenta, así mismo, con un manómetro, **PI**.

Para efectuar la separación de las fases líquida y gaseosa de la mezcla de salida del reactor dispone, después de la región del condensador, de dos tanques flash, **FA1** y **FA2**, separados entre sí por medio de una válvula de paso. El primer separador tiene conectado un tubo de teflón el cual va desde la salida del condensador hasta la mitad del tanque, de forma que al efectuarse el flasheo los incondensables no arrastren consigo fase líquida. La fase gaseosa separada en este tanque se envía a la válvula de cuatro vías **V4**, por medio de la cual el flujo de gases se envía hacia la sección D. El segundo tanque almacena el líquido separado en el anterior. Tiene conectado a la salida una manguera que lo comunica con un recipiente de vidrio, **TML**, el cual recibe el líquido al abrir la

válvula de salida del segundo tanque flash. De este recipiente de vidrio se toman las muestras de líquido para su análisis.

2.2.4 Sistema de medición de flujo de gases de salida.

En esta sección se mide el flujo de los gases de salida mediante un medidor de burbuja, MB, el cual es un tubo de vidrio de 100 ml con graduación volumétrica (1 ml). Este flujo abandona el sistema a través de una manguera por donde es conducido hacia una trampa para H_2S , saliendo finalmente el resto de los gases por el sistema de extracción del laboratorio.

Este sistema de reacción fue construido por el I.Q. Cornelio Amador López quien además, dentro de su trabajo de tesis de Licenciatura, realizó las pruebas para verificar bajo qué condiciones de operación no se presentaban problemas de difusión de masa tanto externos como internos. Para encontrar las condiciones de operación para una medición óptima de la actividad catalítica de HDS de tofeno con catalizadores NiW/Al_2O_3 trabajó dentro de los siguientes rangos para distintos parámetros.

- Peso del catalizador: 0.1 a 0.5 g.
- Tamaño de la partícula: 100 a 30 mallas (0.149 a 0.59 mm de diámetro)
- Flujo de hidrógeno: 109 a 327 ml/min.
- Flujo de mezcla líquida: 6.0 a 12 ml/min.

La presión y la temperatura fueron mantenidas constantes en todas las pruebas con valores de 500 lb/plg² (35 kg/cm²) y 300° C (573 K) respectivamente.

Los valores óptimos de los distintos parámetros determinados por Amador López se utilizaron para la elaboración del presente trabajo.

2.3 Preparación de equipo para la reacción.

Para preparar el equipo se deben realizar varios pasos muy sencillos, pero indispensables para tener buenos resultados en la experimentación; los cuales son los siguientes:

1.- La limpieza del equipo debe realizarse con alimentación continua de N_2 a un flujo aproximadamente de 100 ml/min y una alimentación de ciclohexano de aproximadamente 14 ml/h, el equipo se encontrará a presión atmosférica y la temperatura en el reactor deberá alcanzar los $400^\circ C$; el tiempo de limpieza será de aproximadamente 4 hrs.

2.- La calibración de los flujos, es también importante realizarla antes de tener el catalizador en el reactor, ya que mientras no se conozcan los flujos reales que dan los controladores puede ser riesgoso para el catalizador si este ya se encuentra empacado, por lo cual la calibración de la bomba y los flujos de los gases (H_2 , N_2 y Mezcla H_2/H_2S) se deberá hacer antes del empaquetamiento del catalizador.

Para realizar la calibración de los gases bastará con alimentarlos, de manera individual a la presión de trabajo y presión atmosférica, y registrar el flujo de gas que se tiene en el burbujómetro a una posición equis del controlador automático.

Para la calibración de la bomba, se deberá alimentar el líquido de reacción a la presión de trabajo y registrar el flujo en la bureta de alimentación del líquido a una posición equis del controlador de la bomba.

Ya calibrados tanto los flujos de la bomba como los flujos de cada uno de los gases, se podrá operar el equipo de reacción con la confianza de que los flujos se mantendrán mas o menos constantes durante la reacción o reacciones.

Además de que para reacciones posteriores, se tendrá pleno conocimiento de la posición de los controladores, para establecer un flujo constante tanto en los gases como en el líquido.

3.- La carga del catalizador es una de las partes mas importantes de la reacción, ya que de un buen empaquetamiento dependerá una buena reacción y además que los resultados sean confiables y repetibles. En esta parte, debe tenerse especial cuidado ya que a partir de este momento las acciones que se realicen, tendrán un efecto directo en las condiciones del catalizador.

Bien, para este paso se tiene que desmontar el reactor, que fue previamente limpiado; después se deberá tamizar el catalizador, con la malla adecuada para asegurarse de que no se tendrá arrastre del mismo por toda la línea, hecho esto se realizará el empaquetamiento de acuerdo a la figura 3, en la cual se muestran el acomodo de las capas en el interior del reactor.

Una vez empacado el reactor, se monta nuevamente en el equipo de reacción, para probar fugas.

4.- La prueba de fugas se realiza elevando la presión hasta 50 kg/cm^2 con N_2 , suavemente para no arrastrar el catalizador, una vez alcanzada la presión se debe cambiar el flujo de N_2 por un flujo de H_2 , después de unos 5 min de flujo de H_2 , se pueden probar fugas en las uniones de la línea con una solución jabonosa, si a simple vista no se ven fugas, se deberá aislar el sistema de reacción y verificar en la pantalla del controlador y en los medidores de presión, que la presión no baje considerablemente (10 kg/cm^2), claro en función de las condiciones de operación que se emplearán; si la presión baja entonces se deberán buscar exhaustivamente las posibles fugas. Si no se encontraron fugas aparentes habrá que esperar 24hrs para ver si la presión del sistema no disminuyó considerablemente (10 kg/cm^2) aislando el sistema, es decir, cerrando las válvulas necesarias y apagando el equipo, si la presión disminuyó por debajo de los 40 kg/cm^2 , es logico pensar que existe una fuga que se tendrá que localizar antes de operar el equipo.

2.4 Sulfuración del catalizador.

La sulfuración se realiza en el mismo equipo donde se realiza la prueba de actividad catalítica; las condiciones de operación para la sulfuración son las siguientes:

Tabla 4. Condiciones de operación para la sulfuración.

Temperatura: 400°C
Presión: atmosférica
Flujo de la mezcla H ₂ /H ₂ S (15%Vol. de H ₂ S): 100ml/min
Cantidad de catalizador: 0.5g
Tiempo de sulfuración: 4 hrs

Para llevar a cabo la sulfuración, primero se despresuriza el equipo a la presión atmosférica y se eleva la temperatura a 400°C con N₂. una vez alcanzada esta temperatura se cambia el flujo de N₂ por el de la mezcla de H₂/H₂S, estableciendo un flujo de 100 ml/min. La sulfuración se realiza en un tiempo de 4 hrs, ya cumplido este tiempo se enfría el sistema hasta la temperatura ambiente, mientras tanto se presuriza el equipo a 50 kg/cm² con flujo de N₂. Para evitar la desactivación del catalizador se cambia la atmósfera de N₂ por una atmósfera de H₂, mediante un cambio de flujo, una vez que se alcance la presión del sistema. Se deja fluir unos 5 min al H₂ y después se puede aislar el sistema y apagar el equipo o bien, realizar una reacción.

2.5 Pureza de los reactivos.

n-heptano	99%(GQ), Fluka Chemika
Hidrógeno	99.999% Linde.
Nitrógeno	99.999% Linde.
Mezcla H ₂ /H ₂ S	15% H ₂ S y 85% H ₂ Linde.

2.6 Medición de la hidroconversión térmica.

Para determinar el efecto de la temperatura en la reacción de hidroconversión de n-heptano y poder restarlo al efecto del catalizador, que es el que realmente nos interesa, se realizaron las siguientes reacciones sin catalizador:

Tabla 7. Condiciones de operación para medir el efecto de la temperatura.

Temperatura	Condiciones de operación
400, 425, 450, 475°C	Flujo de H ₂ : 220 ml/min Flujo de n-heptano: 11.6 ml/h Presión: 46 kg/cm ² Tiempo de reacción: 5 hrs

La técnica de operación es la misma que para las pruebas de actividad catalítica, salvo que aquí solo se emplea carbonumcum.

2.7 Medición de la actividad catalítica (reacción).

Para medir la actividad catalítica se realizaron las siguientes reacciones:

Tabla 5. Reacciones para la medición de la actividad catalítica.

Catalizador	Catalizador	Temperatura (°C)
Serie 1 0%P	Serie 2 0%P	400, 425, 450, 475
Serie 1 1.5%P	Serie 2 1.5%P	400, 425, 450, 475
Serie 1 2.0%P	Serie 2 2.0%P	400, 425, 450, 475

Las condiciones de operación para cada reacción fueron las siguientes:

Tabla 6. Condiciones de operación para la medición de la actividad catalítica.

Presión: 46 kg/cm²
Flujo de H₂ : 220 ml/min
Flujo de n-heptano: 11.6 ml/h
Cantidad de catalizador: 0.5 g
Tiempo de reacción: 5 hrs

Para empezar la reacción es necesario verificar primero que el equipo no se halla despresurizado, ya que si esto ocurre, será necesario probar fugas y sulfurar otra vez; si no se despresuriza entonces se debe establecer la presión de trabajo a 46 kg/cm², además de establecer el flujo de H₂ necesario (220 ml/min), mientras tanto se puede ir elevando la temperatura del reactor hasta alcanzar la temperatura deseada (400, 425, 450, 475°C), y así también la temperatura en la zona de precalentamiento, ya establecidos el flujo de H₂, la temperatura y presión de operación, se puede alimentar el n-heptano al sistema, para su inmediata regulación y comenzar la reacción, el tiempo de reacción será de 5 hrs. el cual corre a partir de que las condiciones de operación ya se encuentran en régimen permanente, el muestreo se realizó en intervalos de una hora, las muestras se almacenaron para su posterior análisis.

Cabe mencionar que antes de empezar la experimentación. Se realizaron pruebas a las diferentes temperaturas (400, 425, 450 y 475°C) para establecer cuales eran las condiciones óptimas de reacción, además de tener conocimiento de si las reacciones eran repetibles. Con estos fines se probaron las temperaturas anteriores y en algunos casos se varió el flujo de alimentación de n-heptano de 11.6 ml/hr a 17ml/hr. Sin embargo estos cambios, no presentaron resultados, por lo que las condiciones de operación utilizadas, fueron las ya establecidas y que se mencionaron en la tabla 6. Es importante resaltar que estas condiciones de operación han sido probadas en otras experimentaciones y se ha establecido, que con estas condiciones no existen problemas de difusión interna ni externa.

El análisis de las muestras se realizó en un cromatógrafo de gases HP-5898 serie II.

Condiciones de operación del cromatógrafo:

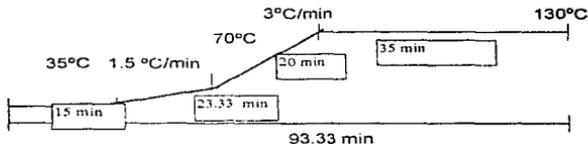
Tipo de columna: Columna capilar de Metil-silicona de 50 mts.

Temp. inyector: 250°C

Temp. detector: 300°C

Tiempo de equilibrio: 3 min

Programa de calentamiento:



Flujo de N_2 = 30 ml/min

Flujo de H_2 = 30 ml/min

Flujo de aire = 460 ml/min

Flujo auxiliar detector = 30 ml/min

Flujo venteo = 200 ml/min

Flujo purga = 3 ml/min

Flujo columna = 1 ml/min

Presión de cabeza de la columna = 28 lbs/plg²

El análisis de las muestras se basó, en la comparación de los tiempos de retención de los estándares, con los de las muestras obtenidas en las diferentes reacciones. La tabla SR muestra los tiempos de retención de los diferentes compuestos, extraída de la biblioteca electrónica del cromatógrafo después de analizados los estándares.

Tabla SR. Tiempos de retención de los diferentes compuestos.

Compuesto	Tiempo	Compuesto	Tiempo
i-pentano	5.719	isopropil benceno	47.456
n-pentano	6.296	secbutil ciclopentano	47.823
2,2 dimetil butano	7.346	isopropil ciclohexano	48.015
ciclopentano	8.424	2,2 dimetil octano	48.324
2,3 dimetil butano	8.520	3,5 dimetil octano	48.854
2 metil pentano	8.705	propil ciclohexano	49.035
3 metil pentano	9.423	n-butil ciclopentano	49.391
n-hexano	10.396	2,6 dimetil octano	49.820
2,2 dimetil pentano	12.105	n-propil benceno	50.231
metil ciclopentano	12.281	1,3 dimetil 2 etil ciclohexano	50.477
2,4 dimetil ciclopentano	12.603	meta etil tolueno	50.917
2,2,3 trimetil butano	13.055	p etil tolueno	51.092
Benceno	14.320	1,3,5 trimetil benceno	51.577
3,3 dimetil pentano	14.898	4 etil octano	51.859
ciclohexano	15.300	5 metil nonano	52.040
2 metil hexano	16.419	4 metil nonano	52.195
2,3 dimetil pentano	16.595	o etil tolueno	52.406
1,1 dimetil ciclopentano	16.783	3 etil octano	52.583
3 metil hexano	17.406	3 metil nonano	52.954
cis 1,3 dimetil ciclopentano	18.016	t 1 metil 4 isopropil ciclohexano	53.224
trans 1,3 dimetil ciclopentano	18.419	1,2,4 trimetil benceno	53.664
3 etil pentano	18.539	c 1 metil 3 propil ciclohexano	53.805
t 1,2 dimetil ciclopentano	18.616	terbutil ciclohexano	53.941
n-heptano	20.896	isobutil ciclohexano	54.044
metil ciclohexano	22.793	c 1 metil 4 i-propil ciclohexano	54.395
2,2 dimetil hexano	23.249	1 etil 2,3 dimetil ciclohexano	54.728
etil ciclopentano	24.339	isobutil benceno	54.889
2,5 dimetil hexano	24.679	n-decano	55.222
2,4 dimetil hexano	24.869	1,2,3 trimetil benceno	55.804
1,2,4 trimetil ciclopentano	25.534	1 metil 4 isopropil benceno	56.858
3,3 dimetil hexano	25.753	sec butil ciclohexano	57.010
1,2,3 trimetil ciclopentano	26.514	1 metil 2 isopropil benceno	57.126
2,3,4 trimetil pentano	26.832	1,3 dimetil benceno	57.880
tolueno	27.292	1 metil 3 propil benceno	58.086
2,3 dimetil hexano	28.372	1 metil 4 propil benceno	58.366
2 metil 3 etil pentano	28.529	n-butil benceno	58.433
2 metil heptano	29.305	1,3 dimetil 5 etil benceno	58.561
4 metil heptano	29.482	1,2 dimetil benceno	58.749
3,4 dimetil hexano	29.640	1 metil 2 propil benceno	59.204
1,2,4 trimetil ciclopentano	29.916	4 metil decano	59.650

2,2,4,4 tetrametil pentano	31.348	1,4 dimetil 2 etil benceno	59.927
t 1 etil 3 metil ciclopentano	31.902	1,3 dimetil 4 etil benceno	60.096
c 1 etil 2 metil ciclopentano	32.199	3 metil decano	60.396
t 1 etil 2 metil ciclopentano	32.372	1,2 dimetil 4 etil benceno	60.550
1 etil 1 metil ciclopentano	32.637	1 metil 3 terbutil benceno	60.740
t 1,2 dimetil ciclohexano	33.008	1,3 dimetil 2 etil benceno	61.029
n-octano	34.107	1,2 dimetil 3 etil benceno	62.140
isopropil ciclopentano	35.058	n-undecano	62.615
2 metil 4 etil hexano	35.858	1,2,4,5 tetrametil benceno	63.142
2,3,5 trimetil hexano	36.232	1,2,3,5 tetrametil benceno	63.429
c 1 etil 2 metil ciclopentano	36.406	1,2,3,4 tetrametil benceno	66.221
2,2 dimetil heptano	36.740		
c 1,2 dimetil ciclohexano	37.323		
4,4 dimetil heptano	37.563		
n-propil ciclopentano	37.967		
2,6 dimetil heptano	38.243		
1,1,3 trimetil ciclohexano	38.716		
3,5 dimetil heptano	39.094		
2,3,3 trimetil hexano	39.253		
3,3 dimetil heptano	39.398		
3 metil 3 etil hexano	39.763		
etilbenceno	40.317		
2,3,4 trimetil hexano	40.471		
t 1,2,4 trimetil ciclohexano	40.677		
1,3,5 trimetil ciclohexano	41.155		
meta xileno	41.404		
para xileno	41.522		
2,3 dimetil heptano	41.672		
3,4 dimetil heptano	41.891		
4 etil heptano	42.233		
2,3 dimetil 3 etil pentano	42.376		
4 metil octano	42.613		
2 metil octano	42.741		
3 metil octano	43.502		
orto xileno	43.974		
1 metil 2 propil ciclopentano	44.660		
c 1 etil 3 metil ciclohexano	44.810		
t 1 etil 4 metil ciclohexano	45.047		
isobutil ciclopentano	45.480		
2,2,6 trimetil heptano	46.091		
n-nonano	46.516		
t 1 etil 3 metil ciclohexano	46.767		
1 metil 1 etil ciclohexano	47.045		

2.8 Expresión de los resultados.

- Conversión total (X_T)%:

Número de moles de n-heptano transformados a productos por 100 moles de heptano alimentados. El número de moles de n-heptano transformados se ha calculado a partir de la suma de átomos de carbono de los productos de reacción obtenidos, dividido por el número de átomos de carbono del n-heptano.

$$X_T (\%) = (\sum \eta_{i,C} / 7 * \eta_{C7\text{ alim}}) * 100$$

- Rendimiento a producto (R_i)%:

Número de moles del producto i formados por 100 moles de n-heptano alimentados. Expresado en tanto por ciento de átomos de carbono.

$$R_i (\%) = (\eta_i * C_i / 7 * \eta_{C7\text{ alim}}) * 100$$

- Conversión de isomerización (X_i)%:

Sumatoria de los rendimientos de los productos de isomerización.

$$X_i (\%) = \sum R_i (\text{de productos de isomerización}).$$

- Conversión de hidro craqueo (X_{HC})%:

Sumatoria de los rendimientos de los productos de hidro craqueo.

$$X_{HC} (\%) = \sum R_i (\text{de productos de hidro craqueo}).$$

- Selectividad a producto (S)_i%:

Número de moles del producto *i* formados por 100 moles de n-heptano transformados. Expresado en tanto por ciento de átomos de carbono.

$$S_i (\%) = (\eta_i \cdot C_i / \sum (\eta_i \cdot C_i)) \cdot 100$$

- Tiempo de contacto (W/F):

$$W/F = \text{g de catalizador} / \text{moles de react. alimentado} \cdot \text{hr}^{-1} \quad (\text{g} \cdot \text{hr} / \text{mol})$$

- Constante de velocidad (k):

Para una reacción de primer orden se calculó de la siguiente manera:

$$k = (-\ln (1-X)) / (W/F)$$

k_i = constante de velocidad de isomerización.

k_{HC} = constante de velocidad de hidrocraqueo.

2.9 Algoritmo de cálculo.

Ejemplo de cálculo de la reacción 1.

DATOS

Muestra 1

Flujo volumétrico de n-heptano = 11.86 *m³/h*

Flujo másico de n-heptano =

$$(11.86 \text{ ml/h}) * (0.684 \text{ g n-C7/ml}) = 8.11224 \text{ g n-C7/h}$$

Flujo molar de n-C7 =

$$(8.11224 \text{ g n-C7/h}) / (100.077 \text{ g n-C7/mol}) = 0.08106 \text{ moles n-C7/h}$$

Flujo de No. de Carbonos alimentados =

$$(0.08106 \text{ moles n-C7/h}) * (7 \text{ átomos de C / 1 mol de n-C7}) = 0.5674 \text{ Átomos C/h}$$

Peso de la muestra de producto líquido = 5.8249 μ totales.

Tiempo de recolección = 60 min

Peso de la muestra ajustada a una hora =

$$(\text{peso de la muestra} / \text{tiempo de recolección}) * (60 \text{ min} / 1 \text{ h}) = \\ (5.8249 \text{ g tot} / 60 \text{ min}) * (60 \text{ min} / 1 \text{ h}) = 5.8249 \text{ g tot/h}$$

Resultados obtenidos del análisis cromatográfico.

COMPUESTO	ÁREA	% ÁREA ó % PESO
2MC ₆	67145	0.514512
3MC ₆	83079	0.636609
n-C ₇	1.29E7	98.84887

$$\Sigma A = 13050224 \longrightarrow 100\%$$

$$67145 \longrightarrow X$$

Gramos

$$\% P = (g A / g \text{ tot}) * 100$$

despejando g A

$$g A = (\% P / 100) g \text{ tot } \text{ ó } g \text{ muestra.}$$

Ejemplo

$$2MC_6 \longrightarrow (0.514512 \text{ g } 2MC_6 / g \text{ tot} / 100) * 5.8249 \text{ g tot} / h = 0.02996 \text{ g } 2MC_6$$

COMPUESTO	GRAMOS
$2MC_6$	0.02996
$3MC_6$	0.03708
$n-C_7$	5.75784
Σg	5.8248 g tot

Moles * No. de Carbonos

Ejemplo :

$$(\text{Gramos de } 2MC_6 / P.M. 2MC_6) * (7 \text{ Átomos C} / 1 \text{ mol } 2MC_6) =$$

$$(0.029996 \text{ g } 2MC_6 / 100.077 \text{ g } 2MC_6 : 1 \text{ mol } 2MC_6) * (7 \text{ Átomos C} / 1 \text{ mol } 2MC_6) = \\ = 0.00209627 \text{ Átomos C}$$

COMPUESTO	MOLES * No. CARBONOS
2MC ₆	0.00209
3MC ₆	0.00259
n-C ₇	0.40274
Σ Átomos C	0.40743 *

* Estos átomos de carbono son los que salen del sistema de reacción.

Moles muestra n-C₇ ó Átomos de C alimentados.

$$\begin{aligned}
 & (11.86 \text{ ml/h}) * (0.684 \text{ g/ml}) * (7 \text{ Átomos de C / 1 mol de n-C}_7) / (100.077 \text{ g/mol de n-C}_7) = \\
 & = 0.56742 \text{ Átomos de C/h}
 \end{aligned}$$

Relación ó Balance

$$100 (\text{C salida} / \text{C entrada}) = 0.40743 \text{ Átomos C/h} / 0.56742 \text{ Átomos C/h}$$

Compuesto	Relación ó Balance
2MC ₆	0.36944
3MC ₆	0.45711
n-C ₇	70.9773
Σ R	71.804

Conversión Total.

$$\%X_T = (\Sigma n_i C_i / 7 * n_{C_7} \text{ alimentados}) * 100$$

$$((0.00201 + 0.00259) / (0.56743)) * 100 = 0.8265$$

Selectividad a producto.

$$S_i (\%) = (n_i C_i / \sum (n_i C_i)) * 100$$

Ejemplo

$$2MC_6 \longrightarrow (0.0021 / (0.0021 + 0.0026)) * 100 = 44.6966$$

Compuesto	Selectividad
$2MC_6$	44.6966
$3MC_6$	55.3033
$\sum S_i$	100

Rendimiento a producto

$$R_i (\%) = (n_i C_i / \sum n_i C_i \text{ alimentación}) * 100$$

Ejemplo

$$2MC_6 \longrightarrow (0.0021 / 0.5675) * 100 = 0.3694$$

Compuesto	Rendimiento
$2MC_6$	0.36944
$3MC_6$	0.45711
$\sum R_i$	0.82655

Conversión de isomerización.

$$X_i (\%) = \sum R_{\text{isomerización}}$$

$$= 0.36944 + 0.45711 = 0.8265$$

Conversión de Craqueo.

$$X_C (\%) = \Sigma R_{\text{craqueo}}$$

* Como en esta muestra no hay compuesto de craqueo la $X_C = 0$

Tiempo de contacto.

$$W / F = \text{g de catalizador} / \text{Moles de n-C}_7 \text{ alimentados} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$0.5 \text{ g} / 0.08106 \text{ moles n-C}_7 / \text{h}$$

$$= 6.168 \text{ g} \cdot \text{h} / \text{mol n-C}_7$$

Constante de Velocidad.

$$K = (-\ln(1-X)) / (W/F)$$

$$K_T = (-\ln(1-0.8265)) / 6.168 = 0.00134$$

$$K_I = (-\ln(1-0.8265)) / 6.1682 = 0.00134$$

Capítulo 3.

Resultados.

3.1 Hidroconversión de n-heptano.

Con las condiciones de operación indicadas en la sección 2.7 se midió la actividad catalítica de las dos series de catalizadores, para reacciones de hidroconversión de n-heptano. Los resultados para ambas series se reportarán de la siguiente manera, así como los resultados de las pruebas del efecto de la temperatura.

Para la serie 1 (relación $X_{T,O_2}=0.50$) los resultados se darán en la sección 3.1.1, así pues para la serie 2 (relación $X_{T,O_2}=0.95$) los resultados se encontrarán en la sección 3.1.2, mientras que los resultados de la hidroconversión térmica se darán en la sección 3.2

Es importante mencionar que cada uno de los puntos de las tablas y gráficas son el promedio de varias medidas a distintos tiempos de reacción con una desviación estándar no mayor del 10% del valor promedio, por lo que los puntos que no cumplieron con esta condición, no fueron tomados en cuenta. Las mediciones seleccionadas para calcular el valor promedio de la actividad catalítica fueron aquellas en que el catalizador presentó un comportamiento estable.

3.1.1 Serie 1 (relación $X_{T,O_2}=0.5$).

Con las condiciones generales dadas en el apartado 2.7 se llevó a cabo la reacción de hidroconversión de n-heptano.

En estas condiciones experimentales el n-heptano sufre principalmente reacciones de isomerización (2 metil hexano, 3 metil hexano, 3 etil pentano y t-1,2 dimetil ciclopentano) los cuales fueron identificados con la tabla SR de la sección 2.7.

Los resultados de conversión total (conversión de isomerización) de n-heptano (X_T), rendimiento a cada producto (R_i) y las correspondientes selectividades a cada producto se dan en la tabla 1.III.

Cada uno de los puntos de las tablas y gráficas es el resultado de varias medidas a distintos tiempos de reacción. Las mediciones seleccionadas para calcular el valor promedio de actividad catalítica fueron aquellas en que el catalizador presentó un comportamiento estable, es decir, que como ya se dijo la desviación estándar de los puntos seleccionados no rebasa el 10% del valor promedio.

Rendimientos a productos.													Selectividad productos (isomerización)		a
%P	T (°C)	X _{Ti(10)}	2MC ₆	3MC ₆	3EC ₅	1,2DM: CC ₅	1,4D2 EB	1- BCC ₅	n-C ₄	n-C ₅	n-C ₆	2MC ₅	3MC ₅		
0%	475	1.422	0.598	0.750	0.000	0.073	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	44.362	55.638		
0%	450	0.625	0.194	0.261	0.000	0.000	0.170	0.000	0.000	0.000	0.000	42.637	57.362		
0%	425	0.137	0.000	0.074	0.000	0.000	0.000	0.062	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000		
0%	400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
1.5%	475	1.794	0.452	0.700	0.642	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	39.236	60.763		
1.5%	450	0.572	0.231	0.341	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	40.364	59.635		
1.5%	425	0.141	0.000	0.141	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000		
1.5%	400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
2.0%	475	3.714	1.528	1.905	0.000	0.136	0.000	0.000	0.046	0.047	0.050	44.51	55.491		
2.0%	450	1.241	0.529	0.712	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	42.627	57.373		
2.0%	425	0.301	0.118	0.183	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	39.202	60.79		
2.0%	400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		

Tabla 1.III. Actividad catalítica de los catalizadores de la serie 1.

Rendimientos a productos.													Selectividad productos (isomerización)		a
%P	T (°C)	X ₁₁ (s)	2M _{C6}	3M _{C6}	3EC ₅	11.2DM CC ₅	1.4D2 EB	1- BCC ₅	n-C ₄	n-C ₅	n-C ₆	2M _{C5}	3M _{C5}		
0%	475	1.422	0.596	0.750	0.000	0.073	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	44.352	55.638		
0%	450	0.625	0.184	0.261	0.000	0.000	0.170	0.000	0.000	0.000	0.000	42.637	57.362		
0%	425	0.137	0.030	0.074	0.000	0.000	0.000	0.062	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00		
0%	400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
1.5%	475	1.794	0.452	0.709	0.642	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	39.236	60.763		
1.5%	450	0.572	0.231	0.341	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	40.384	59.615		
1.5%	425	0.141	0.060	0.141	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00		
1.5%	400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
2.0%	475	3.714	1.528	1.505	0.000	0.136	0.000	0.000	0.046	0.047	0.050	44.51	55.491		
2.0%	450	1.241	0.529	0.712	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	42.627	57.373		
2.0%	425	0.301	0.110	0.183	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	39.202	60.79		
2.0%	400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		

Tabla 1.III. Actividad catalítica de los catalizadores de la serie 1.

En la figura 1.III. se presenta el comportamiento de un catalizador (NiWR50%P(2.0)) en función del tiempo de reacción a la temperatura de 475°C.

Todos los catalizadores a las cuatro temperaturas presentan un comportamiento similar.

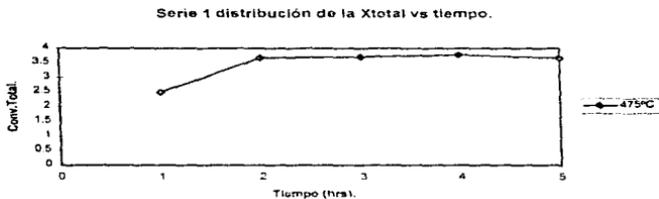


Figura 1.III. Conversión total de n-heptano en función del tiempo para el catalizador NiWR50%P(2.0) a 475°C.

El orden de experimentación para todos los catalizadores, partió de la temperatura mas alta a la temperatura mas baja, al final de la experimentación se repetía la primera temperatura, para verificar que el catalizador no sufría desactivación alguna.

La variación de la conversión total (isomerización) con la temperatura, se presenta en la figura 2.III. Se observa, en general, para todos los catalizadores que la conversión total aumenta con la temperatura.

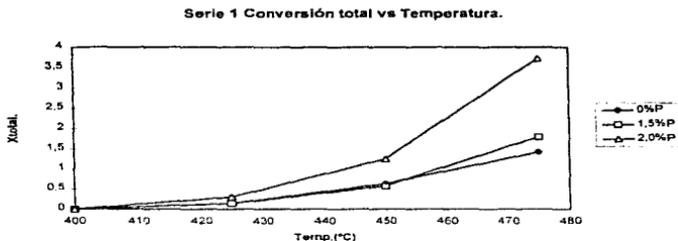


Figura 2.III. Conversión total de n-heptano en función de la temperatura.

La variación de la constante de velocidad de reacción total (isomerización) en función del contenido de fósforo en los catalizadores se presenta en la figura 3.iii.

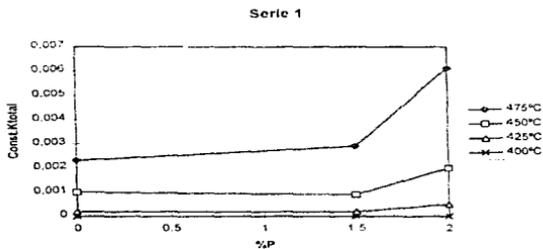


Figura 3.III. Variación de la constante de velocidad total en función del contenido de fósforo.

Se observa que a 400°C la actividad no cambia al aumentar el contenido de fósforo. A 425°C la actividad cambia muy débilmente al aumentar el %P. A las temperaturas de 450 y 475°C los cambios son mas notorios, con una tendencia de aumentar la actividad con el incremento de fósforo.

Al representar en la figura 4.III el $-\ln K_T (K_i)$ para cada catalizador en función del inverso de la temperatura.

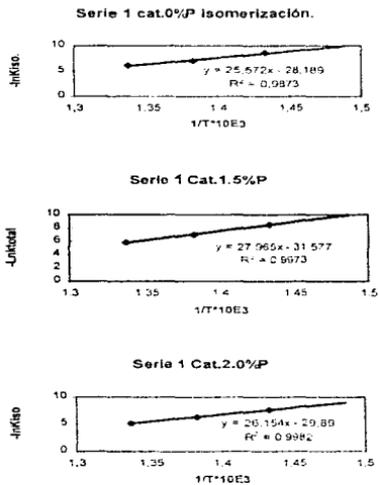


Figura 4.III. Variación de la constante de velocidad total en función del inverso de la temperatura.

Se observa que todos los valores se ajustan a una ecuación de Arrhenius. Por lo que de la pendiente de estas rectas se han calculado las energías de activación aparentes que se dan en la tabla 2. III.

Tabla 2.III. Energías de activación aparente para los catalizadores de la serie 1.

Catalizador.	Eact. (kcal/mol) Total (isomerización).
0.0%P	50.86
1.5%P	55.55
2.0%P	51.96

Todos los catalizadores tienen energías de activación aparente para la reacción de isomerización muy similar, los valores de energía de activación son muy altos, lo cual se refleja en la baja actividad catalítica de estos catalizadores.

Los rendimientos a los productos de isomerización $2MC_6$ y $3MC_6$ (dados en la tabla 1. III.) tienden a aumentar con el incremento de la temperatura por todos los catalizadores. Estos valores se han representado en función del contenido de fósforo en la figura 5. III para todas las temperaturas experimentadas.

La selectividad a estos productos, en función del contenido de fósforo se representa en la figura 6. III para las temperaturas de 450 y 475°C.

Las selectividades a $2MC_6$ y del $3MC_6$ permanecen constantes con la variación del fósforo y prácticamente paralelas entre sí, para la temperatura de 475°C y para la temperatura de 450°C, se observa que el comportamiento de ambos compuestos es opuesto, es decir, que mientras uno se consume el otro se forma. Para las temperaturas de 425 y 400°C los resultados de selectividad de estos productos son tan pequeños que no se tomaron en consideración.

Serie 1 rendimiento a 2MC6.



Serie 1 rendimiento a 3MC6.

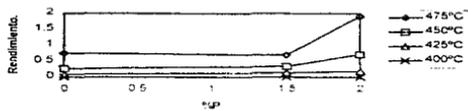


Figura 5.III. Variación del rendimiento a 2MC₆ y 3MC₆ en función del %P.

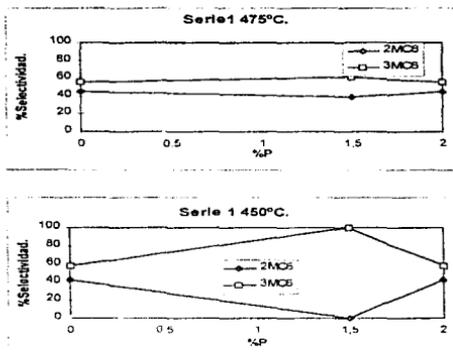


Figura 6.III. Variación de la selectividad en función del %P.

También se ha calculado la relación de los isómeros $3MC_6/2MC_6$ en función de la temperatura. Ésto se ha representado en función del %P en la figura 7.III.

Esta relación presenta un aumento ligero al incrementar el contenido de fósforo a la temperatura de 475°C y se observa un máximo para el catalizador de 1.5%P. Al parecer el P retarda el equilibrio de la reacción de isomerización. Para las temperaturas de 450 y 425, la relación sufre una interrupción debido a la división entre cero, provocada por el valor de 100% de selectividad para 3MCS.

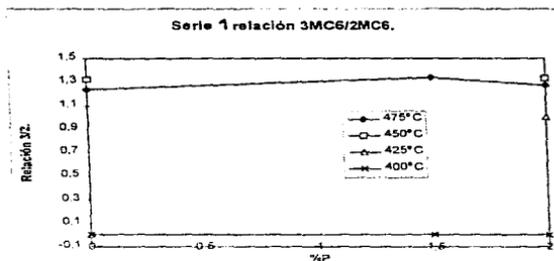


Figura 7.III. Variación de la relación 3MC₆/2MC₆ en función del %P.

Con respecto a los compuestos 3EC₃, t-1,2DMCC₅, 1,4DM2EB, 1-BCC₆, n-C₄, n-C₅ y n-C₆ su presencia sólo fue evidente en algunas condiciones; por ejemplo el 3MC₅ se presentó a la temperatura de 475°C y en el catalizador con 1.5%P y el t-1,2DMCC₅ se presentó a la temperatura de 475°C y en los catalizadores con 0.0 y 2.0%P. Sus resultados se visualizan en la tabla 1.III.

3.1.2 Serie 2 (Relación $X_{T,O_2}=0.95$).

Con las condiciones generales dadas en el apartado 2.5 se llevó a cabo la reacción de hidroconversión de n-heptano.

En estas condiciones experimentales el n-heptano sufre principalmente reacciones de isomerización (2 metil hexano, 3 metil hexano) los cuales fueron identificados con la tabla SR de la sección 2.7.

Los resultados de conversión total (conversión de isomerización) de n-heptano (X_T), rendimiento a cada producto (R_i) y las correspondientes selectividades a cada producto se dan en la tabla 3.III.

Cada uno de los puntos de las tablas y gráficas es el resultado de varias medidas a distintos tiempos de reacción. Las mediciones seleccionadas para calcular el valor promedio de actividad catalítica fueron aquellas en que el catalizador presentó un comportamiento estable, es decir, que como ya se dijo la desviación estándar de los puntos seleccionados no rebasa el 10% del valor promedio.

Rendimiento a productos.											Selectividad productos (isomerización).		a
%P	T (°C)	X _{II(mol)}	2MC ₆	3MC ₆	2,4D MC ₅	1,1D MCC ₅	1,2D MCC ₅	2,3D MC ₅	4MC ₅	MCC ₅	2MC ₅	3MC ₅	
0%	475	4.7025	1.975	2.2026	0.068	0.171	0.155	0.131	0.000	0.000	47.276	52.724	
0%	450	1.4922	0.691	0.801	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	49.314	53.688	
0%	425	0.5505	0.193	0.2545	0.000	0.000	0.000	0.000	0.047	0.056	43.128	56.871	
0%	400	0.1101	0.000	0.1101	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	
1.5%	475	0.3948	0.165	0.2295	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	41.875	58.125	
1.5%	450	0.091	0.000	0.091	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000		
1.5%	425	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100	
1.5%	400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
2.0%	475	0.5654	0.239	0.3255	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	42.338	57.662	
2.0%	450	0.2450	0.096	0.1492	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	39.152	60.848	
2.0%	425	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
2.0%	400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

Tabla 3.III. Actividad catalítica de los catalizadores de la serie 2.

%P	T (°C)	X _{1,163}	Rendimiento a productos.								Selectividad productos (isomerización).	
			2MC ₆	3MC ₆	2.4D MC ₅	1.1D MCC ₅	1.1.2D MCC ₅	2.3D MC ₅	4MC ₆	MCC ₆	2MC ₆	3MC ₆
0%	475	4.7025	1.975	2.2625	0.068	0.171	0.155	0.131	0.000	0.000	47.276	52.724
0%	450	1.4922	0.691	0.801	0.030	0.060	0.060	0.000	0.000	0.000	46.314	53.686
0%	425	0.5505	0.193	0.2545	0.000	0.000	0.000	0.000	0.047	0.056	43.128	56.871
0%	400	0.1101	0.090	0.1191	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
15%	475	0.3948	0.165	0.2295	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	41.825	58.175
15%	450	0.091	0.030	0.061	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
15%	425	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100
15%	400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
20%	475	0.5654	0.239	0.3255	0.030	0.060	0.000	0.000	0.000	0.000	42.338	57.662
20%	450	0.2450	0.096	0.1492	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	39.152	60.848
20%	425	0.030	0.009	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
20%	400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabla 3.III. Actividad catalítica de los catalizadores de la serie 2.

En la figura 8.III. se presenta el comportamiento de un catalizador (NiWR95%P(1.5)) en función del tiempo de reacción a la temperatura de 475°C.

Todos los catalizadores a las cuatro temperaturas presentan un comportamiento similar.

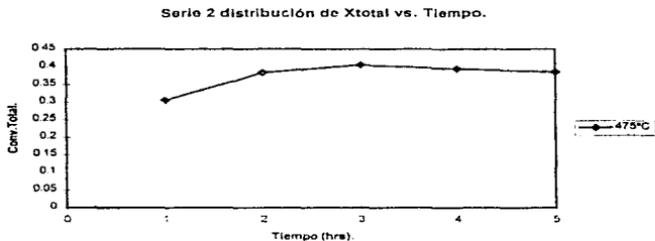


Figura 8.III. Conversión total de n-heptano en función del tiempo para el catalizador NiWR95%P(1.5) a 475°C.

El orden de experimentación para todos los catalizadores, partió de la temperatura mas alta a la temperatura mas baja, al final de la experimentación se repetía la primera temperatura, para verificar que el catalizador no sufría desactivación alguna.

La variación de la conversión total (isomerización) con la temperatura, se presenta en la figura 9.III.

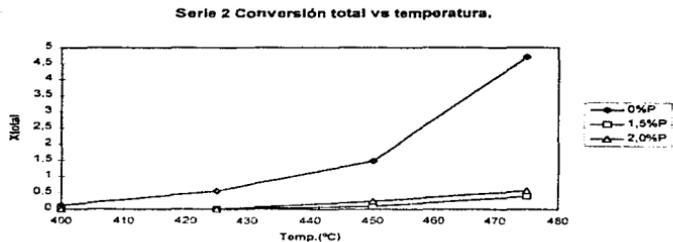


Figura 9.III. Conversión total de n-heptano en función de la temperatura.

Se observa, en general, para todos los catalizadores que la conversión total aumenta con la temperatura, aunque para el catalizador de 1.5%P la actividad es menor que la del 2.0%P, y por su parte el catalizador con 0%P la actividad es considerablemente mayor.

La variación de la constante de velocidad de reacción total (isomerización) en función del contenido de fósforo en los catalizadores se presenta en la figura 10.III.

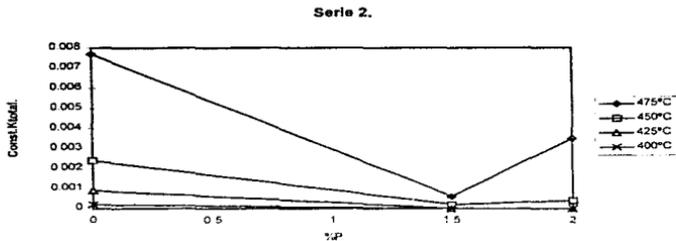


Figura 10.III. Variación de la constante de velocidad total en función del contenido de fósforo.

Se observa que a 400°C la actividad no cambia al aumentar el contenido de fósforo. A 425°C la actividad disminuye muy débilmente al aumentar el %P. A la temperatura de 450 y 475°C los cambios son más notorios, con una tendencia a disminuir la actividad con el incremento de fósforo. En todos los casos se presenta un mínimo en el catalizador con 1.5%P; en el caso de la temperatura de 475°C es más notorio. Lo cual puede indicar que este catalizador retrasa la actividad catalítica.

Al representar en la figura 11.III el $-\ln K_T (K_i)$ para el catalizador NiWR95%P(0) en función del inverso de la temperatura, se observa que todos los valores se ajustan a una ecuación de Arrhenius. Por lo que de la pendiente de esta recta se han calculado la energía de activación aparente que es igual a 48.23 kcal/mol.

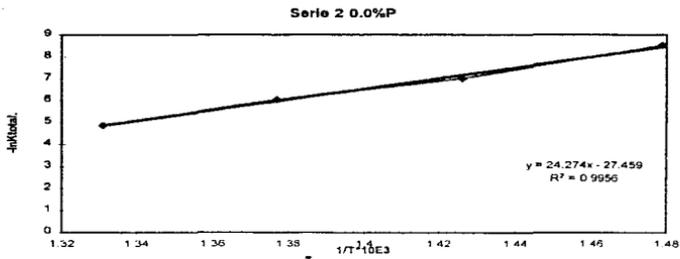


Figura 11.III. Variación de la constante de velocidad total en función del inverso de la temperatura.

Cabe aclarar que los valores de las otras dos energías de activación (para los catalizadores 1.5 y 2 0%P) no se dan debido a que los puntos de evaluación solo eran dos, y por lo tanto no es factible un cálculo de regresión lineal, pero suponemos que sus valores serían muy parecidos al del catalizador con 0%P. Los valores de energía de activación son muy altos, lo cual se refleja en la baja actividad catalítica de estos catalizadores.

Los rendimientos a los productos de isomerización 2MC₆ y 3MC₆ (dados en la tabla 3.III) tienden a disminuir con el incremento de la temperatura por todos los catalizadores. Estos valores se han representado en función del contenido de fósforo en la figura 12.III para todas las temperaturas experimentadas.

ESTA COPIA DE ESTE TEST NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

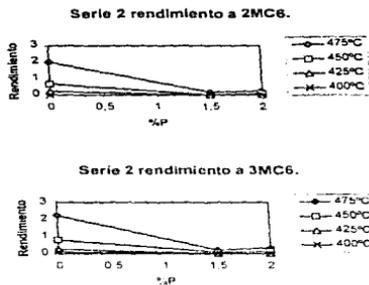


Figura 12.III. Variación del rendimiento a 2MC₆ y 3MC₆ en función del %P.

La selectividad a estos productos, en función del contenido de fósforo se representa en la figura 13.III para las temperaturas de 450 y 475°C.

La selectividad a 2MC₆ y 3MC₆ a la temperatura de 475°C permanecen constantes con la variación del fósforo y prácticamente paralelas entre sí. En el caso del 3MC₆ a la temperatura de 450°C se presenta un máximo para el catalizador con 1.5%P con las mismas características se presenta un mínimo para el 2MC₆.

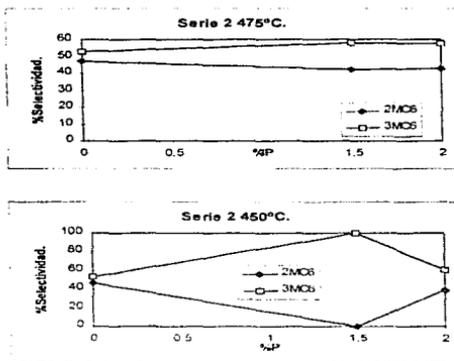


Figura 13.III. Variación de la selectividad en función del %P.

También se a calculado la relación de los isómeros $3MCS/2MCS$ en función de la temperatura. Esto se ha representado en función del %P en la figura 14.III

Esta relación presenta un ligero aumento al incrementar el contenido de fósforo. Se observa un máximo para el catalizador de 1.5%P. Al parecer el P retarda el equilibrio de la reacción de isomerización. Las temperaturas de 450 y 425°C presentan puntos aislados para los catalizadores de 0 y 2.0%P.

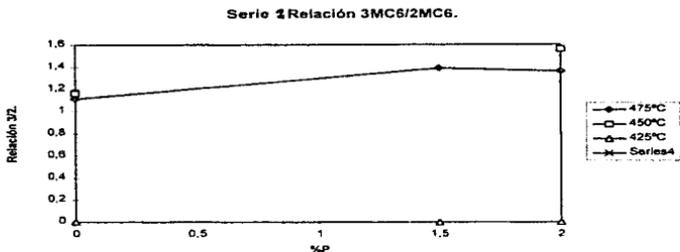


Figura 14.III. Variación de la relación 3MC₆/2MC₆ en función del %P.

3.2 Hidroconversión térmica.

Se examinó la posibilidad de que el n-C₇ se descomponga térmicamente en el intervalo de 400-475°C y en las condiciones de operación mencionadas en el apartado 2.6.

En estas condiciones de operación no tienen lugar reacciones de craqueo, isomerización, o alguna otra.

Por lo que de esta prueba se vió que las reacciones de hidroconversión son difíciles de lograr sin un catalizador, y apoya los resultados obtenidos, puesto que para ambas series las energías de activación fueron altas y la actividad catalítica baja.

Capítulo 4.

Análisis y discusión
de resultados.

El análisis y discusión de resultados se efectuara en el mismo orden de aparición en el capítulo III. Es decir, se presentará en cuatro secciones las cuales comprenderán: 4.1 Análisis y discusión de la serie 1, 4.2 Análisis y discusión de la serie 2, 4.3 Análisis y discusión de los mecanismos de reacción.

4.1 Análisis y discusión de la serie 1.

En esta serie de catalizadores el n-heptano sufrió principalmente reacciones de isomerización obteniéndose como principales productos: 2 metil hexano, 3 metil hexano, 3 etil pentano y t-1,2 dimetil ciclopentano.

Cabe hacer notar que como se ve en la tabla 1.III los compuestos 3EC₅ y t-1,2 dimetil ciclopentano, solo se presentan en algún punto y por eso su comportamiento no fue muy estudiado.

Los catalizadores de esta serie tienen un comportamiento similar al presentado en la figura 1.III, en la cual se puede ver que la conversión total (isomerización) aumenta en las primeras dos horas para después estabilizarse durante el resto del tiempo de reacción. Aún cuando esta conversión no es alta se logra ver que el catalizador alcanza una estabilidad total para la tercera hora de reacción. El motivo por el cual esta conversión no es alta se atribuye a la presencia de carbón en la superficie del catalizador, esta presencia obviamente obstruye los centros ácidos del catalizador impidiendo que se realice la reacción. Guillermo González¹¹, en su trabajo de tesis obtuvo el mismo comportamiento del catalizador para las reacciones de HDS y HDN y atribuyó el envenenamiento del catalizador a la presencia de compuestos de S y N en la superficie del catalizador además de obviamente carbón, en este trabajo no se sabía cual era el agente que realmente envenenaba en mayor cantidad y facilidad el catalizador y por lo tanto era el causante de las bajas conversiones y la rápida inactivación del catalizador, pero en el actual trabajo la reacción solo incluía un hidrocarburo (n-heptano), por lo cual el envenenamiento del catalizador solo podía ocurrir por la presencia de carbón, esta presencia es tal que, para la segunda hora de reacción, el catalizador

se encuentra estable, lo cual no es malo, pero se esperaría que la conversión fuera mayor ó que el catalizador no se desactivara tan rápidamente.

En cuanto al efecto de la temperatura representado en la figura 2.III se puede ver que con el incremento de la misma existe un aumento en la conversión total, además también podemos ver que el catalizador con 2%P presenta la conversión mas alta para la temperatura de 475°C; digamos que en el orden de conversión alcanzada, el catalizador con 2%P fue el que mejor conversión presento, seguido del catalizador con 1.5%P y por último el catalizador con 0%P. Ésto nos permite asegurar que el catalizador con 2%P fue el mas activo de los tres catalizadores, lo cual es congruente, ya que el catalizador que ofrece una acidez especifica mayor, una mayor acidez superficial, así como la mayor fuerza ácida, también es importante resaltar que para estos catalizadores el área especifica permanece prácticamente constante por lo que la acidez del catalizador, es realmente el factor que determina la actividad del catalizador⁵¹. Por la misma situación la conversión obtenida por el catalizador con 1.5%P es tan parecida al catalizador con 0%P, ambos catalizadores presentaron propiedades muy parecidas.

En cuanto al efecto del P representado en la figura 3.III se puede ver que la constante de velocidad aumenta con el contenido de fosforo, además de que para la temperatura de 475°C se obtuvieron los valores mas altos. También se observa que a la temperatura de 400°C no existe reacción alguna. De estos resultados podemos decir que el catalizador con 2%P es el catalizador que acelera mas la reacción para todas las temperaturas, ésto también se debe a las propiedades ácidas del catalizador, ya que es bien sabido que para las reacciones de hidroconversión los catalizadores con mayor acidez son los mas adecuados, aunque por otro lado también se sabe que el fósforo tiene una función de neutralización de los centros ácidos, es decir, que convierte los centros de fuerza baja en centro de fuerza medio y los de fuerza alta igual⁴¹, por este motivo se cree que las conversiones no fueron altas y se cree también que el catalizador no tiene muchos centros ácidos de fuerza alta.

Con la finalidad de obtener las energías de activación se ajustaron los datos de $-\ln K_{\text{total}}$ (isomerización) a la ecuación de Arrhenius obteniéndose con ello líneas rectas con un buen coeficiente de correlación ($R^2 = 0.98$) estos datos están representados en la figura 4.III. Las energías de activación para todos los catalizadores se presentan en la tabla 2.III y como se puede ver, los valores son muy altos (del orden de 50 Kcal/mol), por ésto las conversiones obtenidas con estos catalizadores son tan bajas.

Los rendimientos a los productos $2MC_6$ y $3MC_6$ representados en la figura 5.III aumentan con el contenido de fósforo y con el incremento de la temperatura, siendo siempre la temperatura de 475°C y el catalizador con 2%P los de mas alto rendimiento.

La selectividad a estos productos se presenta en la figura 6.III, para el $2MC_6$ y $3MC_6$ se puede ver que la selectividad no cambia significativamente con el incremento en el contenido de P para las temperaturas de 475 y 450°C. A las temperaturas de 425 y 400°C la actividad catalítica fue tan pequeña que no se podía definir un comportamiento y por lo tanto, no se analizaron. Ésto nos hace pensar que el contenido de P no varía las propiedades de actividad catalítica.

De la determinación de la relación $3MC_6/2MC_6$ representada en la figura 7.III se ve que a la temperatura de 450 y 475°C la relación no es notablemente afectada y presenta un máximo para el catalizador con 1.5%P, mientras que para las temperaturas de 400 y 425°C no hay reacción y por lo tanto no podemos decir nada concreto de estas dos temperaturas.

4.2 Análisis y discusión de la serie 2.

En esta serie de catalizadores el n-heptano sufrió principalmente reacciones de isomerización obteniéndose como principales productos: 2 metil hexano y 3 metil hexano.

Los catalizadores de esta serie tienen un comportamiento similar al presentado en la figura 8.III, en la cual se puede ver que la conversión total

(isomerización) aumenta en las primeras dos horas para después estabilizarse en el resto del tiempo de reacción. Aún cuando esta conversión no es alta se logra ver que el catalizador alcanza una estabilidad total para la tercera hora de reacción. El motivo por el cual esta conversión es el mismo por el cual no fue alta la conversión de los catalizadores de la serie 1.

En cuanto al efecto de la temperatura representado en la figura 9.III se puede ver que con el incremento de la misma existe un ligero incremento en la conversión total, sin embargo en esta serie los catalizadores con fósforo tienen una actividad menor que el catalizador sin fósforo.

Esto nos permite asegurar que el catalizador con 0%P fue el más activo de los tres catalizadores, en esta serie la explicación de este fenómeno, no se puede explicar por el efecto de la acidez^(b). Los resultados de acidez son muy parecidos a los de la serie 1, sin embargo este trabajo arrojó una respuesta aún más acertada, puesto que los valores de área específica disminuyen considerablemente con el contenido de fósforo, provocando que conforme aumenta el contenido de fósforo existan menos sitios activos expuestos, además de que los catalizadores se desactivan rápidamente, haciendo que por este efecto los catalizadores de la serie 2 sean menos activos al aumentar el contenido de fósforo.

En cuanto al efecto del P representado en la figura 10.III se puede ver que la constante de velocidad disminuye considerablemente con el contenido de fósforo, además de que para la temperatura de 475°C los valores obtenidos son los más drásticos de todos ya que presentan un decaimiento porcentual de la siguiente manera: 0%P: 0%, 1.5%P: -92.21%, 2.0%P: -54.55%. Esto nos sirve para ver que con esta serie de catalizadores, el incremento en el contenido de fósforo provoca una desaceleración de la reacción. Para las temperaturas 400, 425 y 450°C el efecto es menos pronunciado pero aún es visible.

Con la finalidad de obtener las energías de activación se ajustaron los datos de $-\ln K_{\text{total isomerización}}$ a la ecuación de Arrhenius obteniéndose con ello líneas rectas con un buen coeficiente de correlación ($R^2 = 0.98$); estos datos están

representados en la figura 11.III. Cabe mencionar que para esta serie solo se tomó en cuenta el catalizador con 0%P, debido a que los catalizadores con 1.5 y 2.0%P solo presentaron dos puntos en el gráfico, por lo que evaluar la regresión lineal no era posible. La energía de activación para el catalizador con 0%P es de 48.23 kcal/mol, como se puede ver el valor de este catalizador es parecido al de los catalizadores de la serie 1, y por tal motivo no resulta aventurado decir que las energías de activación de los catalizadores con 1.5 y 2.0%P de la serie 2, serían muy parecidos a este valor, además de que para estos catalizadores la actividad fue muy baja por el mismo motivo expuesto para la serie 1.

Los rendimientos a los productos $2MC_6$ y $3MC_6$ representados en la figura 12.III disminuyen con el contenido de fósforo y con la disminución de la temperatura, siendo siempre la temperatura de 475°C y el catalizador con 0%P los de mas alto rendimiento.

La selectividad a estos productos se presenta en la figura 13.III, para el $2MC_6$ y $3MC_6$ se puede ver que la selectividad permanece constante para todos los catalizadores en general con el incremento del contenido de fósforo a la temperatura de 475°C, sin embargo para la temperatura de 450°C se puede ver un máximo para el $3MC_6$ y un mínimo para el $2MC_6$, en el catalizador con 1.5%P, este cambio se da en la misma proporción, lo cual nos indica que el catalizador con 1.5%P es altamente selectivo para $3MC_5$.

A las temperaturas de 425 y 400°C realmente no hay reacción por lo que no se presentan sus esquemas.

De la determinación de la relación $3MC_6/2MC_6$ representada en la figura 14.III se ve, en términos generales, un incremento en la relación con el incremento del %P, pero cabe hacer notar que para las temperaturas de 425 y 450°C se presentan puntos aislados y que para la temperatura de 400°C no hay reacción.

4.3 Análisis y discusión de los mecanismos de reacción.

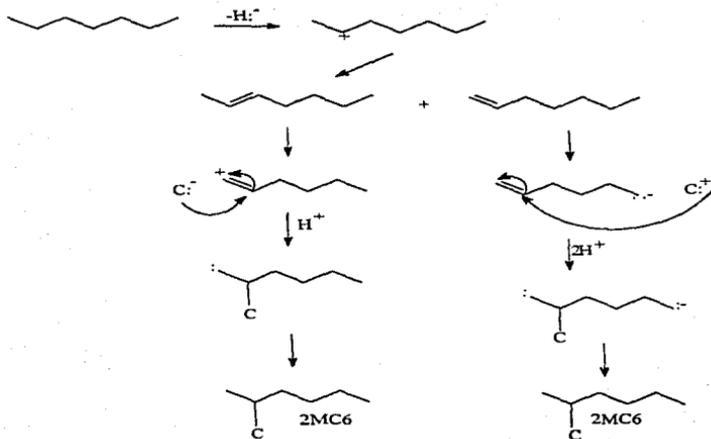
En esta sección se proponen los posibles mecanismos de reacción para los compuestos de isomerización obtenidos con las dos series de catalizadores.

Estos mecanismos se basaron en trabajos efectuados con anterioridad y reportados en la literatura^(22,23,24,28).

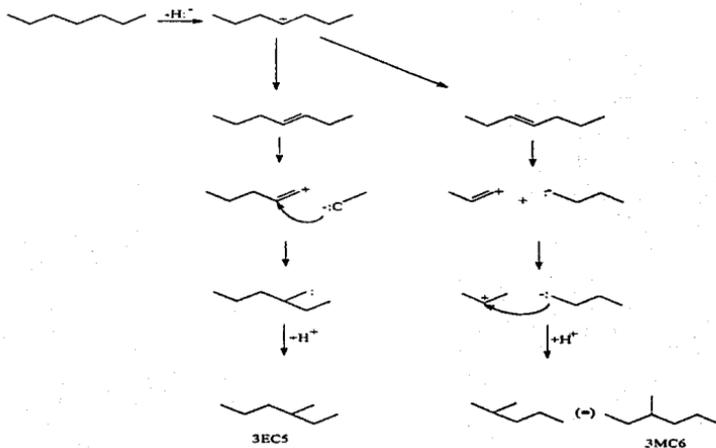
En especial el trabajo elaborado por Kaoru Fujimoto y col.⁽²²⁾ sirvió como fundamento para elaborar los mecanismos de reacción de todos los compuestos, ya que propone una teoría llamada "Spilled-over hydrogen" la cual permite explicar como las reacciones de isomerización se llevan a cabo en sitios ácidos diferentes y contiguos.

Las posibles estructuras del catalizador, planteadas por el Ing. José Angel Ojeda⁽⁵⁾ nos permiten visualizar el tipo de centros activos disponibles en el catalizador y cuales podrían ser las interacciones del mismo con las moléculas de n-heptano.

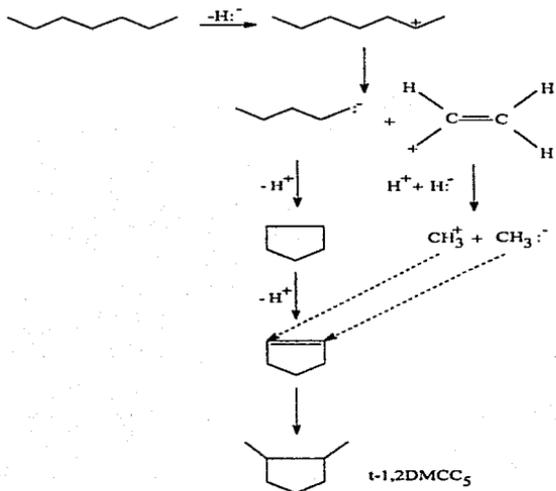
El mecanismo de reacción propuesto para el compuesto 2 metilhexano es el siguiente:



Los mecanismos de reacción propuestos para los compuestos 3 metilhexano y 3EC₅ son los siguientes:



El mecanismo de reacción propuesto para el compuesto t-1,2-DMCC₅ es el siguiente:



La nomenclatura usada en los mecanismos de reacción es la siguiente:

H:^-	Hidruro
H^+	Protón
	Ión Carbonio
---:^-	Carbanión
---:	Carbeno
(=)	Equivalencia

Cabe hacer notar que los mecanismos anteriores son posibles, gracias a que el catalizador cuenta con sitios activos lo suficientemente cercanos como para permitir, que simultáneamente se desprenda un hidruro de la molécula base (n-heptano) para dar origen al carbocatión y que por otro lado se realice la disociación del hidrogeno produciendo H^+ y H^- . Estos dos pasos son de vital importancia, ya que la presencia de ambos nos proporcionarán la posibilidad de que cualquier necesidad de la reacción, sea cubierta por el propio sistema.

Los pasos básicos de estos mecanismos se pueden enunciar de la siguiente manera⁽²²⁾:

1. Deshidrogenación de n-alcenos a n-alcenos sobre el metal noble.
2. La isomerización del alqueno a isoalqueno sobre el sólido ácido.
3. La hidrogenación del isoalqueno a isoalcano sobre el metal noble.

El hidrogeno es disociado sobre el metal noble y extendido por toda la zeolita. Los protones actúan como el ácido y sustraen el hidruro del alcano o ataca los átomos del carbono directamente, para isomerizar o craquear.



Al comparar la actividad de los catalizadores de la serie 1 y la serie 2, se nota una gran diferencia, ya que los de la serie 1 producen un mayor número de

compuestos, ésto debido principalmente a que los centros activos se encuentran en mayor cantidad y mas expuestos, como consecuencia del acomodo de la titania-alúmina. Puesto que en la serie 1 la relación titania-alúmina es $X_{TiO_2}=0.50$ existe una mayor área superficial, para la serie 2 la relación es $X_{TiO_2}=0.95$ lo que implica que el acomodo sea mas compacto resultando así una menor área superficial⁽⁵⁾.

También se puede notar que ninguno de los catalizadores tiene la fuerza ácida suficiente para producir reacciones de hidrocrackeo, ya que se sabe que estas reacciones son favorecidas en catalizadores con centros ácidos fuertes^(25,26). Por esta situación es posible asegurar que los catalizadores de la series 1 y 2 no cuentan con este tipo de sitios, ya que los productos obtenidos son solo de isomerización, la cual es una reacción que necesita centros ácidos de fuerza media.

Capítulo 5.

Conclusiones y Bibliografía.

Los resultados obtenidos en esta experimentación dan origen a las siguientes conclusiones:

- Los catalizadores de la serie 1 y los de la serie 2, no son aptos para reacciones de hidroconversión.
- Ninguna de las dos series cuenta con centros ácidos de fuerza tal que permitan reacciones de hidrocraqueo (centros ácidos de fuerza alta), sin embargo si cuentan con centros ácidos que permiten las reacciones de isomerización (centros ácidos de fuerza media).
- La actividad catalítica de los catalizadores empeora con el incremento de la concentración de titanía.
- Los catalizadores de la serie 1 producen un mayor número de compuestos de isomerización, sin embargo los catalizadores de la serie 2 son mas selectivos en este aspecto
- Tanto los catalizadores de la serie 1 como los de la serie 2 se envenenan rápidamente con carbón, bloqueando así los centros activos del catalizador.
- La estructura menos compacta del catalizador de la serie 1 favorece la formación de compuestos de isomerización
- La concentración de P no afecta en la selectividad de los productos de isomerización, a las temperaturas de 475 y 450°C.
- Energía de activación muy alta es igual a poca actividad.

Bibliografía.

1. -Guillermo González Sánchez. **Tesis de licenciatura en Ing. Química.** UNAM 1996.
2. Morales. **Applied Catalysis.** 41(1988); 261-271.
3. López Cordero. **Applied Catalysis.** 56(1989); 197-206.
4. -A Stanislaus. **Applied Catalysis.** 39(1988); 239-253.
5. -Jose Ángel Ojeda Nava. **Tesis de licenciatura en Ing. Química.** UNAM 1996.
6. Atanasova y T. Halachev. **Applied Catalysis.** 48(1989);295-306.
7. Atanasova y J. Uchytíl. **Applied Catalysis.** 65(1990); 53-68
8. -Juan José González López. **Tesis de Maestría en Ing. Química** UNAM 1995.
9. -López Aguado A. **Aceptado para publicación en Applied Catalysis A: General.** (1996).
10. -Lewis J.M y Kydd R A **Applied Catalysis A: General.** 84(1992)103.
11. -P. Atanasova y T. Halachev. **enviado a Journal of Catalysis para publicación** (1996).
12. -Sai.P.R.Katikanemi. **The Canadian Journal of Chemical Engineering.** Vol.73. Agosto de 1995.
13. -Feng-Shou Xiao **Applied Catalysis A: General.** 133(1995); 305-320.
14. -A. Corma y Vicente Fornes. **Ind. Engineering Chemical Research.** 26(1987); 882-886.
15. -A. Corma y V. González Alfaro. **Applied Catalysis A: General.** 129(1995); 203-215.
16. -Prasad V. Shertukde **Journal of Catalysis.** 136(1992); 446-462.
17. -H. Krännilla **Journal of Catalysis** 135(1992); 115-124.
18. -Coang Pham-Huu. **Applied Catalysis A: General.** 132(1995); 77-96.
19. -B.Parlitz **Journal of Catalysis.** 155(1995); 1-11.
20. -A. Corma y P.J. Miguel. **Applied Catalysis A: General.** 138(1996); 57-73.
21. -A. Baudon. **Catalysis Letters** 36(1996); 245-247.
22. -Kaoru Fujimoto. **Applied Catalysis A: General.** 91(1992); 81-86.
23. -M^a. Isabel Vázquez. **Ind.Eng.Chem.Res.** 26(1987); 1495-1500.

- 24.-E. Blomsma. **Journal of Catalysis**. 155(1995); 141-147.
- 25.-J.M. Campelo. **Journal of Catalysis**. 156(1995); 11-18.
- 26.- A. Corma y J.B. Monton. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 23, No.3 (1984).
- 27.-Josefin Meusinger. **Journal of Catalysis**. 148(1994); 30-35.
- 28.-A. Corma y J. Planease. **Journal of Catalysis**. 94(1985); 445-454.
- 29.-D.B. Lukianov. **Journal of Catalysis**. 145(1994); 54-57.
- 30.-D.B. Lukianov. **Journal of Catalysis**. 146(1994); 87-92.
- 31.-B. Mercier. **Applied Catalysis**. 58(1990); 35-52.
- 32.-Cuong Pham-Huu. **Journal of Catalysis**. 143(1993), 249-261.

ANEXO

SIGNIFICADO DE LAS SIGLAS

HDT	Hidrotratamiento Térmico
HDS	Hidrodesulfuración
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDM	Hidrodesmetalización
HDO	Hidrodesoxigenación
HC	Hidrocraqueo
HI	Hidroisomerización
HYD	Hidrogenación
UNICAT	Unidad de Catálisis
FCC	Unidad de Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado
DRX	Difracción de Rayos X
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
MFA	Máxima Fuerza Ácida
IRS	Espectroscopía de Infrarrojo
BET	Área superficial
TPR	Reducción a Temperatura Programada
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
HHP	Hidroterma! Hot Pressing
DRS	Espectroscopía de Reflectancia Difusa
CPE	Ciclopeteno
CPA	Ciclopetano