

246



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA  
Unidad de Investigación en Catálisis  
(UNICAT)

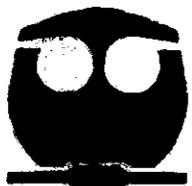


EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DE LA HIDROCONVERSIÓN SELECTIVA  
EN UNA MEZCLA MODELO DE GASOLINA.  
EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO QUÍMICO**  
P R E S E N T A  
**CARLOS BERNARDO SILLER VILLARELLO**

284544



MÉXICO, D.F.

2000



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.

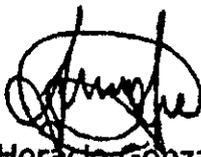
**Jurado Asignado:**

Presidente	Prof. Dr. Jorge Ramírez Solís
Vocal	Prof. Dr. Luis Cedeño Caero
Secretario	Prof. M. en I. Horacio González Rodríguez
1er Suplente	Prof. M. en C. Rogelio Cuevas García
2do Suplente	Profa. Dra. Tatiana Klimova Berestneva

**Sitio donde se desarrollo el tema:**

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)  
Facultad de Química  
UNAM

**Nombre y Firma del Asesor.**



M en I Horacio González Rodríguez

**Nombre y firma del sustentante.**



Carlos Bernardo Siller Villarelo

*Entre las dificultades se esconde la oportunidad.*  
*Albert Einstein*



A Dios por todas las bendiciones que me ha otorgado.

A mis Padres por todo ese amor y apoyo incondicional en todo momento.

A mis hermanos Carla, Mauricio y Andrea por ser lo que son.

A Cris por ser parte de mi vida.

A todos y cada uno de los integrantes de la honorable orden del Búho por acompañarme a lo largo de mi formación y otorgarme su amistad.

Al Dr. Jorge Ramírez por su apoyo y amistad.

Al Ing. Horacio González por su amistad, enseñanzas, paciencia y por ser parte fundamental en este trabajo.

Al Ing. Alberto Bremauntz por su apoyo y consejo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química y a todos y cada uno de los profesores que intervinieron en mi formación académica.

Gracias a PEMEX, IMP y a cada uno de los miembros de la Unidad de investigación en catálisis (UNICAT) por todo el apoyo otorgado para la realización de este trabajo de Tesis.

---

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>OBJETIVO</b> .....	<b>4</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
<b>II. ANTECEDENTES</b> .....	<b>8</b>
<i>II.i Los procesos de refinación</i> .....	8
<i>II.ii El problema de la gasolina FCC</i> .....	15
<i>II.iii Propuesta de solución al problema</i> .....	16
<i>II.iv Catalizadores requeridos por el proceso de HCS</i> .....	17
<i>II v Reacciones importantes en el proceso HCS.</i> .....	21
<b>III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>23</b>
<b>IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>26</b>
<i>IV.i Resultados de Actividad.</i> .....	27
<i>IV.ii Resultados de Selectividad.</i> .....	27
<i>IV.iii Distribución de los principales grupos de productos.</i> .....	30
<i>IV.iv Resultados de barril octano, índice de octano y rendimiento líquido del producto de reacción.</i> .....	34
<b>V. ANÁLISIS ESTADÍSTICO</b> .....	<b>40</b>
<i>V.i Rendimiento Líquido.</i> .....	42
<i>V.ii Índice de octano.</i> .....	42
<i>V.iii Barril octano.</i> .....	43
<b>VI. POSIBLES RUTAS DE REACCIÓN</b> .....	<b>51</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>54</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>56</b>
<b>APÉNDICE I</b> .....	<b>I</b>
<b>APÉNDICE II</b> .....	<b>VIII</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1	Fracciones principales que se obtienen en la destilación del petróleo .....	9
TABLA 2	Primeros procesos catalíticos de transformación de corrientes pesadas .....	12
TABLA 3	Diseño de experimentos del tipo factorial .....	26
TABLA 4	Análisis típico de la muestra líquida obtenida en el exp VIII .....	26
TABLA 5	Análisis típico de la muestra de gas obtenida en el exp VIII .....	27
TABLA 6	Parámetros globales que caracterizan el rendimiento del proceso de hidroconversión (RL,IO,BO).....	34
TABLA 7	Valores codificados del diseño de experimentos factorial.....	40
TABLA 8	Influencias de las respuestas seleccionadas .....	41
TABLA 9	Influencias unitarias de las respuestas seleccionadas .....	42
APÉNDICE I		
TABLA I	Análisis cromatográfico del producto de reacción (líquido) .....	I
TABLA II	Análisis cromatográfico del producto de reacción (gas) .....	II
TABLA III	Balance en base carga del proceso de hidroconversión .....	IV
TABLA IV	Coefficientes de influencia de las respuestas seleccionadas.....	VI
TABLA V	Coefficientes de influencia unitaria de las respuestas seleccionadas.....	VII

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	Tendencia mundial del uso de la tecnología de refinación .....	9
FIGURA 2	Algunos procesos clave en la refinación .....	11
FIGURA 3	El proceso FCC .....	12
FIGURA 4	Diagrama simplificado de una refinería típica .....	14
FIGURA 5	Esquema del proceso de hidrotratamiento de gasolina .....	16
FIGURA 6	Diagrama de un esquema dual HT-HCS .....	17
FIGURA 7	Estructura de la zeolita .....	19
FIGURA 8	Fuerza relativa de sitios ácidos.....	21
FIGURA 9	Efecto de la temperatura y presión sobre algunas reacciones químicas .....	22
FIGURA 10	Diagrama del equipo de reacción .....	23
FIGURA 11	Posibles rutas de reacción en el proceso HCS .....	52

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1	Actividad del catalizador Mo/HZSM-5/AIP.....	28
GRÁFICO 2	Principales reacciones en el proceso HCS.....	29
GRÁFICO 3	Distribución de los principales grupos de productos en el proceso HCS.....	31
GRÁFICO 4	Comparación del RL, IO y BO del producto de reacción.....	35
GRÁFICO 4A	Comportamiento global del RL en el producto de reacción.....	36
GRÁFICO 4B	Comportamiento global del IO en el producto de reacción.....	37
GRÁFICO 4C	Comportamiento global del BO en el producto de reacción.....	38
GRÁFICO 5	Efecto de la P, T y LHSV sobre el rendimiento líquido.....	45
GRÁFICO 6	Efecto de la P, T y LHSV sobre el índice de octano.....	46
GRÁFICO 7	Efecto unitario de la T, P y LHSV sobre los principales grupos de productos obtenidos en el proceso HCS.....	47
GRÁFICO 8	Contribución de los grupos principales de hidrocarburos al índice de octano del producto final de reacción.....	48
GRÁFICO 9	Efecto de la P, T y LHSV sobre la conversión de reactivos.....	49
GRÁFICO 10	Efecto de la P, T y LHSV sobre el barril octano.....	50

## RESUMEN

Las restricciones en las emisiones contaminantes que se han aplicado durante los últimos años, son cada vez más estrictas, por lo que los combustibles deben contener menor cantidad de compuestos tóxicos como el azufre; esto ha llevado a la modificación de los procesos de refinación para poder cumplir con las normas establecidas.

La gasolina comercial se obtiene al mezclar en el pool de gasolina diferentes cortes que se producen en un complejo de refinación de petróleo.

Entre los diferentes componentes que conforman el pool, la gasolina que contiene la concentración más alta de azufre (200-1000 ppm), es la que proviene de la planta de FCC (desintegración catalítica), la cual contribuye aproximadamente con el 90% del azufre total en el pool. Este proceso es quizá el de mayor importancia en el complejo de refinación; ya que produce la mayor cantidad de combustible.

La reducción del azufre en la gasolina de la planta de FCC permitirá obtener una gasolina de mayor calidad en el pool, que cumpla con las recientes normas ambientales. Para poder obtener la gasolina de la planta de FCC, con un bajo contenido de azufre, se propone el uso de un proceso de hidrodesulfuración (HDS). Sin embargo, la desventaja que presenta la reducción de azufre mediante el hidrot ratamiento, consiste en que se reduce el índice de octano de la gasolina al efectuarse paralelamente la hidrogenación de las olefinas presentes en este corte de gasolina, lo que baja la calidad del carburante.

Para poder resolver este problema se propone utilizar un proceso de hidroconversión catalítica selectiva (HCS), con el cual se recuperará el índice de octano de la gasolina, al convertir los compuestos de bajo índice de octano en compuestos de alto índice de octano.

Por lo tanto para lograr la reducción de azufre y la recuperación del índice de octano, se propone la aplicación de un proceso dual HT-HCS (Hidrot ratamiento-hidroconversión selectiva).

Ya que el proceso de hidrot ratamiento se conoce con suficiente detalle, este trabajo se enfocará al estudio de la etapa de hidroconversión selectiva.

Para llevar a cabo este proceso se ha propuesto un catalizador bifuncional a base de Mo/HZSM-5/AIP; el cual posee las características deseadas de actividad y selectividad en este proceso. Sin embargo, en el proceso de HCS se llevan a cabo diferentes reacciones tales como la isomerización, alquilación, rompimiento, etc. que presentan un comportamiento diferente al modificar las condiciones de operación (T, P y LHSV). Por ello, es importante conocer el comportamiento del sistema de reacción usando el catalizador propuesto bajo diferentes condiciones de operación, y determinar cuantitativamente el efecto de las condiciones de operación sobre el índice de octano y el rendimiento

líquido, para obtener el valor más alto de barril octano, al aplicar el proceso de hidroconversión catalítica selectiva a una mezcla modelo de gasolina.

El desarrollo experimental se planeó mediante un diseño de experimentos de tipo factorial, el cual planteó el orden aleatorio para efectuar los experimentos. Las tres variables de operación que se modificaron para verificar su influencia en el valor del barril octano del producto final de reacción son: la Temperatura, Presión y el Espacio velocidad (LHSV).

El proceso de hidroconversión se llevó a cabo con un catalizador del tipo Mo/HZSM-5-AIP. Como carga al reactor se utilizó una mezcla sintética compuesta por 76.99% en peso de n-heptano, 12.18% en peso de tolueno y 10.82% en peso de metil-Ciclohexano con 200 ppm de CS<sub>2</sub>. Las pruebas se realizaron en un reactor tubular a las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura de 315 °C y 350 °C
- Presión de 400 lb/in<sup>2</sup> y 600 lb/in<sup>2</sup>
- Espacio velocidad (LHSV) de 2.6 hr<sup>-1</sup> y 5.6 hr<sup>-1</sup>

Los compuestos que se identificaron por cromatografía de gases, tanto de la fase líquida, como la gaseosa, se agrupan en: parafinas, isómeros, olefinas, aromáticos y nafténicos. Con este análisis se efectuó el cálculo del índice de octano ( $RON_i = \% \text{ peso}_i * \# \text{Octano}_i$ ) del producto de reacción y el balance en base carga. Esto nos permite introducir los datos en el modelo estadístico y poder observar la influencia de los cambios en las variables de operación en la distribución de productos, así como en el barril octano.

Los resultados más importantes indican que las reacciones principales que se llevan a cabo en el proceso de hidroconversión son: Isomerización, Rompimiento, Ciclización, Condensación y Alquilación de aromáticos, que proporcionan un incremento en el barril octano de la mezcla inicial de reacción.

La selectividad hacia las reacciones de isomerización se encuentra entre un 29.95% y un 41.06%; mientras que para la reacción de rompimiento se obtienen valores entre el 44.72% y el 57.37% y para la reacción de alquilación de aromáticos se obtienen valores entre el 8.63% y el 13.58%.

El proceso de hidroconversión en condiciones de operación de 350°C de temperatura, 400 lb/in<sup>2</sup> de presión y con un LHSV de 2.6 hr<sup>-1</sup>, mostró los mejores resultados al obtener un barril octano de 34.87 (el mayor de todos los experimentos realizados), con un rendimiento líquido de 76.11% y con un valor de 45.82 unidades de octano en la mezcla de productos de reacción, comparado con número de octano de 20.80 en la carga de alimentación.

En resumen, el análisis estadístico muestra que la influencia que produce la modificación de la temperatura es la más importante, al obtenerse un efecto positivo sobre la recuperación de octano, aunque se obtiene una pérdida en la cantidad de producto líquido, ya que se presenta una influencia negativa. Sin

embargo, al modificar la temperatura se obtiene el mejor resultado en la recuperación del barril octano.

Con respecto a la modificación de la presión, se produce una influencia ligeramente negativa que resulta poco significativa. En cuanto al espacio velocidad, su influencia es aún más negativa en la recuperación de octano, lo que resulta poco favorable para la obtención de un barril octano alto. De manera que la planta productora de hidrocarburo podrá implementar un proceso dual (HT-HCS) en donde, con temperatura alta, tiempo de residencia alto y baja presión, podrá producir altos volúmenes de gasolina de buena calidad; siempre y cuando se tengan disponibles los recursos que hagan viable el proceso.

Finalmente, con el objeto de describir las rutas probables que siguen las reacciones principales llevadas a cabo en el proceso de hidroconversión, en este trabajo se emplea el análisis de la distribución de productos obtenidos en el proceso, que se explica mediante el mecanismo clásico para catalizadores bifuncionales y la química del ion carbenio, en un esquema simplificado de las rutas que dan origen a los diferentes grupos de productos obtenidos experimentalmente.

### **OBJETIVO**

- Determinar cuantitativamente el efecto de las condiciones de operación (T, P y LHSV) sobre el barril octano de una mezcla sintética compuesta por n-Heptano, Metil-Ciclohexano, Tolueno con 200 ppm de Azufre como  $CS_2$ , en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva utilizando el catalizador Mo/HZSM-5/AlP.

## I. INTRODUCCIÓN

La creciente preocupación por la conservación del medio ambiente, ha motivado que las industrias petroleras y de refinación, se den a la tarea de encontrar nuevos procesos, y/o modificar los ya existentes, para poder reducir los compuestos contaminantes en los combustibles y poder cumplir con las nuevas normas ambientales.

Las áreas urbanas densamente pobladas requieren que las características de las gasolinas utilizadas, sean tales, que los productos de su combustión emitidos a la atmósfera, contengan una menor concentración de compuestos fotorreactivos y tóxicos. Para lograr lo anterior, se establecen valores máximos en su contenido de aromáticos, olefinas, benceno, azufre y en su volatilidad, medida a través de su presión de vapor [1].

El crudo, que es la materia prima para obtener los combustibles, se compone por una mezcla que contiene principalmente hidrocarburos con pequeñas cantidades de componentes orgánicos con heteroátomos como el azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados (vanadio y el níquel). También contiene diferentes cantidades de agua, material inorgánico (sales y azufre elemental), y gas.

Los hidrocarburos presentes en el crudo, son en su gran mayoría parafinas, compuestos aromáticos y compuestos nafténicos, y que por su contenido se clasifican en parafínicos, asfálticos, nafténicos, aromáticos o como una mezcla de estos. Para poder obtener los combustibles, el crudo se somete a una primera destilación la cual se lleva a cabo a presión atmosférica y los residuos de esta operación se llevan a una segunda destilación la cual se lleva a cabo al vacío [2]. De estas dos destilaciones se obtienen diferentes cortes, los cuales se caracterizan por su punto de ebullición, por ejemplo, los cortes ligeros ( $C_1 - C_4$  175 °C), destilados intermedios (370 °C), y las fracciones pesadas con un punto de ebullición mayor a 345 °C - 370 °C (también llamado residuos).

Algunas de las fracciones que se obtienen de la destilación primaria contienen componentes nitrogenados y sulfurados. El contenido de estos compuestos aumenta con el peso molecular promedio del crudo y el intervalo en el punto de ebullición de las fracciones que se obtienen a partir de él. Estos componentes constituyen la principal fuente de contaminación en los combustibles, por lo que es necesario eliminarlos.

Las corrientes de hidrocarburo que se obtienen de diversos procesos de refinación (p.e. destilación atmosférica, el proceso de reformación, el proceso de alquilación, el proceso de isomerización, el proceso de hidrocrqueo, y quizá la más importante, el proceso de Craqueo catalítico) se llevan a una zona de mezclado, en la cual se añaden los diferentes aditivos para obtener la gasolina comercial. A esta zona de mezclado se le denomina pool de gasolina.

De los diferentes componentes en el pool de gasolina, el corte de combustible que proviene de las unidades de craqueo catalítico (FCC), contribuye con aproximadamente un 90% del azufre total en la gasolina comercial.

El producto de la planta FCC, que es el que nos interesa tratar, posee un alto contenido de azufre por lo que para su eliminación se propone aplicar un proceso de hidrotratamiento sobre catalizadores convencionales, con metales sulfurados, como Ni/Mo o Co/Mo soportados en  $Al_2O_3$ [3].

Al aplicar este proceso para remover el azufre de la gasolina se presenta un efecto indeseable, que consiste en la reducción del índice de octano al saturarse las olefinas, disminuyendo así la calidad del carburante.

Para poder solucionar el problema que se presenta por la reducción del índice de octano (RON), una vez que se le ha retirado el azufre a la gasolina de la planta de FCC, es necesario aplicar un proceso que nos permita recuperar el RON de la gasolina, es decir, aplicar el proceso de hidroconversión catalítica selectiva (HCS).

El proceso de hidroconversión selectiva es un proceso en el cual mediante el uso de catalizadores bifuncionales (metal/ácido), se logra la conversión de compuestos de bajo índice de octano a compuestos con alto índice de octano.

El catalizador que se utiliza en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva debe tener una función del tipo dual [2]. La función dual consiste en que el catalizador requiere de una superficie activa, con sitios ácidos para poder llevar a cabo las reacciones de rompimiento, isomerización, alquilación etc., y con sitios metálicos para generar las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación.

Este tipo de características que se presentan en el catalizador bifuncional produce buenos resultados en el proceso. Sin embargo no se conoce su comportamiento bajo diferentes condiciones de operación; por lo que en la presente investigación para llevar a cabo el proceso de hidroconversión selectiva, se utilizó un catalizador preparado en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), constituido por zeolita HZSM-5 (30%) como componente ácido, impregnado con Molibdeno (6%), y soportado en una matriz de alumina fosfatada formulándose como Mo/HZSM-5/AIP.

Con el objeto de entender el tipo de reacciones que se llevan a cabo en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva, se propuso el uso de una carga sintética, la cual fue compuesta por: n-Heptano (76.99 % en peso), metil-Ciclohexano (10.82 % en peso), Tolueno (12.18 % en peso), y con 200 ppm de  $CS_2$ , que simula adecuadamente los componentes principales de la gasolina FCC.

Al modificar las condiciones de operación en el proceso (temperatura, presión y espacio velocidad), es posible efectuar un análisis del comportamiento en el

rendimiento líquido e índice de octano de la mezcla resultante; y de esta forma será posible implementar las condiciones en las cuales se obtenga un incremento en la fracción líquida del producto, así como un aumento en el índice de octano (RON). A la relación entre estos dos términos se le denomina barril octano ( I.O. =  $RON \cdot \text{Rendimiento Líquido fraccional}$ )

Por otro lado es necesario comprender el efecto de las condiciones de operación sobre las rutas probables de reacción que generan cada una de las especies que se encuentran en el producto resultante. El diseño de experimentos que ha sido desarrollado, se analiza mediante la aplicación de un modelo estadístico, con el cual se obtienen las diferentes influencias de las variables (T, P y LHSV) sobre los parámetros de mayor interés: Rendimiento Líquido, índice de Octano y Barril Octano.

## II. ANTECEDENTES

### II.1 Los procesos de refinación.

Con el desarrollo de la industria automotriz y la introducción de los motores de combustión interna, en el denominado siglo del petróleo, se incrementó la demanda de gasolina, lo que provocó que la industria de refinación desarrollara diferentes procesos en los cuales se obtiene una alta producción del carburante[4].

Con el paso de los años, en las grandes ciudades surgió el problema de la contaminación del aire, por el alto contenido de azufre, plomo, y VOC's, en el combustible. El aumento de las emisiones contaminantes que son producto de los motores de combustión interna, generó la aplicación de medidas ambientales más rigurosas para las especificaciones del combustible.

Como ejemplo citaremos las especificaciones que se piden para la gasolina Magna-sin en la zona metropolitana de la Ciudad de México.

La gasolina debe contener un máximo:

- de 0.1 %w de azufre
- 12.5% de olefinas
- 0.026 Kg/m<sup>3</sup> de plomo
- Y un porcentaje menor al 30%v de compuestos aromáticos.

Estos datos se extrajeron de la Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-128-ECOL-1998 (Anexo II), que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno y partículas suspendidas, provenientes del escape de automóviles y camiones[1].

Por ello, la industria de refinación se ve obligada a modificar los procesos ya existentes, así como a desarrollar nuevas tecnologías que le permitan cumplir con las nuevas regulaciones manteniendo la calidad de los combustibles.

Por la importancia que representa el uso de tecnologías de refinación, en la figura 1. se muestra la creciente tendencia que existe en el mundo a usar esta tecnología, desde los años 60's hasta el próximo milenio.

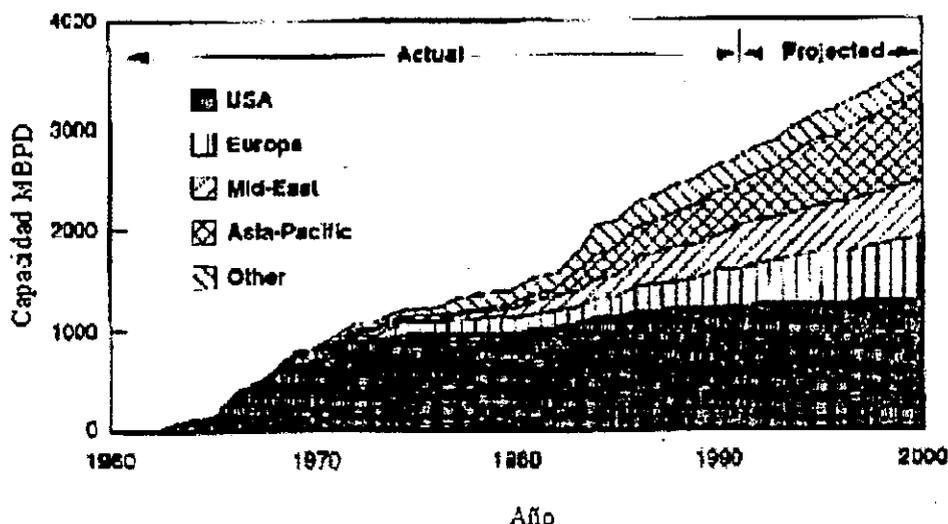
El petróleo crudo, materia prima para la fabricación de combustibles, es llevado a una refinería para su procesamiento, y convertirlo en una gran variedad de productos con un mayor valor agregado, como son: combustibles, sustancias de síntesis química, lubricantes etc.[2]

El petróleo crudo es fraccionado por destilación, (tabla 1) y sus productos son modificados subsecuentemente en diversos procesos. El procesamiento de las

fracciones procedentes de la destilación atmosférica, de vacío y de la coquizadora, son frecuentemente tratadas con procesos de hidrocrqueo.

Las fracciones más comunes son los gasóleos ligeros de vacío (LVGO) (P.E ~345-430°C; ~650-800 °F) y el gasóleo pesado de vacío (HVGO) (~430-540°C; ~800-1000°F).

**Figura 1.**  
Tendencia mundial del uso de la tecnología de refinación[2]



Los intervalos en los puntos de ebullición de cada una de las fracciones pueden variar dependiendo de los objetivos específicos de la refinería. Además de que el contenido de compuestos aromáticos y cíclicos aumentan el punto de ebullición de la carga.

**Tabla 1.**  
Fracciones principales que se obtienen de la destilación del petróleo[2]

Fracción	RANGO DE P.E. °C	PRINCIPAL USO
Gas <C <sub>4</sub>	Arriba de 10	Gas combustible, LPG (C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> ), olefinas.
Nafta ligera	10 - 90	Mezcla para gasolinas.
Nafta pesada	90 - 200	Mezcla para gasolinas (después del reformado), gas avión, fuente de aromáticos.
Queroseno	200 - 260	Combustible para aviones, Queroseno.
Gasóleo atm.	260 - 345	Carga para la planta de FCC, diesel
Residuo atm.	~345+	Fuente para VGO, coque, lubricantes, y algunos otros productos de hidrotratamiento.
Residuo de vac.	~560+	Asfalto. Coque, lubricantes, y algunos otros productos de hidrotratamiento.

La cantidad y tipo de productos que se obtienen del procesamiento del petróleo en los diferentes complejos, dependen de sus objetivos particulares y en gran medida de la demanda que presenten en el mercado.

Las refinerías siempre poseen un proceso que se le puede denominar el proceso clave del complejo, que por lo general es un proceso catalítico, como por ejemplo el de desintegración catalítica (FCC), el hidrotratamiento, el reformado, el de alquilación o el de isomerización.

A grandes rasgos, el proceso de desintegración catalítica consiste en efectuar un rompimiento de las moléculas de mayor tamaño presentes en la corriente de alimentación, mediante la aplicación de altas temperaturas o con la ayuda de un catalizador especializado y selectivo, para la formación de compuestos específicos.

El reformado catalítico, es un proceso al cual se le alimenta una carga compuesta principalmente por cicloparafinas y parafinas, esta mezcla tiene un intervalo de 95-200°C en su punto de ebullición. La carga de entrada a este proceso se transforma para obtener principalmente una gasolina de alto índice de octano y compuestos aromáticos; o sólo para la obtención de compuestos aromáticos puros, como el reformado de BTX(benceno, tolueno y xilenos). También se obtiene hidrógeno como uno de los subproductos, el cual es utilizado en otros procesos[2]. El catalizador que se emplea en este proceso tiene como metal al platino, pero también se utiliza el que esta fabricado con paladio o el que posee una combinación de platino-renio; todos estos catalizadores están soportados generalmente en alúmina.

El proceso de alquilación nos permite utilizar olefinas como el etileno, isobutileno y propileno para alquilar todo el isobutano disponible en la refinería y obtener los compuestos de alto número de octano que se mezclan en el pool de gasolina.

El proceso de isomerización es un proceso catalítico que modifica la estructura de las moléculas, sin alterar su fórmula molecular. Generalmente este proceso es muy selectivo para convertir los compuestos parafínicos de bajo octano  $C_5-C_6$ , en sus isómeros que poseen un número de octano mayor (principalmente *i*- $C_5$  y el 2,2 o 2,3-diisobutano). Los productos que se obtienen de este proceso tienen una gran importancia en el pool de gasolinas, ya que al ser mezclados incrementan el número de octano de la gasolina comercial.

Como suele suceder en la mayoría de las refinerías, el procesamiento del crudo esta enfocado hacia la obtención de combustibles, como la gasolina, el diesel y el gas avión.

En la figura 2. se representa la relación entre el número de carbono y el punto de ebullición(P.E, °C) de algunos de los productos que se obtienen en el procesamiento del petróleo. Sin lugar a dudas, uno de los productos con mayor impacto económico en todos los países que procesan petróleo, es el combustible líquido, la gasolina.

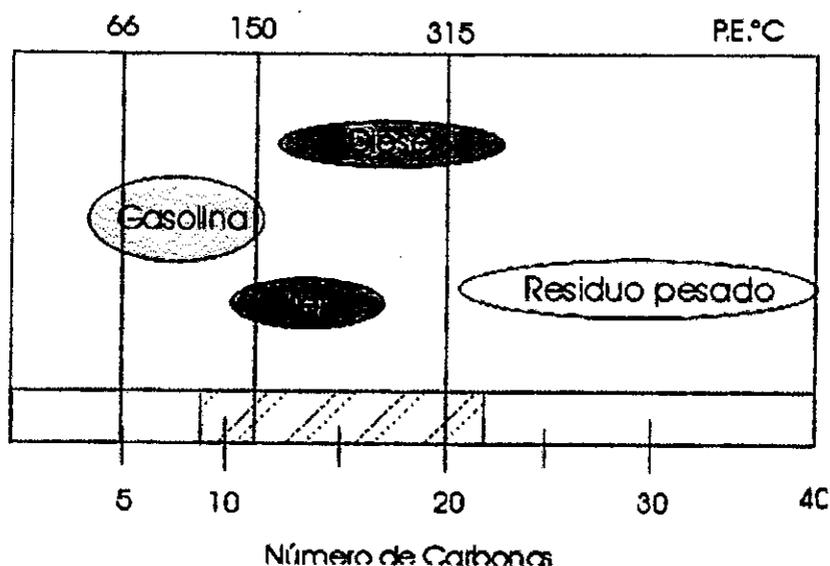
La gasolina es un producto que sirve para impulsar los motores de combustión interna, es uno de los principales productos que se obtiene del proceso de

hidrodesintegración y se caracteriza por el punto de ebullición, índice de octano y por su volatilidad.

Comercialmente la gasolina [2] se obtiene al mezclar diferentes corrientes provenientes de las diferentes plantas de una refinería (figura 4), además de añadir a la mezcla diferentes aditivos en el pool (antioxidantes, compuestos oxigenados).

El punto de ebullición de la gasolina comercial generalmente se encuentra entre 28–200°C. Los componentes de la gasolina presentes en mayor cantidad son: parafinas, cicloparafinas, olefinas, y aromáticos de los grupos de C<sub>5</sub> a C<sub>11</sub>.

**Figura 2.**  
Algunos productos clave en la refinación.



En la gasolina, el índice de octano es el parámetro más importante para evaluar el rendimiento dentro de los motores de combustión. Un índice de octano mayor nos indica que la gasolina posee una mejor calidad, es decir, que con un mayor poder carburante, obtendremos un proceso de combustión más eficiente en los motores de combustión interna. Otro parámetro no menos importante es la volatilidad del producto, expresada en RVP (Presión de Vapor Reid)[2].

Las gasolinas reformuladas contienen pequeñas cantidades de compuestos oxigenados con alto número de octano (generalmente no mayor al 2% en peso), como el MTBE (Metil terbutil éter).

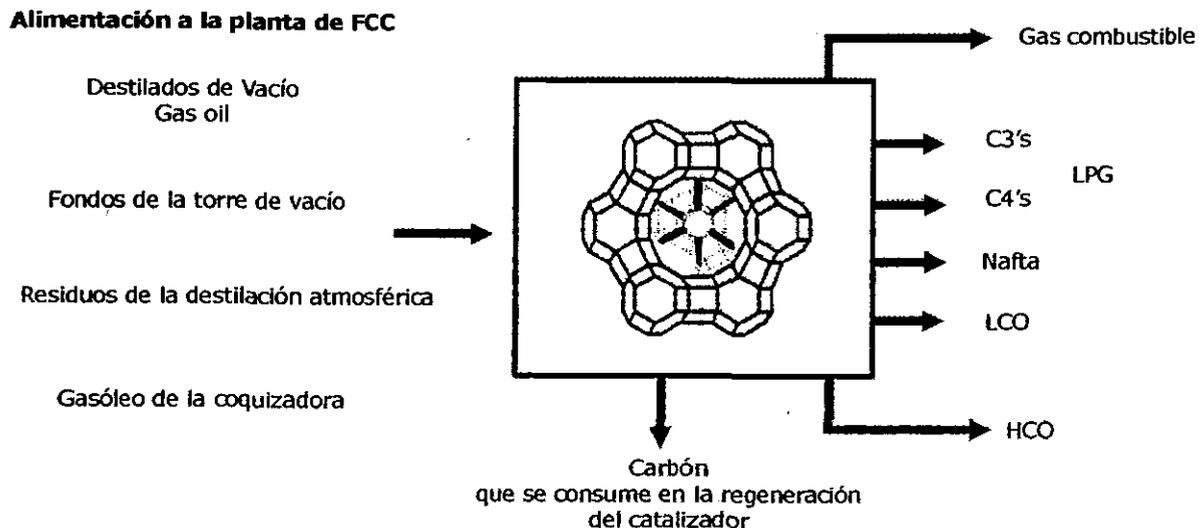
Estos aditivos incrementan el índice de octano del producto y disminuyen las emisiones contaminantes.

Como ya se mencionó anteriormente, para la producción de gasolina se utilizan diversos procesos, pero el de mayor importancia, debido a la gran producción

de carburante que genera, es el proceso de desintegración catalítica FCC (Fluid Catalytic Cracking) (Figura 3).

El proceso de FCC, junto con la separación física por destilación, es uno de los procesos con mayor historia dentro de la industria del procesamiento del petróleo[3,4], además trajo consigo un gran impacto al poder transformar moléculas pesadas en moléculas de menor tamaño (ligeras).

**Figura 3.**  
El proceso de FCC.



El desarrollo de las tecnologías de los procesos catalíticos a lo largo de la historia del procesamiento del petróleo se presenta en la tabla 2.

**Tabla 2.**  
Primeros procesos catalíticos de transformación de corrientes pesadas[2]

PROCESO	RUTA	PRESIÓN	PRIMERA COMERCIALIZACIÓN	ESTADO. ACTUAL
Térmico	Craqueo Térmico	Baja	De 1913 a 1936	Coquizado y Reductor de Viscosidad
Catalítico	Craqueo Catalítico	Baja	1936 -	En el proceso de FCC
	Hydrocraqueo	Alta	1962 -	Complemento del proceso HDC y parte del FCC

Las cantidades generalmente producidas en una de estas plantas es de un 3% en peso de gas combustible, 7% en peso de C<sub>3</sub>'s, 10% en peso de C<sub>4</sub>'s, un 52% en peso de Nafta, 16 % en peso de LCO, y un 5% en peso de HCO[4].

Como se ha mencionado anteriormente, la planta de FCC tiene un puesto fundamental en la industria de refinación, y su tecnología se ha desarrollado durante los últimos cincuenta años[4]. y se continúa mejorando tanto en lo concerniente al catalizador y aditivos catalíticos como en el diseño de reactores.

Los elementos fundamentales de la tecnología de proceso incluyen: una estrategia operativa, optimización del estado estable del proceso, control de proceso, control ambiental, y la integración con otras unidades de la refinería así como para obtener un balance óptimo en la energía.

Los catalizadores implementados en este proceso también han sufrido una evolución importante. Hoy en día el catalizador es una mezcla de compuestos funcionales. El componente principal es la zeolita, que es la que provee la mayor parte de la función de rompimiento. También la mezcla que conforma el catalizador comercial contiene promotores de combustión para minimizar las emisiones de CO, aditivos como la zeolita ZSM-5 que incrementan el índice de octano y disminuyen el contenido de olefinas pesadas. Uno de los avances más importantes radica en el uso de la ZSM-5, ya que provee una alta actividad y selectividad hacia los productos de mayor interés, y favorece la obtención de una mayor cantidad de líquido, disminuyendo la producción de LPG e incrementa el número de octano del producto de reacción. El incremento de octano se ve favorecido al obtener un mayor número de reacciones de isomerización debido a la alta actividad del catalizador[2].

Con la aparición de la zeolita se presenta la oportunidad para que el proceso de FCC continúe vigente en el próximo siglo. Las pruebas realizadas por la compañía petrolera Mobil[2] basadas en un catalizador de zeolita, indican que con la reducción de la conversión por paso con extracciones intermedias proporciona mayor selectividad hacia la gasolina, comparado con el proceso en una sola etapa. Las ventajas aumentan si se logran conversiones del 60% por etapa, ya que se obtendrá un 13% más de gasolina.

En la figura 4 se muestra un diagrama simplificado de la configuración típica de una refinería, en donde tenemos como proceso principal a la planta de FCC[2].



Una de las características más importantes de la gasolina que se obtiene de la planta de FCC es su gran cantidad de compuestos olefinicos y la alta concentración de contaminantes. Esto origina que actualmente sólo una fracción del volumen total de la nafta que se obtiene de la planta de FCC se mezcle en el pool para la formulación de gasolina comercial.

Para poder aprovechar al máximo la gran cantidad de gasolina FCC y producir una gasolina comercial de mayor calidad es necesario reducir los niveles de contaminantes, como el azufre y nitrógeno. Por lo tanto, la producción de gasolina FCC con bajos contenidos de contaminantes permitirá por un lado cumplir con las normas ambientales y por otro aprovechar un mayor volumen de esta fracción.

### *II.ii El problema de la gasolina FCC.*

Entre los diferentes cortes que conforman el pool de gasolina, la gasolina producida en la unidad de FCC[3,4] es la que contiene una mayor cantidad de azufre y nitrógeno. Para poder eliminar esos compuestos contaminantes se debe aplicar un proceso de hidrot ratamiento. Este proceso se ha considerado como una opción viable para poder obtener una reducción en la concentración de moléculas no deseadas que contienen azufre y nitrógeno[3,4].

El hidrot ratamiento es un proceso catalítico, que opera a alta presión y temperatura. Este proceso se aplica con la finalidad de remover los componentes no deseados de la corriente de proceso, como lo son: el azufre (HDS), el nitrógeno (HDN) y metales pesados (HDM). Además de efectuar una hidrogenación de los hidrocarburos insaturados que se encuentren presentes.

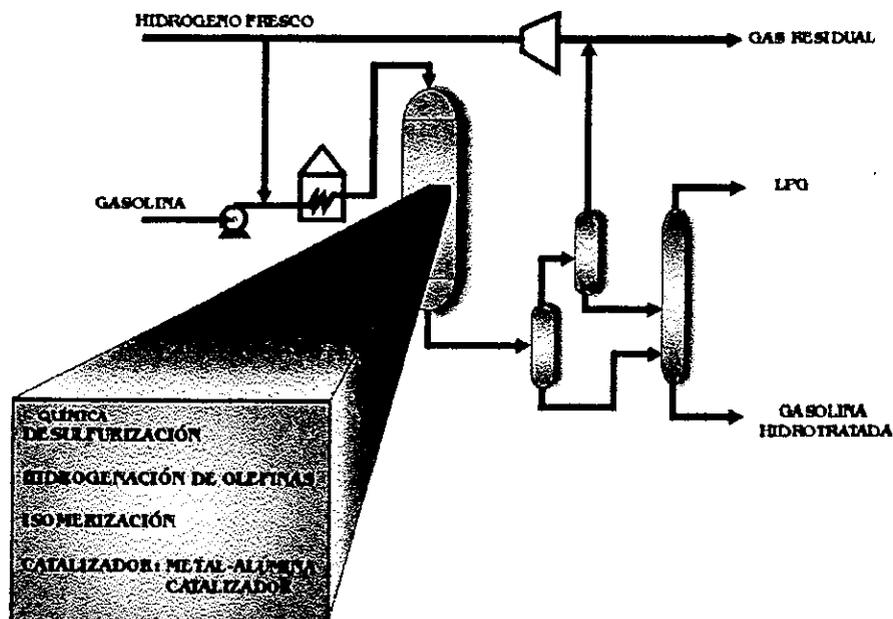
El catalizador que generalmente se utiliza para este proceso consiste de sulfuros de Ni/Mo, Co/Mo o Ni/W en un soporte de alúmina o silicoaluminato. En este proceso, los hidrocarburos se mezclan con hidrógeno, previo calentamiento, para llevar a cabo las diferentes reacciones catalíticas en el reactor. Las presiones de trabajo se encuentran entre los 700 - 2000 psig y el rango de temperatura del reactor se encuentra entre los 315 - 400°C.

Durante la operación de hidrot ratamiento de la gasolina no solo se remueve el azufre sino que las olefinas son saturadas. La hidrogenación de olefinas no es deseable, ya que se reduce tanto el número de octano (RON) del producto final como el valor de la gasolina.

Actualmente se han planteado el desarrollo de nuevos procesos para contrarrestar los efectos no deseados al aplicar un proceso de hidrot ratamiento a la gasolina FCC. Estas ideas novedosas son procesos combinados en los cuales en una primera etapa se lleva a cabo el hidrot ratamiento convencional seguido de una etapa de recuperación de octano[3].

En la figura 5 se muestra el esquema de un proceso típico de hidrot ratamiento de gasolina[3].

**Figura 5.**  
**Esquema del proceso de hidrotratamiento de la gasolina.**



### II.iii Propuesta de solución al problema.

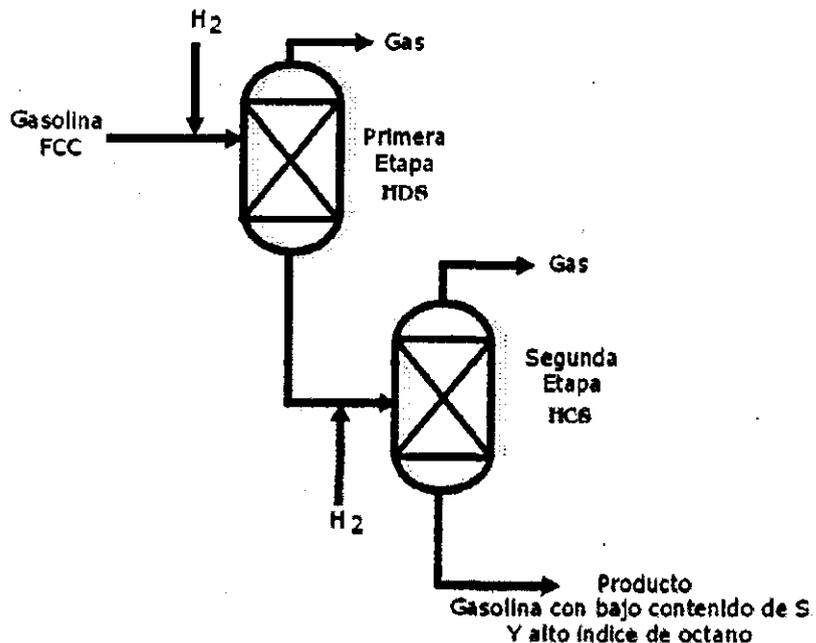
En la literatura se describen diversos procesos que se han empezado a desarrollar para aumentar el índice de octano después de aplicar un proceso de hidrotratamiento que retire los compuestos tóxicos[5,6].

Los procesos ISAL y Octgain son procesos con los cuales se obtienen altos números de octano en el producto, así como bajos contenidos de azufre y aromáticos[6]. En estos procesos se utiliza un catalizador de composición no especificada, a base de un metal de transición, el cual proporciona una alta tolerancia al envenenamiento por azufre y nitrógeno, para de esta forma proporcionar una mejor estabilidad al catalizador. Paralelamente a la HDS, se logra la saturación tanto de los aromáticos como de las olefinas, y la remoción de los compuestos nitrogenados. El catalizador implementado en el proceso ISAL también logra efectuar reacciones de alquilación y transalquilación para favorecer el incremento de compuestos de alto índice de octano.

Con los antecedentes del proceso ISAL, y del proceso Shell de hidoconversión de residuos[5], que son procesos en los cuales se tratan principalmente las fracciones pesadas que se obtienen de la unidad de FCC y de otros procesos, podemos plantear el uso de una combinación de hidrotratamiento (HDT) para la reducción de azufre, seguida de una etapa para incrementar el octano mediante el uso de un catalizador bifuncional, operación denominada hidroconversión catalítica selectiva (HCS)[5,6,7,8]. De manera que con este proceso dual se dispondrá de un mayor volumen de gasolina de mejor calidad para ser mezclado en el pool de gasolina.

En la figura 6 se muestra un esquema del sistema dual propuesto para llevar a cabo el hidrotratamiento (HDT) y el proceso de hidroconversión (HCS) de la gasolina de la planta FCC.

**Figura 6**  
**Diagrama de un sistema dual HT-HCS**



En la literatura se encuentra bien documentado el proceso de hidrotratamiento [3,5,13] por lo que este trabajo se enfocará al estudio de la segunda etapa del proceso dual (HCS). El proceso de hidroconversión catalítica selectiva al ser un proceso novedoso, carece de información tanto del catalizador como de las condiciones de operación, que nos permita predecir su comportamiento.

Por lo tanto el objetivo principal de este estudio es la determinación cuantitativa del efecto de las condiciones de operación sobre el índice de octano y el rendimiento líquido, al aplicar el proceso de hidroconversión catalítica selectiva a una mezcla modelo de gasolina sobre un catalizador bifuncional. Paralelamente se efectuará el análisis de las rutas probables de reacción que llevan a la formación de los principales productos.

#### **II.iv Catalizadores requeridos por el proceso de HCS.**

En el proceso de hidroconversión se llevan a cabo principalmente los siguientes tipos de reacciones: rompimiento, isomerización, alquilación, hidrogenación, deshidrogenación y ciclización, entre otras, además de reacciones no deseables como la formación de carbón.

Por lo tanto el catalizador propuesto para el proceso de hidroconversión selectiva es un catalizador bifuncional, que posee un componente metálico que proporciona la función de hidrogenación/deshidrogenación y un componente

ácido que permite efectuar el rompimiento y rearrreglo de las moléculas de hidrocarburos. Adicionalmente se requiere de una matriz para poder generar un catalizador con una buena resistencia mecánica que al mismo tiempo presente la función de medio de dilución de la zeolita.

A continuación se discute en detalle cada uno de los componentes que conforman al catalizador bifuncional: componente ácido, componente metálico y matriz.

#### *II.iv.i La zeolita*

En la última década se ha presentado el desarrollo de nuevos materiales zeolíticos, como componente ácido en los catalizadores, los cuales se han implementado en los nuevos procesos catalíticos[2]. Con la ayuda de nuevas caracterizaciones y métodos de prueba, se ha podido comprender de manera más amplia la correlación que existe entre la composición del catalizador, su estructura y su desempeño en operación.

La composición de los catalizadores que se utilizan en algunos de los procesos de hidrodesintegración e hidroconversión, generalmente contienen un tipo de zeolita que se caracteriza por su actividad ácida, como la zeolita ZSM-5[2,9]. Este tipo de zeolita posee un tamaño de poro mediano (0.56x0.65 nm), es miembro de la familia pentasil, con alto contenido de sílica. En la forma hidrogenada la HZSM-5, posee acidez del tipo Brønsted y del tipo Lewis, con grupos OH localizados en sus canales estructurales[2]. La presencia de los sitios ácidos explica la capacidad de la zeolita para romper las moléculas de hidrocarburos.

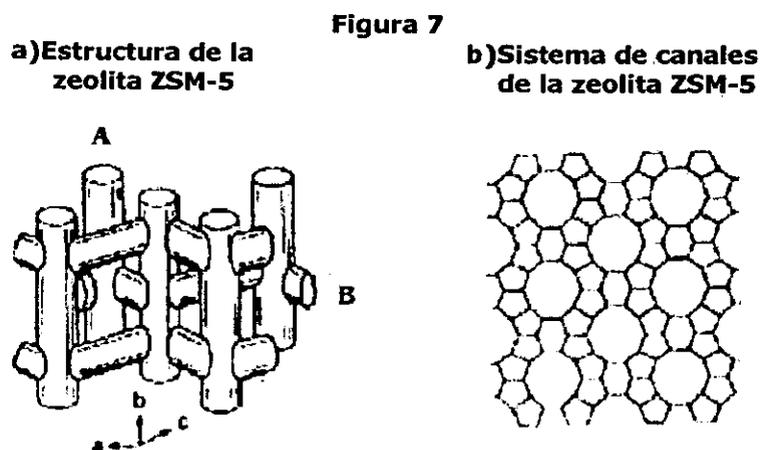
El número, la fuerza y la distribución de los sitios ácidos en la zeolita determinan sus propiedades catalíticas. En general la disminución de los sitios ácidos del catalizador origina una disminución de la actividad catalítica.

La zeolita ZSM-5 muestra propiedades de forma únicas, debido a la presencia de poros de tamaño mediano y una estructura que se caracteriza por poseer dos tipos de canales estructurales formada por 10 anillos. Un tipo de canal estructural en zigzag (B), con cavidades casi circulares y otro tipo de canal recto y de cavidades elípticas (A)[2].

La intersección de los canales tiene un diámetro de 9 Å, y es quizá el lugar en donde se encuentran los sitios ácidos y la actividad catalítica. Estas propiedades juegan un papel importante ya que la geometría de los poros de este tipo de zeolita y la limitación en la difusión, permite que se obtenga un control en sus propiedades de actividad y de selectividad.

La selectividad de forma, controla el tamaño y forma de las moléculas que se difunden a través del sistema de poros de la zeolita. Un ejemplo de esto se observa en los procesos en los cuales se utilizan catalizadores con zeolita ZSM-5, en donde solo las parafinas lineales y ligeras o con una ramificación

(isoparafinas), se difunden libremente. Estas se rompen en moléculas más pequeñas, generando productos ligeros o bien productos intermedarios para los diferentes tipos de reacción que se llevan a cabo en el proceso.



La selección de la zeolita ZSM-5 como componente ácido de este catalizador bifuncional, se debe tanto a sus características ácidas como a sus propiedades de selectividad de forma, ya que se desea transformar únicamente a los compuestos de bajo índice de octano, que generalmente son los hidrocarburos con menos restricciones estéricas, en compuestos con un alto índice de octano que generalmente son compuestos ramificados y alquilados.

#### II.iv.ii La matriz

La mayoría de los catalizadores comerciales para este tipo de procesos, consisten de mezclas de zeolita con metales, en los cuales la zeolita se encuentra distribuida en un área de gran superficie denominada matriz. Esta matriz está formada principalmente de un óxido o de una mezcla de ellos, como lo son alúmina, silicoaluminatos, aluminofosfatos, o sílica-alúmina-titania. También se encuentran reportes del uso de mezclas de alúmina con silicoaluminatos[10].

La acidez de un solo óxido o de una mezcla de estos puede contribuir a la función de rompimiento de las moléculas. El aumento de área permite una mayor dispersión del componente metálico y por lo tanto permite llevar a cabo las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación de manera más eficiente. Adicionalmente la matriz proporciona una mayor resistencia mecánica al catalizador[2].

El soporte de mayor uso en los catalizadores para operaciones de hidroconversión, hidrodeseintegración son los silicoaluminatos, pero también existen reportes de aluminofosfatos (soportes amorfos) [11,12], en los cuales se hace mención, que el desempeño del sistema, depende en gran medida de las propiedades de textura y de la propiedad ácida de la superficie activa del catalizador.

En general existen descripciones en la literatura de otros componentes de soporte para los catalizadores que se utilizan para la producción de gasolinas, como lo son: óxidos amorfos, el uso de componentes con tratamiento ácido, fosfatos ácidos/metálicos, etc. La mayor diferencia entre estos sólidos se encuentra en la amplitud de sus poros, así como en la distribución de estos[2].

#### II.iv.iii El metal

El componente metálico de los catalizadores de hidroconversión provee al catalizador con la función hidrogenante/deshidrogenante. Esta doble función hidrogenación /deshidrogenación afecta la selectividad del catalizador, no sólo al formar compuestos hidrogenados, sino también al llevar a cabo reacciones de rompimiento. Esto produce como resultado pequeñas cantidades de hidrocarburos de C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> en los productos de reacción.

La acción hidrogenante está determinada por: a) el tipo de metal, b) la distancia a la cual se encuentra un componente metálico del otro, c) de la cantidad de metal utilizado en la preparación, d) de la interacción del metal con el soporte utilizado e) del grado de dispersión del metal en el catalizador y f) de la localización del metal en el soporte[2].

Numerosos metales que cumplen con la función de hidrogenar se han evaluado para los procesos de hidrodesintegración, hidrotratamiento e hidroconversión. Generalmente se utilizan metales nobles para la síntesis de los catalizadores comerciales, así como metales de transición generalmente del grupo VIA (Mo, W), y del grupo VIIIA (Co, Ni) los cuales soportan ambientes con azufre. También en menor proporción se utilizan metales como Cromo, Iridio, Vanadio, hierro, Rodio, Niobio y Rutenio. [4,13,14].

La actividad de los metales disminuye de la siguiente forma: Metales nobles > metal de transición sulfurado > metal noble sulfurado. Los metales nobles no soportan ambientes en los cuales se presenten cantidades importantes de azufre. Estos metales son el Pt y el Pd, y generalmente se obtiene una mayor actividad con el primero.

Entre el grupo de metales que se utilizan en presencia de contaminantes de azufre y nitrógeno, el molibdeno ha sido utilizado en diferentes estudios de hidrogenación y aromatización de parafinas ligeras, así como en procesos de hidrotratamiento a nivel industrial[15-18].

Estudios previos realizados en la unidad de investigación en catálisis (UNICAT) de la Facultad de Química, UNAM[19], indican que entre el grupo de metales Ni, Mo, Ru, Pt, el molibdeno es el que presenta el mejor balance entre el incremento en RON y la pérdida de producto líquido y por lo tanto es el metal que se utiliza en la formulación del catalizador bifuncional para este estudio.

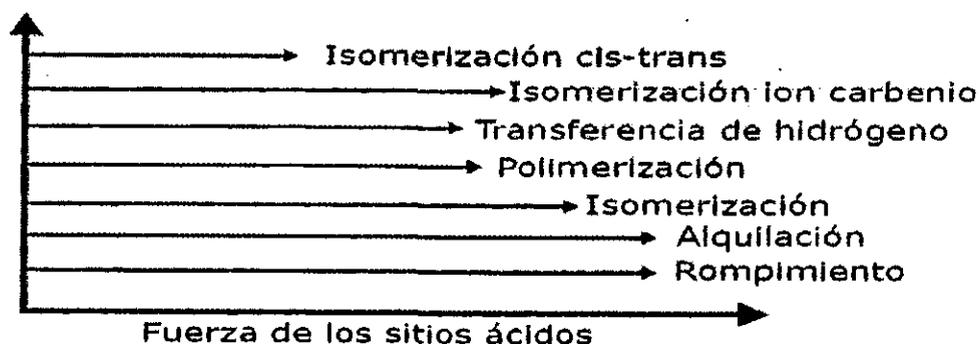
### II.v Reacciones importantes en el proceso de HCS.

El estudio de la conversión de algunos hidrocarburos puros sobre catalizadores bifuncionales, ha permitido el desarrollo de mecanismos de reacción y la predicción de las rutas probables de formación de los productos más importantes[15-17].

Las reacciones principales que se llevan a cabo en el proceso HCS con el uso de un catalizador bifuncional son el rompimiento, la isomerización, la alquilación, la hidrogenación-deshidrogenación y la ciclización, entre otras, además de reacciones no deseables como la formación de carbón.

Las reacciones de isomerización de olefinas generalmente requieren de una fuerza ácida relativamente débil mientras que las reacciones de isomerización de parafinas y reacciones de transferencia de hidrógeno se llevan a cabo en sitios con una fuerza ácida intermedia. Por otro lado para que se lleven a cabo las reacciones de desintegración y de alquilación se debe contar con sitios ácidos fuertes

**Figura 8**  
Fuerza relativa de los sitios ácidos que son requeridos para efectuar las diferentes reacciones de iones carbenio[11]

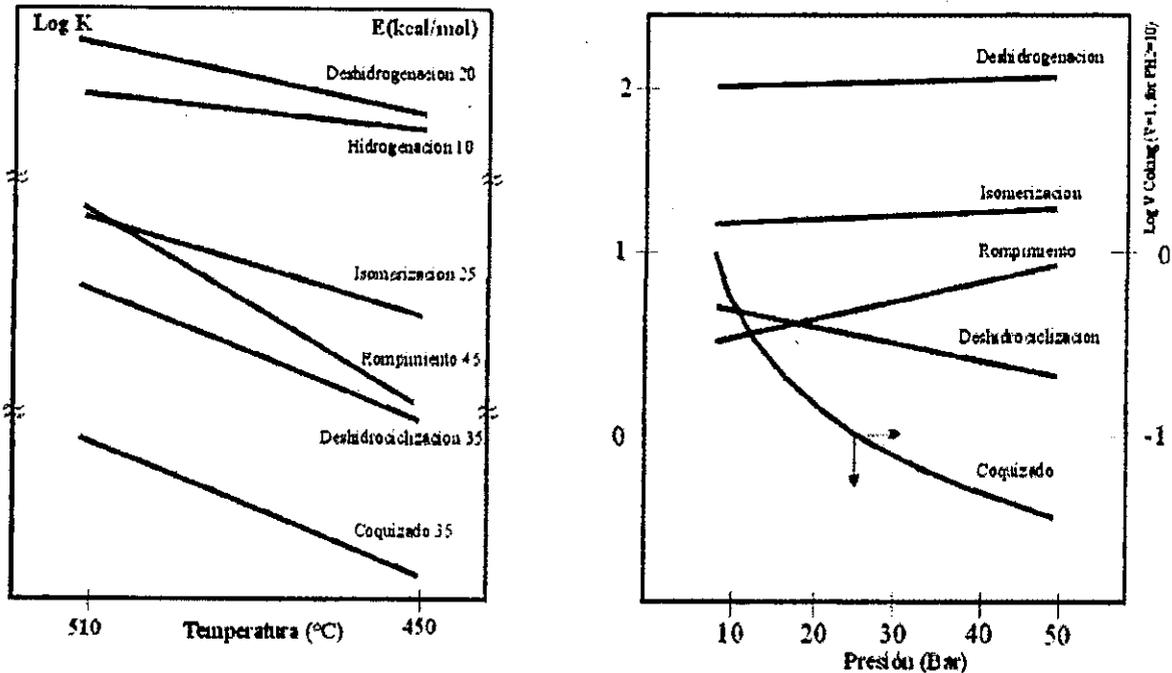


En cuanto al comportamiento termodinámico de las reacciones que se llevan a cabo en el proceso tenemos que las reacciones de isomerización de parafinas son reversibles y ligeramente exotérmicas, favoreciéndose a temperaturas bajas. Las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación catalizadas por el metal, son reversibles, mientras que las reacciones de rompimiento al ser endotérmicas y prácticamente irreversibles se favorecen a temperaturas altas. Las reacciones de ciclización son reacciones altamente exotérmicas por lo que se favorecen a bajas temperaturas. Otro tipo de reacciones que también se ven favorecidas en estas condiciones son las reacciones de alquilación ya que tienen un carácter poco exotérmico.[12].

En cuanto al comportamiento cinético, en la figura 9(a) se presenta la rapidez relativa con la cual se llevan a cabo algunas reacciones en el proceso de reformado catalítico al aumentar la temperatura, en donde se indica que las reacciones de rompimiento presentan una energía de activación mayor con respecto a las reacciones de isomerización, mientras que la reacción que presenta mayor energía de activación es la reacción de deshidrogenación. En la

figura 9(b), se presenta el efecto que tiene la presión sobre la rapidez de reacción, de algunas de las reacciones más importantes que se llevan a cabo en el proceso, en donde se observa que la presión afecta en un mayor grado a las reacciones de rompimiento[21]. Para el proceso de hidroconversión se espera un comportamiento similar de las reacciones; aunque la actividad intrínseca del catalizador y las propiedades de selectividad de forma influirán directamente en el desarrollo de las reacciones.

**Figura 9.**  
**Efecto de la temperatura y la presión sobre diferentes reacciones químicas[21]**  
(a) (b)



El desarrollo de los esquemas de reacción de cargas reales, es complejo ya que además de contener compuestos como parafinas, naftenos y monoaromáticos, también se encuentran presentes compuestos como poliaromáticos, olefinas y en algunos casos compuestos sulfurados, nitrogenados y asfaltenos.

El diseño adecuado de los catalizadores permite obtener un mayor rendimiento en el proceso y al manejar este tipo de catalizador bifuncional del mismo lote a lo largo de la investigación nos permite evaluar los efectos en la distribución de productos que conforman el combustible y observar el comportamiento de las diferentes rutas de reacción del proceso de hidroconversión selectiva.

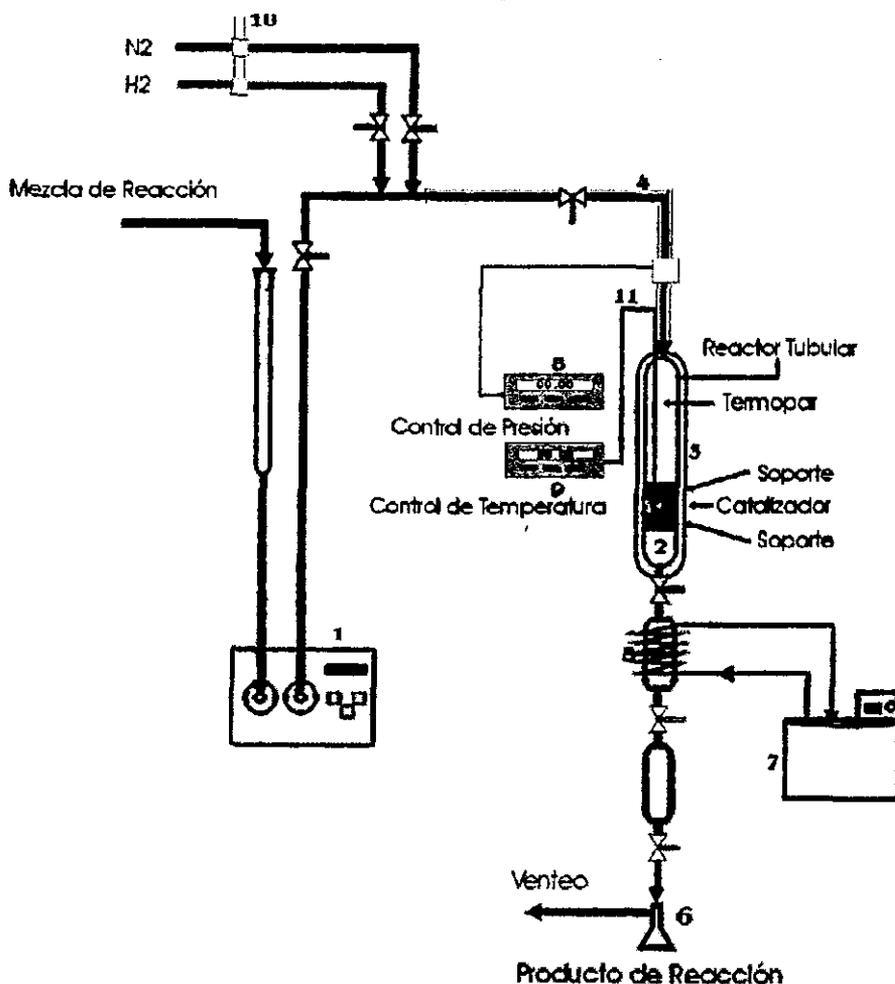
### III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El equipo de reacción (Figura 10) está constituido básicamente de tubería de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de acero inoxidable. Se utiliza una bomba(1) XPER-CHORM modelo 400, que se encuentra en la parte inferior del equipo, para transportar el líquido hacia el reactor tubular de 30 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno(2).

El reactor tubular controla su temperatura mediante una resistencia eléctrica(3). El líquido es precalentado antes de llegar al reactor mediante una resistencia adicional instalada en la línea de acceso(4).

Una vez que se efectúa la reacción con el catalizador depositado en el reactor, el producto se transporta a una serie de condensadores(5) para llegar al colector de toma de muestra líquida(6). Los condensadores utilizan agua de enfriamiento, la cual es suministrada por un recirculador(7) instalado en un depósito de agua unido a un refrigerador. El muestreo de la fase gaseosa se realiza en el venteo del sistema de reacción.

Figura 10.  
Diagrama del Equipo de Reacción



El equipo cuenta con sensores electrónicos de presión(8), temperatura(9) y medidores de flujo de los gases(10), los cuales mediante interfaces se conectan a la computadora en donde se pueden tener en pantalla los valores de presión y flujo del gas con el cual se está efectuando el arrastre del líquido suministrado por la bomba. Con respecto a la temperatura del reactor, ésta se programa y monitorea mediante el sensor y controlador instalado en el equipo(11).

Un experimento típico comienza por cargar el catalizador extruido, con dimensiones de 1 mm de espesor y 2 mm de longitud, el cual es previamente pesado (1g) y sometido a calentamiento para la eliminación de humedad, en una estufa a una temperatura aproximada de 110 °C.

El catalizador se deposita entre un soporte de material inerte dentro del reactor. Este soporte provee dos funciones: La primera es efectuar una distribución del flujo de mezcla de reacción antes de reaccionar con el catalizador, y la segunda es permitir que las partículas de catalizador permanezcan fijas en la base del reactor tubular.

Una vez cargado el catalizador, se eleva la presión hasta llegar al valor de operación asignado para esa corrida. Al mismo tiempo se inicia la activación del catalizador introduciendo un flujo de N<sub>2</sub> de 200 ml/min y posteriormente se eleva la temperatura hasta 150 °C y se mantiene por un periodo de 1 hr. Esta activación permitirá retirar el exceso de humedad que pudiera contener el catalizador.

La mezcla sintética de reacción consta de 76.994% en peso de n-Heptano, 12.185% en peso de Tolueno, 10.820% en peso de metil-Ciclohexano. Para proporcionar el nivel de azufre típico del corte de gasolina FCC hidrotratada se adicionaron 200 ppm de azufre como CS<sub>2</sub> a la mezcla de hidrocarburos.

La sulfuración del catalizador se lleva a cabo alimentando al reactor una mezcla de CS<sub>2</sub>/ciclohexano (0.1 ml/min) con H<sub>2</sub> (120 ml/min). Las condiciones de operación durante la sulfuración son: temperatura de 300°C, presión de operación (Tabla 3. Cap IV), durante un periodo de 4 hr.

Posteriormente se retira la mezcla de sulfuración y se procede a la etapa de reacción. Para la realización de esta etapa, se procede a efectuar el ajuste de las condiciones de operación de la prueba experimental dictado por el diseño de experimentos.

Durante la reacción se efectúa la toma de muestra cada hora, tomando lectura de volumen líquido consumido en la bureta, para asegurarnos que la bomba se encuentra trabajando adecuadamente y poder determinar de esta forma el rendimiento líquido, que corresponde a la fracción líquida obtenida en el experimento. Ya que la experimentación previa indicó que a partir de 3 hr de reacción, el catalizador presentaba un actividad constante, en este trabajo se reportan los resultados obtenidos en la quinta hora de experimentación.

La muestra de gas se toma a la tercera hora de reacción, esta muestra se extrae con una jeringa para gases y se analiza en un cromatógrafo de gases HP GCD plus GI800B con un detector de ionización de flama.

La muestra líquida se analiza utilizando un cromatógrafo HP 5890 serie II también equipado con detector de ionización de flama y una columna PONA de 50 m de longitud y 0.2 mm de diámetro.

Los datos que se obtienen de los equipos de cromatografía se introducen en una hoja de cálculo de Microsoft Excel, en donde, utilizando un método reportado en la literatura[24] se calculan los valores para el índice de octano de la mezcla, rendimiento líquido de la prueba, conversión de los reactivos y la distribución de cada una de las especies en el producto de reacción.

#### IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para llevar a cabo el trabajo experimental, se utilizó un diseño de experimentos del tipo factorial 2<sup>n</sup> (Cap. V) de un bloque con tres factores (Tabla 3). Para cada variable de operación el valor mayor y menor fueron seleccionados tomando como referencia las condiciones de operación representativas de las instalaciones industriales.

**Tabla 3.**  
Diseño de Experimentos Factorial

		TEMPERATURA [°C]	PRESIÓN [Lb/in <sup>2</sup> ]	LHSV [hr <sup>-1</sup> ]
<b>I</b>	(1)	315	400	2.61
<b>II</b>	(4)	350	400	2.61
<b>III</b>	(8)	315	600	2.61
<b>IV</b>	(6)	350	600	2.61
<b>V</b>	(3)	315	400	5.20
<b>VI</b>	(7)	350	400	5.20
<b>VII</b>	(5)	315	600	5.20
<b>VIII</b>	(2)	350	600	5.20

El número entre paréntesis nos indica el orden en el que se efectuó cada experimento.

La distribución de productos se obtuvo del análisis cromatográfico de las muestras de la fracción líquida y gaseosa (Tabla I y II, Apéndice I) de cada uno de los experimentos realizados. Los datos obtenidos de la fracción líquida se agruparon en parafinas, isómeros, olefinas, aromáticos y nafténicos (PIONA), para facilitar su manejo. Un análisis típico de líquido muestra la siguiente composición en % en mol:

**Tabla 4.**  
Análisis Típico de la muestra líquida obtenida para el experimento VIII

GRUPO	% mol	GRUPO	% mol	GRUPO	% mol
<b>N-HEPTANO</b>	55.5971	<b>Isoparafinas C6</b>	2.25342	<b>n-Parafinas C9</b>	Trazas
<b>ME-CICLOHEXANO</b>	10.5741	<b>Olefinas C6</b>	1.77557	<b>Olefinas C9</b>	Trazas
<b>TOLUENO</b>	13.8242	<b>Nafténicos C6</b>	0.33127	<b>Isoparafinas C9</b>	0.05583
<b>Ligeros &lt;C4</b>	1.00817	<b>Aromáticos C6</b>	0.08629	<b>Nafténicos C9</b>	0.20318
<b>n-Parafinas C4</b>	3.89487	<b>Isoparafinas C7</b>	1.97405	<b>Aromáticos C9</b>	0.58466
<b>Olefinas C4</b>	Trazas	<b>Olefinas C7</b>	Trazas	<b>n-Parafinas C10</b>	Trazas
<b>Isoparafinas C4</b>	2.09257	<b>Nafténicos C7</b>	0.7473	<b>Isoparafinas C10</b>	Trazas
<b>n-Parafinas C5</b>	3.98129	<b>n-Parafinas C8</b>	0.19909	<b>Nafténicos C10</b>	0.28404
<b>Olefinas C5</b>	0.16683	<b>Olefinas C8</b>	Trazas	<b>Aromáticos C10</b>	1.97601
<b>Isoparafinas C5</b>	2.34096	<b>Isoparafinas C8</b>	0.00601	<b>n-Parafinas C10+</b>	0.09679
<b>Nafténicos C5</b>	Trazas	<b>Nafténicos C8</b>	0.44328	<b>Nafténicos C10+</b>	Trazas
<b>n-Parafinas C6</b>	Trazas	<b>Aromáticos C8</b>	0.2679	<b>Aromáticos C10+</b>	0.3688

Un análisis típico de la muestra gaseosa de cada uno de los experimentos realizados, presenta la siguiente composición en % en mol:

**Tabla 5.**  
**Análisis típico de la muestra de gas (Experimento VIII)**

HIDROCARBURO	% mol
PROPANO	0.19175
ISOBUTANO	0.07127
n-BUTANO	0.04704
ETANO	Trazas
BUTENO	Trazas

### **Actividad.**

La actividad del catalizador (caracterizada por la conversión de reactivos), se presenta en el gráfico 1. Se observa que con el incremento de temperatura, la actividad del catalizador aumenta, conforme lo que establece la ley de Arrhenius[21,22]. En términos generales se observa que la conversión de n-heptano es mayor que la del tolueno o metil-Ciclohexano en ambos niveles de temperatura.

La actividad del catalizador también aumenta al incrementar la presión de 400lb/in<sup>2</sup> a 600 lb/in<sup>2</sup>, no obstante en menor proporción que al aumentar la temperatura; ya que por ejemplo la conversión de n-heptano aumenta de 35.31% a 39.54%, manteniendo la temperatura a 315°C y un espacio velocidad de 2.6 Hr<sup>-1</sup>.

El mayor aumento en la actividad del catalizador se observa al aplicar condiciones de 600 lb/in<sup>2</sup>, 350°C de temperatura y un espacio velocidad de 2.6 Hr<sup>-1</sup>. Con estas condiciones de operación, se obtienen conversiones de 62.76% para el n-heptano, 49.62% para el metil-ciclohexano y 31.81% para el tolueno.

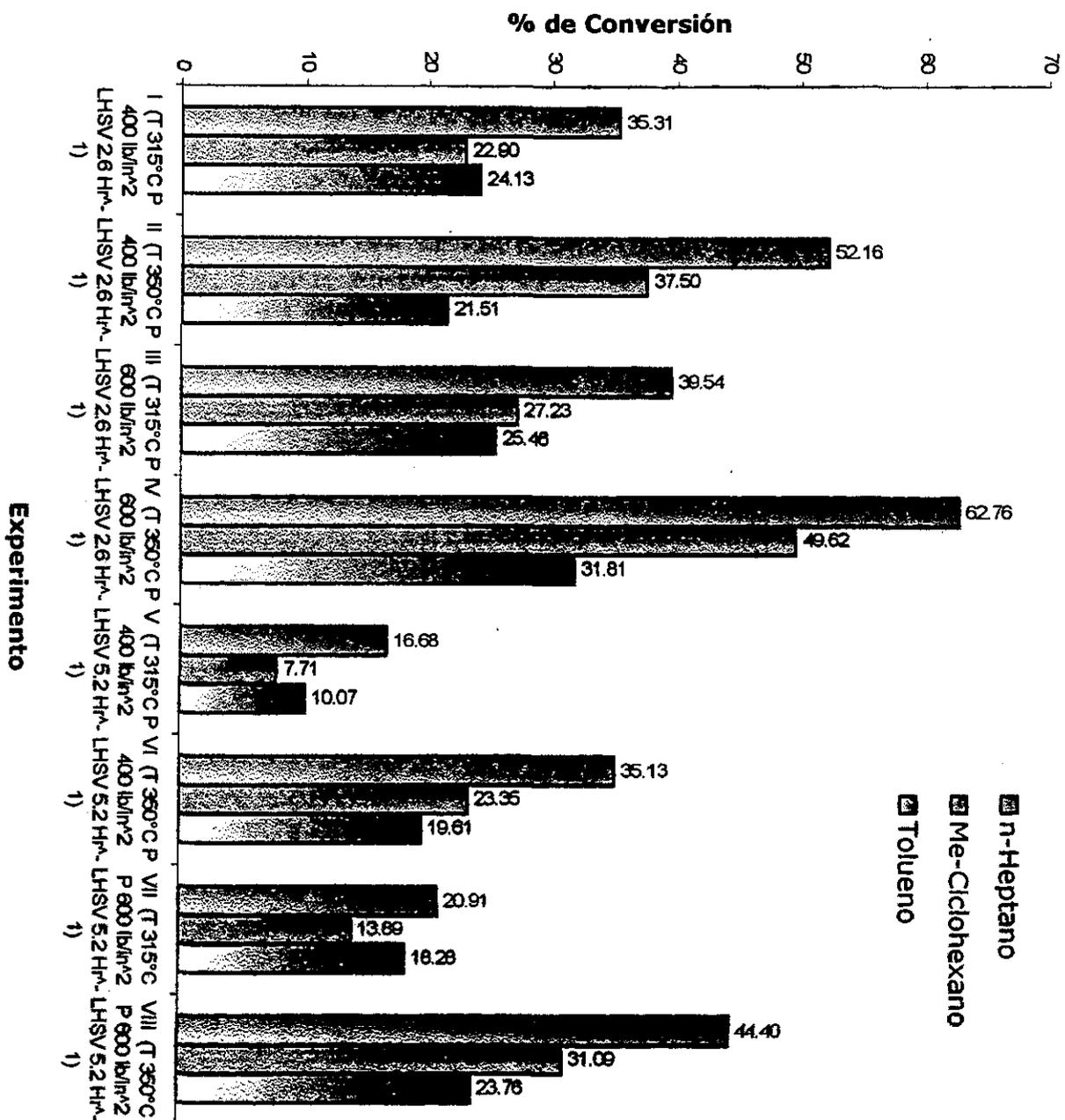
En resumen, se observa que para un espacio velocidad de 5.2 Hr<sup>-1</sup> el comportamiento global en la actividad del catalizador con respecto a la temperatura y presión, es muy similar al comportamiento con un LHSV de 2.6 hr<sup>-1</sup> pero con un menor porcentaje de conversión (Gráfico 1).

### **Selectividad.**

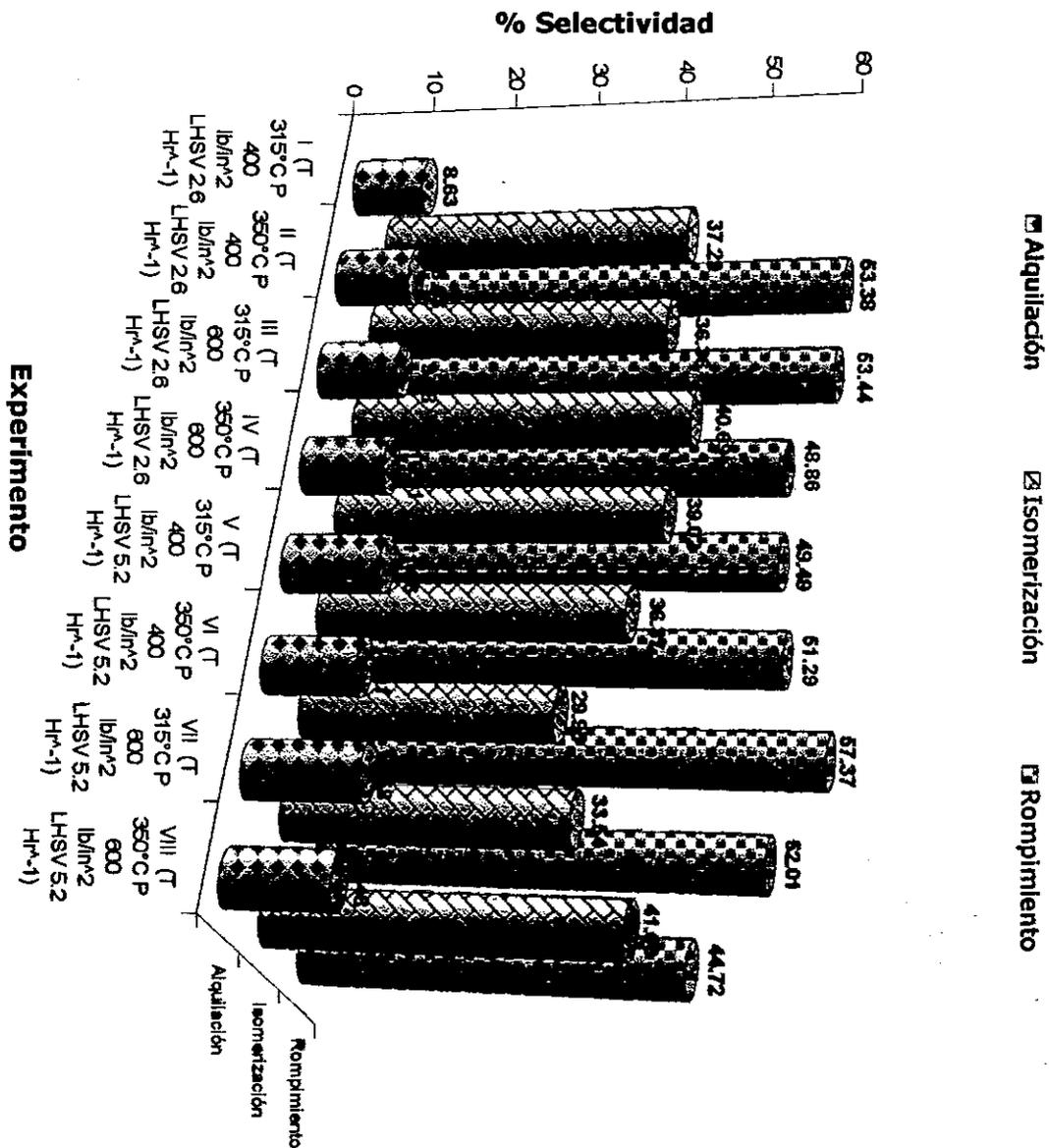
La selectividad del catalizador se define como el cociente del porcentaje en mol de producto sobre la suma de todos los porcentajes en mol de los productos que conforman la mezcla de reacción y multiplicado por cien. ( $\% = [\%mol_i / \sum \%mol_i \text{ de productos}]100$ ).

Las reacciones principales que se llevan a cabo en el proceso de hidroconversión son: Isomerización, Rompimiento, y Alquilación, (Gráfico 2). Los resultados indican que la selectividad hacia las reacciones de isomerización

Gráfico 1  
Actividad del catalizador Mo/HZSM-5/AIP



**Gráfico 2**  
**Principales reacciones en el proceso de hidroconversión**



se encuentra entre 29.95% y 41.06%; mientras que para la reacción de rompimiento se obtienen valores entre 44.72% y 57.37% y la alquilación se obtienen valores entre 8.63% y 13.58%.

Tomando como referencia el experimento II (350°C, 400 lb/in<sup>2</sup> y 2.6 hr<sup>-1</sup>) se observa que el grupo formado por ligeros <C<sub>4</sub> se compone principalmente por trazas de etano y propano (0.2% mol), el grupo de parafinas lineales se compone por n-butano (9.21% mol), y el de isómeros de C<sub>4</sub> por iso-butano (10.81% mol) mientras que el grupo de olefinas de C<sub>4</sub> se compone principalmente por trazas de buteno. Este tipo de compuestos se forman a partir del rompimiento sobre los sitios ácidos y por hidrogenólisis en los sitios metálicos del catalizador.

Las iso-parafinas que se producen en mayor proporción son en el grupo C<sub>5</sub> el iso-pentano (3.69% mol), en el grupo C<sub>6</sub> el 2metil-pentano (2.81% mol) y en el grupo C<sub>7</sub> el dimetil pentano (0.71% mol) y en mucho menor proporción los compuestos de los grupos C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub> (dimetil-hexano y tetrametil-pentano). Estos compuestos se producen principalmente por el rompimiento del n-heptano.

Los productos principales que se obtienen con la reacción de alquilación se encuentran reunidos en los grupos de aromáticos de C<sub>8</sub> a C<sub>10+</sub> en un 9.48%. El m-Xileno es el compuesto de mayor concentración (0.31% mol) en el grupo de aromáticos C<sub>8</sub>, en el grupo C<sub>9</sub> es el metil tolueno (0.37% mol), mientras que en el C<sub>10</sub> es el dietil-benceno (0.7% mol). Finalmente el grupo C<sub>10+</sub> se encuentra formado por compuestos pesados, como los naftalenos, indanos y compuestos no identificados. Este tipo de compuestos aromáticos provienen principalmente por la alquilación del tolueno presente en la carga sintética.

Con los resultados anteriores se obtiene que la reacción de rompimiento es 1.09 y 1.92 veces mayor que la reacción de isomerización y aproximadamente entre 3.58 y 6.19 veces mayor que la reacción de alquilación.

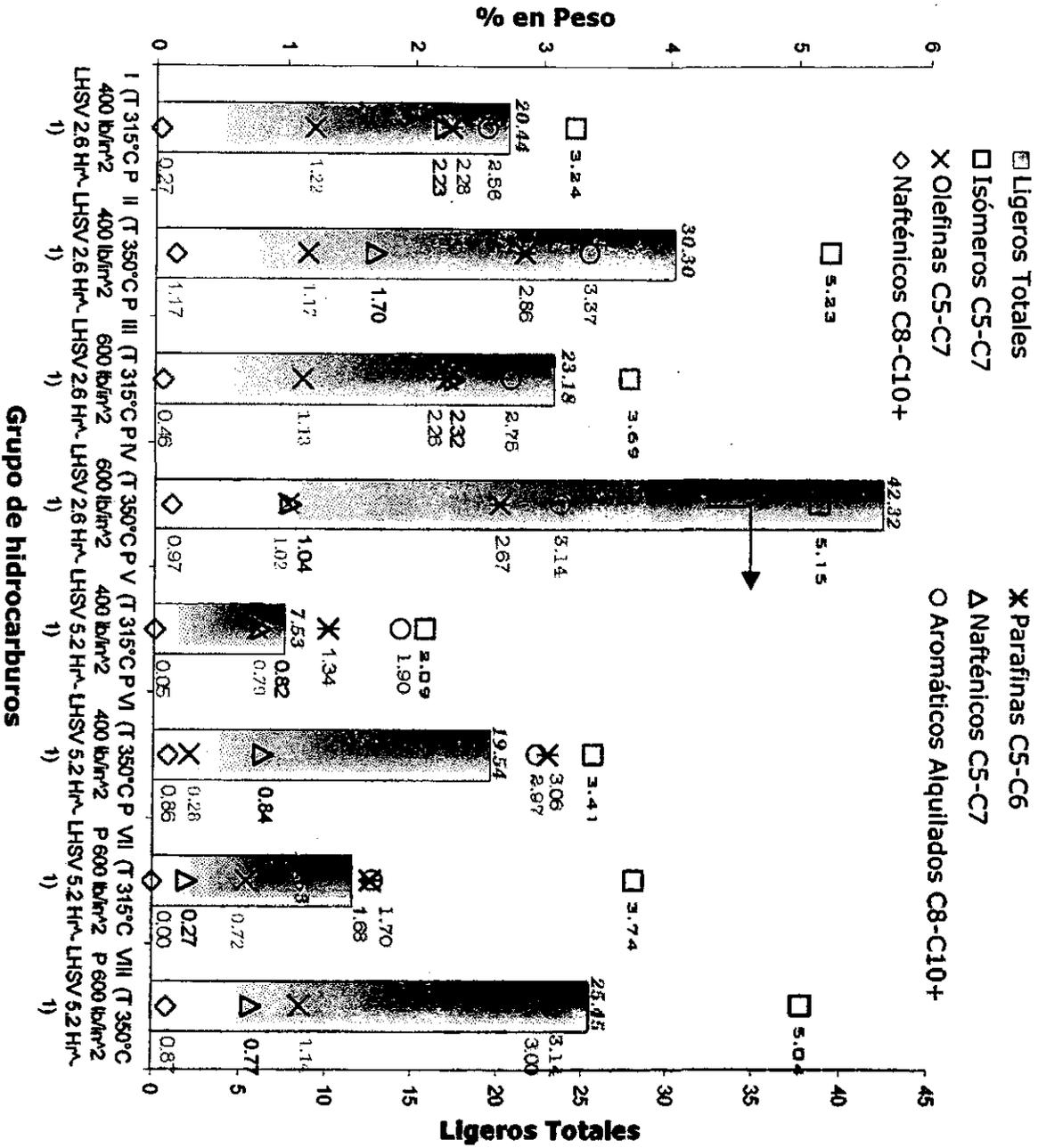
Las comparaciones particulares entre los diferentes experimentos se muestran en el apéndice I, y permiten observar las diferencias en selectividad al incrementar la temperatura, presión y el espacio velocidad. Esto permitirá determinar a que condiciones de operación se obtiene una mayor producción de compuestos con alto índice de octano (RON) y mayor Barril Octano.

### ***Distribución de los principales grupos de productos.***

En el gráfico 3 se presenta la distribución de productos detallada que se observa en el proceso de HCS al incrementar la temperatura en 35°C, la presión en 200 lb/in<sup>2</sup> y al espacio velocidad en 2.61 hr<sup>-1</sup>.

Tomando el experimento I (T 315°C, P 400 lb/in<sup>2</sup>, LHSV 2.6 Hr<sup>-1</sup>), como referencia para efectuar las comparaciones particulares entre los experimentos realizados, se observa que el rompimiento molecular que promueve el catalizador es considerable. Al ser las reacciones de rompimiento endotérmicas

**Gráfico 3**  
**Distribución de los principales grupos de productos en el proceso de hidroconversión**



( $\Delta H_{Rn-C10} \cong 8,482.93 \text{ kcal/mol}^{510^\circ\text{C}}$ )[20], estas se favorecen termodinámicamente y cinéticamente al incrementar la temperatura.

De modo que como consecuencia del rompimiento del n-heptano, se presenta un aumento en la producción de los ligeros totales (Exp. I vs Exp. II), de 20.44% mol a 30.30% mol, lo que representa un aumento de 48.2%. En el caso de los experimentos realizados con un LHSV de  $5.2 \text{ Hr}^{-1}$  (Exp. V vs Exp. VI), se tiene un aumento de 7.53% mol a 19.54% mol, lo que representa un 159.49% con el mismo incremento de temperatura. Este efecto se puede explicar como un efecto conjunto tanto del LHSV como de la temperatura, ya que las reacciones de rompimiento se favorecen al incrementar la temperatura al tener una energía de activación alta (figura 9). Además, al tener un tiempo de residencia mayor se favorecen las reacciones secundarias por lo que existirá una mayor concentración de fragmentos ligeros, lo que no sucede en tiempos de residencia cortos.

Las reacciones de rompimiento también generan productos parafínicos lineales de los grupos  $C_5$  y  $C_6$ , los cuales se incrementan de 2.28% mol a 2.86% mol, (con un espacio velocidad de  $2.6 \text{ Hr}^{-1}$ ) con el incremento en  $35^\circ\text{C}$  en la temperatura, lo que representa un 25.43%. En el caso de los experimentos V y VI (LHSV  $5.2 \text{ Hr}^{-1}$ ) tenemos que la producción de estos compuestos se duplica, ya que presentan un aumento de 1.34% mol a 3.06% mol. Este comportamiento es paralelo al del grupo de hidrocarburos ligeros, ya que ambos grupos de compuestos se originan a partir del rompimiento de n-heptano.

En el grupo de iso-parafinas se observa un incremento de 3.24% a 5.23% mol, que representa un aumento de 61.41% en la producción de isómeros del grupo  $C_5 - C_7$ ; con un LHSV de  $2.6 \text{ Hr}^{-1}$  y de 2.09% a 3.41% mol que corresponde al 63.15% con un espacio velocidad de  $5.2 \text{ hr}^{-1}$ . Como se reporta en la literatura, las reacciones de isomerización son poco exotérmicas ( $\Delta H_{Rn-C6} \cong -861.82 \text{ kcal/mol}^{510^\circ\text{C}}$ )[20], de modo que con el incremento de temperatura se ven desfavorecidas termodinámicamente. Sin embargo, los resultados anteriores indican que posiblemente el incremento observado en la concentración de este grupo de compuestos se debe a que los experimentos se realizaron en una zona que no se encuentra cerca de la zona de equilibrio termodinámico, por lo que al modificar la temperatura se observa un incremento en la concentración de iso-parafinas.

Con respecto al grupo de cicloparafinas tenemos que al efectuar la reacción en el proceso de HCS, con un tiempo de residencia corto (LHSV= $5.2 \text{ Hr}^{-1}$ ), se observa que la producción de este tipo de compuestos permanece prácticamente constante en un 0.8% mol al variar la temperatura. En contraste al incrementar el tiempo de residencia (LHSV= $2.6 \text{ Hr}^{-1}$ ), la producción de cicloparafinas aumenta, y el efecto de la temperatura es más importante ya que la cantidad de este tipo de compuestos disminuye de 2.23 % a 1.70% mol que representa un 23.76%. En estudios anteriores se ha observado que este tipo de compuestos provienen de reacciones de ciclización efectuadas con los fragmentos que se obtienen durante el rompimiento del n-heptano. Además, como se reporta en la literatura las reacciones de ciclización de fragmentos de

$C_5 - C_7$  son altamente exotérmicas ( $\Delta H_{R_{O-C7}} \cong -9,570 \text{ kcal/mol}^{510^\circ\text{C}}$ )[20], por lo que es probable que también este tipo de reacciones se vea desfavorecida termodinámicamente con el aumento de temperatura, propiciando esta reducción en la cantidad presente.

En términos generales, la cantidad de olefinas del grupo de  $C_5 - C_7$  prácticamente permanece constante (1.3%mol) a ambos niveles de temperatura y LHSV. Esta aparente estabilidad en la cantidad de olefinas presentes se debe a que probablemente sirven como intermediarios en la formación de compuestos con alto poder carburante en el proceso de HCS[2,3,7,24].

En cuanto a la producción de compuestos aromáticos alquilados del grupo  $C_{8+}$  se observa que aumenta de 2.56% a 3.37% mol con un espacio velocidad de  $2.6 \text{ Hr}^{-1}$ , y de 1.90% a 2.97% mol con un LHSV de  $5.2 \text{ Hr}^{-1}$ . La producción de compuestos aromáticos alquilados de  $C_{8+}$ , a partir de reacciones de alquilación, que es una reacción poco exotérmica ( $\Delta H_{R_{A-C6}} \cong -55.69 \text{ kcal/mol}^{510^\circ\text{C}}$ )[20], por lo que un aumento en la temperatura la desfavorece termodinámicamente. Es posible que se este trabajando en condiciones alejadas al equilibrio termodinámico, además la alta temperatura que favorece la producción de compuestos intermediarios, los cuales provienen de las reacciones de rompimiento del n-heptano, y los cuales sirven para alquilar a los aromáticos presentes en la mezcla de reacción.

Al modificar la presión de  $400 \text{ lb/in}^2$  a  $600 \text{ lb/in}^2$  (LHSV  $2.6 \text{ Hr}^{-1}$ ), manteniendo la temperatura constante en  $315^\circ\text{C}$ , se observa un aumento en la producción de ligeros totales de 20.44% a 23.18% mol que corresponde al 13%. Una posible causa de este aumento radica en que se favorecen las reacciones bimoleculares por lo que es posible que las n-parafinas se dimerizan y posteriormente se rompen en moléculas de menor tamaño, lo cual se produce con aparente facilidad en estas condiciones de operación[24].

Los efectos de la presión sobre los grupos de productos restantes, son comparativamente menores con respecto a los productos ligeros. Se observa que los compuestos aromáticos alquilados de  $C_{8+}$ , olefinas, cicloparafinas y parafinas lineales presentan variaciones menores al 1%mol a cualquier nivel de LHSV. En el caso particular de la reacción de isomerización se observa que es ligeramente favorecida con el aumento de presión y con un tiempo de residencia corto, ya que se tiene un incremento de 2.09% a 3.41% mol que corresponde a un 13.8% en la producción de isómeros de  $C_5 - C_7$ . Este ligero incremento en la producción de iso-parafinas, muestra que al aumentar la presión es posible que la ruta de formación de este tipo de compuestos no solo sean reacciones unimoleculares (isomerización de n-parafinas), sino que se favorece la dimerización de hidrocarburos pequeños (reacción bimolecular), formando los productos del grupo de isómeros de  $C_5 - C_7$ . [24]

### **Resultados de Barril Octano, Índice de Octano y Rendimiento Líquido del producto de reacción.**

La tabla 6 permite observar los parámetros globales que caracterizan el rendimiento del proceso de hidroconversión: índice de octano(RO), rendimiento líquido y barril octano del producto de reacción para cada uno de los experimentos.

**Tabla 6.**

<b>Propiedad/Experimento</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>	<b>VII</b>	<b>VIII</b>
<b>Índice de Octano</b>	34.34	45.87	35.81	48.68	29.18	35.49	26.53	37.38
<b>Δ en unidades de octano</b>	14.38	25.19	15.3	27.13	7.51	14.45	6.1	16.82
<b>Rend. Líq.</b>	84.21	76.11	80.9	62.19	94.93	84.69	87.57	75.72
<b>Barril Octano</b>	28.91	34.87	28.97	30.27	27.70	30.06	23.23	28.31

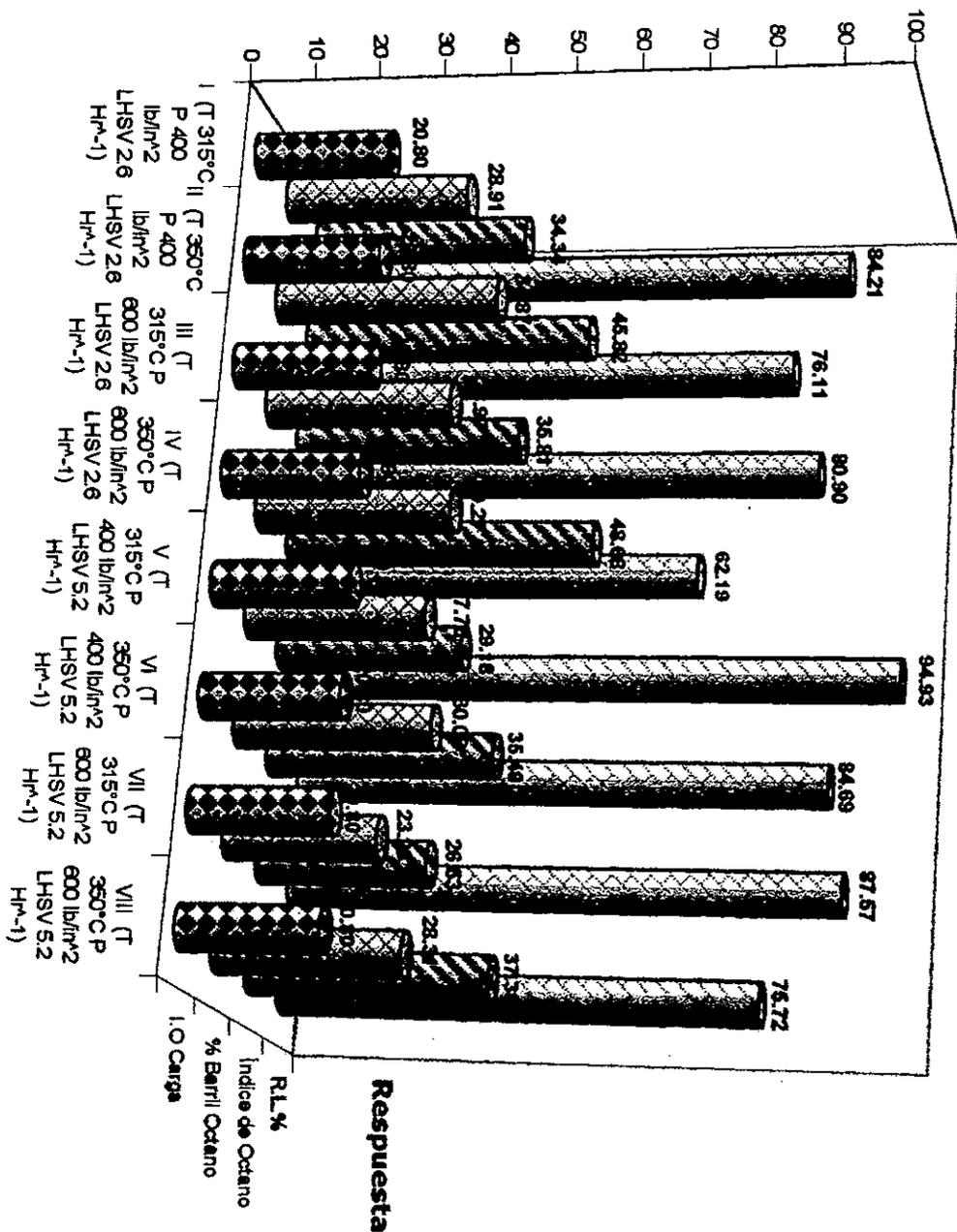
El barril octano es un parámetro que engloba a los dos principales objetivos del proceso de HCS, por un lado se requiere una alto rendimiento líquido, y por el otro que el producto de reacción presente el mayor índice de octano posible. El proceso de hidroconversión en condiciones de operación de 350°C de temperatura, 400 lb/in<sup>2</sup> de presión y con un LHSV de 2.6 hr<sup>-1</sup> es el que mejores resultados da, al obtener un barril octano de 34.87 (el mayor de todos los experimentos realizados), con un rendimiento líquido de 76.11% y con un valor de 45.82 unidades de octano en la mezcla de productos de reacción.

La comparación de los resultados experimentales a diferentes condiciones de operación (Gráfico 4), muestra que el mayor rendimiento líquido (94.93%) se obtiene con un LHSV de 5.2 Hr<sup>-1</sup> correspondiente al experimento V, sin embargo el resultado de barril octano(27.70), no es lo suficientemente alto como el que se obtiene en el experimento II. Las condiciones de operación con las cuales se obtiene el mayor índice de octano(48.68) en la mezcla de carburante, se presentan en el experimento IV, pero con un rendimiento líquido del 62%, que corresponde a la menor cantidad de líquido obtenida en todos los experimentos realizados.

En los gráficos 4a, 4b y 4c se presenta el comportamiento global del rendimiento líquido, índice de octano y barril octano del producto final de reacción, en función de la temperatura y el LHSV, que son las variables más importantes de los tres parámetros de estudio antes mencionados.

En el caso del rendimiento líquido se obtiene una pérdida en la cantidad de producto líquido al aumentar la temperatura 35°C en ambos niveles de LHSV (2.6-5.2 Hr<sup>-1</sup>), sin embargo tenemos un efecto contrario sobre el índice de octano del producto de reacción, ya que se obtiene un aumento en estas mismas condiciones. Con ambos comportamientos se obtiene el gráfico 4c en donde se observa que la mejor recuperación de barril octano se obtiene en condiciones de alta temperatura y bajo LHSV.

Gráfico 4  
 Comparación del Rendimiento Líquido, Índice de Octano y Barril Octano del producto de reacción



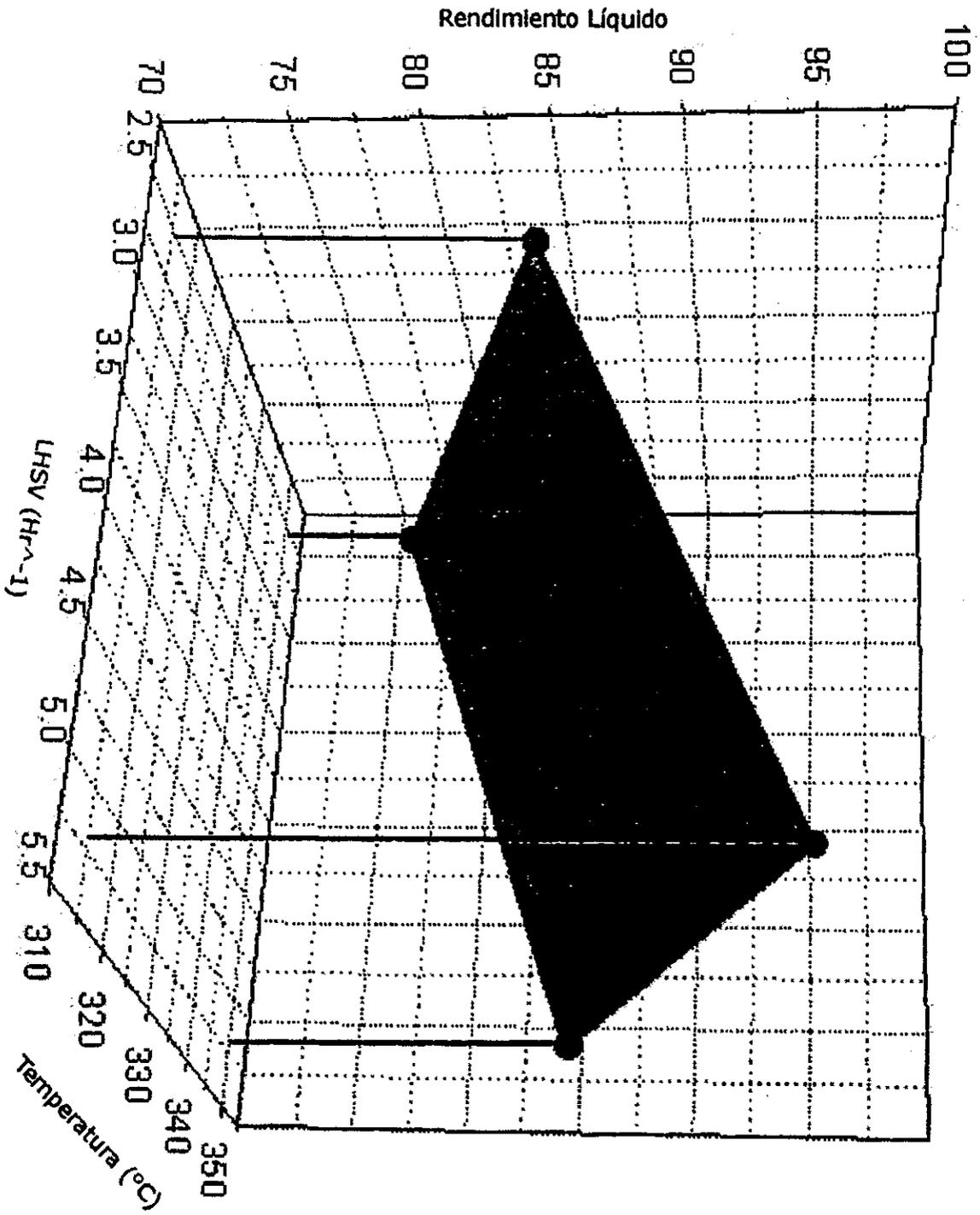


Gráfico 4a  
Comportamiento Global del Rendimiento Líquido

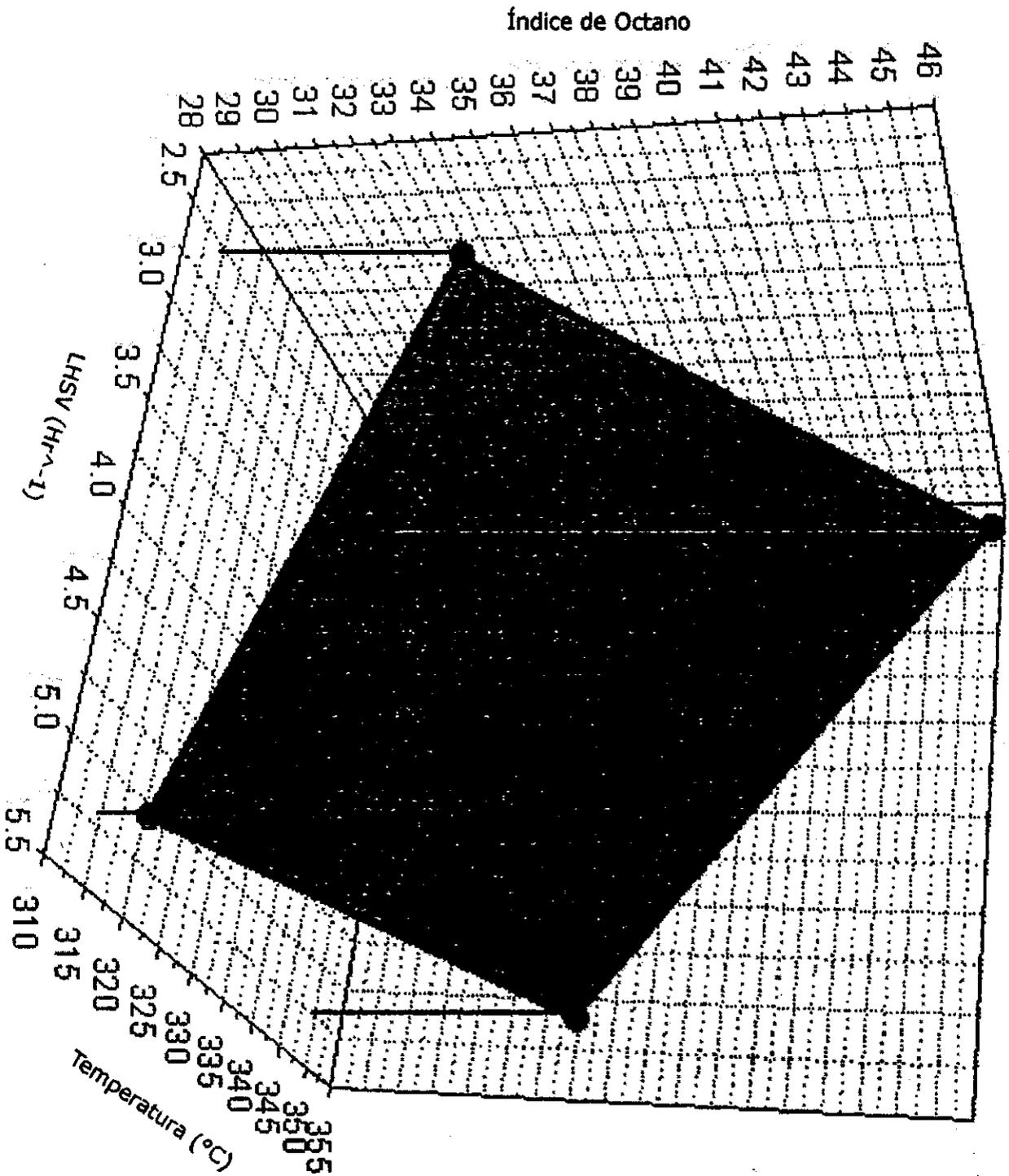
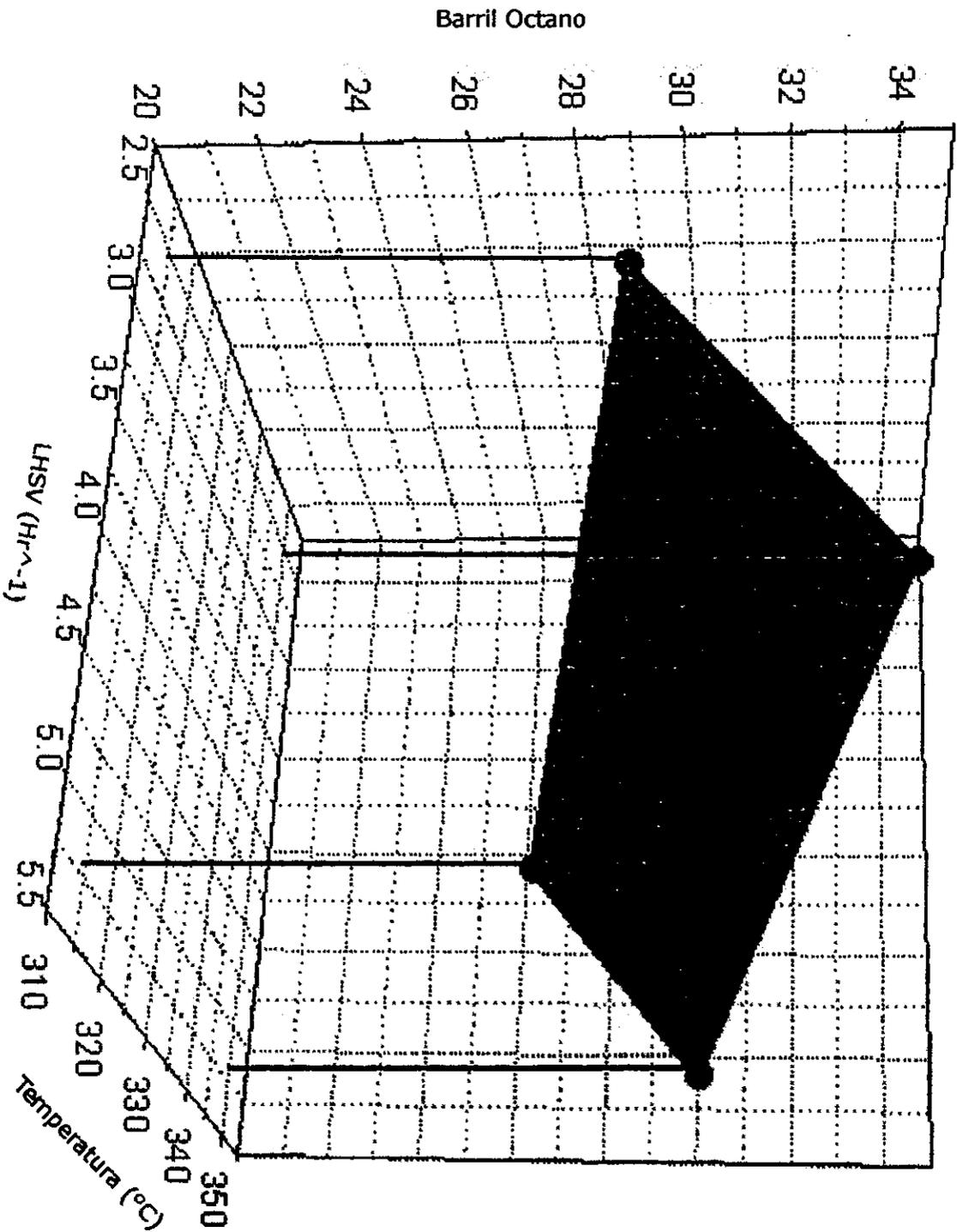


Gráfico 4b  
Comportamiento Global del Índice de Octano

Gráfico 4c  
Comportamiento Global del Barril Octano



Los resultados anteriores indican que es necesario lograr un balance entre el incremento de octano y la pérdida de producto líquido, para obtener el mejor resultado en barril octano de la mezcla de reacción.

Con el propósito de complementar el análisis anterior, se propone determinar el grado de influencia de cada una de las variables (P, T, y LHSV) sobre el rendimiento líquido, índice de octano (RON) y barril octano de la mezcla de reacción.

## V. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Muchos experimentos se llevan a cabo para estudiar los efectos producidos por dos o más factores. Puede demostrarse en general que los diseños factoriales son los diseños más eficientes para desarrollar este tipo de experimentos.

El diseño de experimentos factorial es aquel en el cual se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento. El efecto que representa un factor, se define como el cambio en la respuesta producida por un cambio en el nivel del factor. Con frecuencia a este cambio se le conoce como efecto principal porque se refiere a los factores de interés primordial del experimento.

En algunos experimentos puede encontrarse que la diferencia en la respuesta entre los niveles de los factores no es la misma, por lo que se introduce un parámetro muy importante, el parámetro de interacción. Este parámetro representa la diferencia en la respuesta entre los factores.

Los diseños factoriales presentan muchas ventajas ya que son más eficientes que los diseños que se realizan para un factor a la vez. Más aún, este tipo de diseño de experimentos es necesario si existe la presencia de interacciones, con el propósito de evitar hacer conclusiones engañosas. Los diseños factoriales permiten estimar los efectos de un factor en diversos niveles de los otros factores, produciendo conclusiones que son válidas sobre toda la extensión de las condiciones experimentales.

El diseño factorial empleado para realizar este trabajo es del tipo  $2^3$  de 1 bloque con tres factores y dos niveles cada uno, que dan un total de ocho corridas experimentales. La notación de los valores codificados para las corridas o ejecuciones, es del tipo geométrico, la cual denota los niveles alto (+1) y bajo (-1) del factor. Estos valores se obtienen mediante una relación entre los valores reales y el valor del centro [26]:

$$X_i = [\text{valor real} - \text{valor del centro}] / [\text{valor superior} - \text{valor del centro}]$$

donde el valor del centro se obtiene como la media de la diferencia entre el nivel superior y el nivel inferior del factor. En la tabla 7 se presenta la combinación de variables y el orden en el cual se realizó cada experimento, elegidos aleatoriamente para minimizar el error por el factor humano.

**Tabla 7.**  
**Diseño de experimentos factorial**

Experimento	Orden	$X_T$	$X_P$	$X_{LHSV}$
I	8	-1	-1	-1
II	5	+1	-1	-1
III	2	-1	+1	-1
IV	3	+1	+1	-1
V	7	-1	-1	+1
VI	4	+1	-1	+1
VII	1	-1	+1	+1
VIII	6	+1	+1	+1

Utilizando el programa de diseños de experimentos Statgraphics V. 4.2, que utiliza el algoritmo de Yates[27] podemos estimar directamente las influencias que tienen cada una de las variables al ser modificadas en el intervalo seleccionado, sobre las diferentes respuestas, ya sea en la distribución de productos, rendimiento líquido, índice de octano o en el barril octano del producto de reacción.

Un modelo matemático de la siguiente forma se puede aplicar a este diseño.

$$Y = A_0 + A_1 * X_T + A_2 * X_P + A_3 * X_{LHSV} + A_4 * X_{TP} + A_5 * X_{TLHSV} + A_6 * X_{PLHSV} + A_7 * X_{TPLHSV}$$

Donde el coeficiente  $A_0$ , representa la media de todos los valores experimentales;  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$ , representan la influencia para cada factor al incrementar la temperatura, presión y espacio velocidad, en el intervalo de las variables codificadas (-1 a +1). Los coeficientes  $A_4$ ,  $A_5$ ,  $A_6$  y  $A_7$  representan las influencias en los experimentos por las interacciones de las variables codificadas temperatura/presión, temperatura/espacio velocidad, presión/espacio velocidad y temperatura/ presión/espacio velocidad, respectivamente.

Al realizar el análisis estadístico de los datos presentados en la tabla III del Apéndice I, con los datos codificados  $X_T$ ,  $X_P$  y  $X_{LHSV}$  se obtiene la influencia de cada factor y sus interacciones sobre las tres respuestas seleccionadas (Y): Rendimiento Líquido, Índice de Octano (RON) y Barril Octano. Los resultados del análisis estadístico, se presentan en la tabla 8.

**Tabla 8.**  
Tabla de influencias para los respuestas seleccionadas

INFLUENCIA	RESPUESTA		
	RENDIMIENTO LÍQUIDO	ÍNDICE DE OCTANO	BARRIL OCTANO
Media	80.7887	36.6541	29.0415
$X_T$	-12.2225	10.3775	3.6722
$X_P$	-8.3925	0.8930	-2.692
$X_{TP}$	-3.0525	1.4811	-0.4852
$X_{LHSV}$	9.8725	-9.0121	-3.4305
$X_{TLHSV}$	1.1825	-1.7981	0.0423
$X_{PLHSV}$	0.2225	-1.2711	-0.4170
$X_{TPLHSV}$	2.2525	0.7914	1.8461

En la tabla anterior los valores numéricos de las columnas dos, tres y cuatro representan la influencia de cada factor (T, P y LHSV) y sus interacciones sobre las respuestas: Rendimiento líquido, Índice de octano y Barril octano.

El análisis de la influencia por unidad de variación de cada uno de los factores, donde esta influencia unitaria se expresará en porcentajes (%) se determina mediante la relación:

$$\%I_U = [(I_{(T, P, LHSV)} / A_0) / d] * 100$$

donde  $I_{(TPLHSV)}$  es la respuesta calculada para cada factor en su intervalo correspondiente,  $A_0$  es el valor medio de la respuesta y  $d$  es la diferencia entre

los valores máximo y mínimo experimental de cada factor. Por ejemplo, en el caso del barril octano, la influencia unitaria por temperatura será:

$$\%I_U = [(-12.2225/80.7887)/35]*100 = 0.36\%$$

**Tabla 9.**  
**Tabla de influencias unitarias para los respuestas seleccionadas**

$I_U$	$\%I_U$		
	RENDIMIENTO LÍQUIDO	ÍNDICE DE OCTANO	BARRIL OCTANO
$I_T$	-0.43	+0.81	+0.36
$I_P$	-0.05	+0.01	-0.05
$I_{LHSV}$	+4.70	-9.46	-4.54

El significado del  $\%I_U$  nos indica la influencia que se produce por incrementar una unidad en el valor de la variable en el evento experimental. La interpretación de los valores reportados en la tabla anterior se discuten en detalle a continuación. Cabe mencionar que el análisis estadístico de los datos experimentales se efectuó de forma unitaria y se debe tener cuidado al interpretar los datos de forma global ya que la modificación global en el caso de la temperatura es de 35 unidades, para la presión 200 unidades y para el LHSV es de 2.6 unidades.

#### **Rendimiento Líquido:**

En el gráfico 5 podemos observar cómo influye cada una de las variables sobre el rendimiento líquido al ser modificadas en el intervalo predeterminado en el diseño de experimentos (Tabla 3).

Tanto el aumento de la temperatura en  $1^\circ\text{C}$  como de la presión en  $1\text{lb/in}^2$  genera una influencia negativa en el rendimiento líquido, lo que produce una disminución en la respuesta de 0.43% y 0.05% respectivamente, lo que nos indica que el catalizador posee mayor selectividad hacia productos ligeros. Este efecto se debe a que las reacciones de rompimiento del n-heptano por ser endotérmicas, se ven favorecidas con el aumento de la temperatura, además, la velocidad de reacción del rompimiento se incrementa ya que posee una energía de activación alta.

Al aplicar el aumento en el espacio velocidad ( $1\text{Hr}^{-1}$ ), la formación de compuestos ligeros disminuye, debido a que la mezcla de reacción se encuentra menos tiempo en contacto con el catalizador, lo que evita el desarrollo de reacciones secundarias, por lo que se incrementa el valor del rendimiento líquido en un 4.70%.

#### **Índice de Octano:**

En el gráfico 6 tenemos representada la influencia de los tres factores (T, P, LHSV), sobre el índice de octano. El efecto más importante sobre esta respuesta es la temperatura, ya que proporciona una influencia positiva de

0.81% con respecto a la media calculada en el análisis estadístico al variar el factor en 1°C.

El efecto positivo que se obtiene con la modificación de este factor, lo podemos explicar mediante la distribución de productos (Gráfico 7 y Tabla IV, Apéndice I). En donde se observa que los principales grupos de hidrocarburos son productos de reacciones de rompimiento, isomerización y alquilación de aromáticos. De estos tres grupos de productos, los de mayor importancia para el proceso son los del grupo, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> y C<sub>8</sub>-C<sub>10+</sub> debido a su contribución a la recuperación del RON, al presentar el primero, una influencia unitaria con respecto a la media de 0.09% y el segundo de 1.48%. Estos dos grupos se encuentran formados principalmente por isoparafinas, y por aromáticos alquilados, respectivamente, y su contribución al índice de octano se encuentra representada en el gráfico 8. El segundo efecto en importancia es el que se presenta con el aumento de LHSV (1Hr<sup>-1</sup>) al obtenerse una influencia unitaria negativa de 9.46% con respecto a la media, lo que sugiere una reducción considerable en el RON del producto final en el proceso de HCS. Tomando en cuenta el efecto unitario en la distribución de productos observamos que la respuesta negativa para los ligeros totales de 22.27%, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 11.53% y C<sub>8</sub>-C<sub>10+</sub> 9.41% con respecto a la media ocasionan en conjunto que la recuperación de octano no sea alta.

En cuanto al análisis de la presión, se observa que proporciona un menor efecto unitario al ser modificada ya que sólo incrementa el octano en 0.01% con respecto a la media, debido a que el efecto en la distribución de productos únicamente es positivo para el grupo de hidrocarburos ligeros con un 0.14% y para el grupo de C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> de 0.08%, lo que no contribuye de manera importante a la recuperación de octano en el producto de reacción.

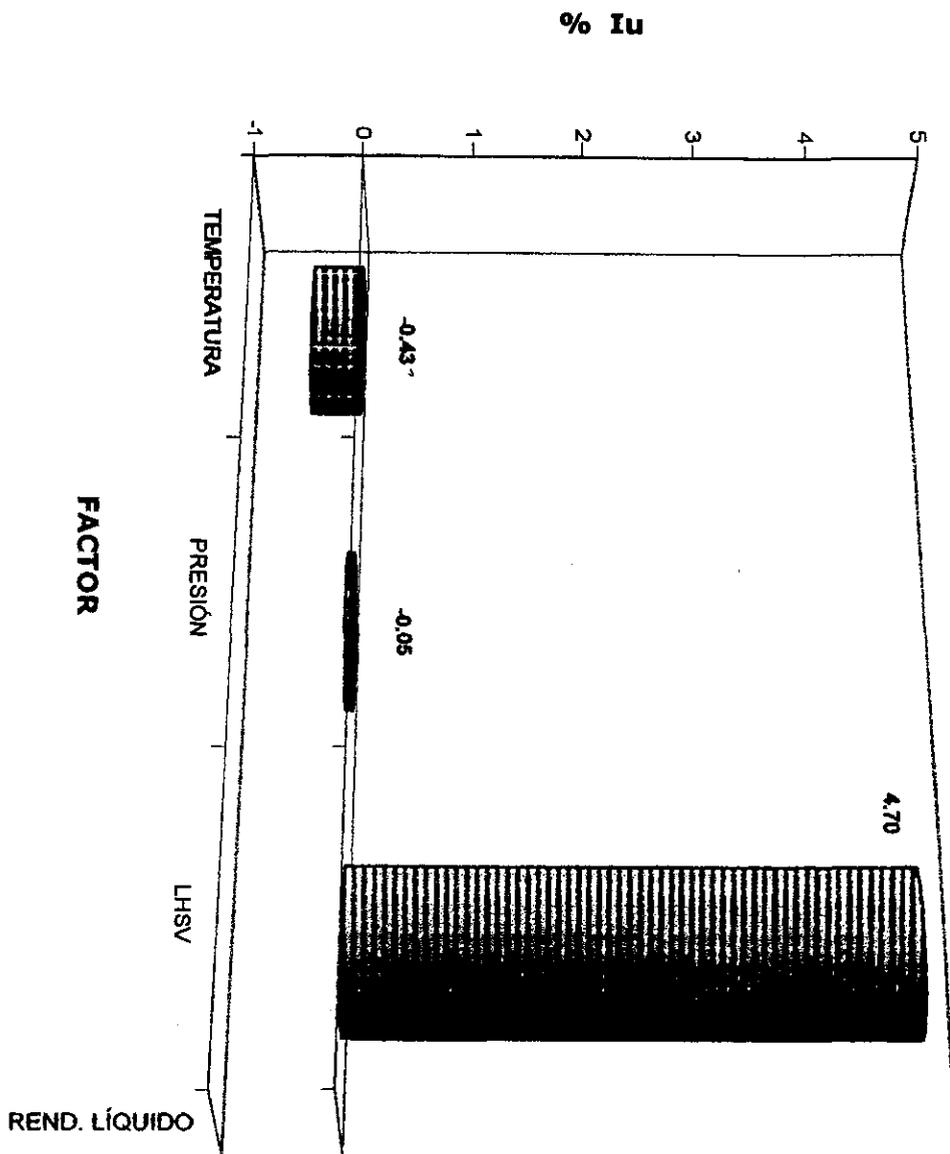
Una contribución importante al análisis del RON es la que se observa con el incremento de temperatura (35°C) y presión (200 lb/in<sup>2</sup>), sobre la actividad del catalizador (Gráfico 9) ya que se obtiene una influencia positiva, es decir, que la actividad del catalizador aumenta. En el caso de la temperatura, la conversión del n-heptano asciende un 20.5%, para el metil-ciclohexano un 17.4% y para el tolueno un 4.6%. Y con respecto a la presión los valores son: n-heptano 7.08%, metil-ciclohexano 7.59% y un 6.0% para el tolueno.

### **Barril Octano:**

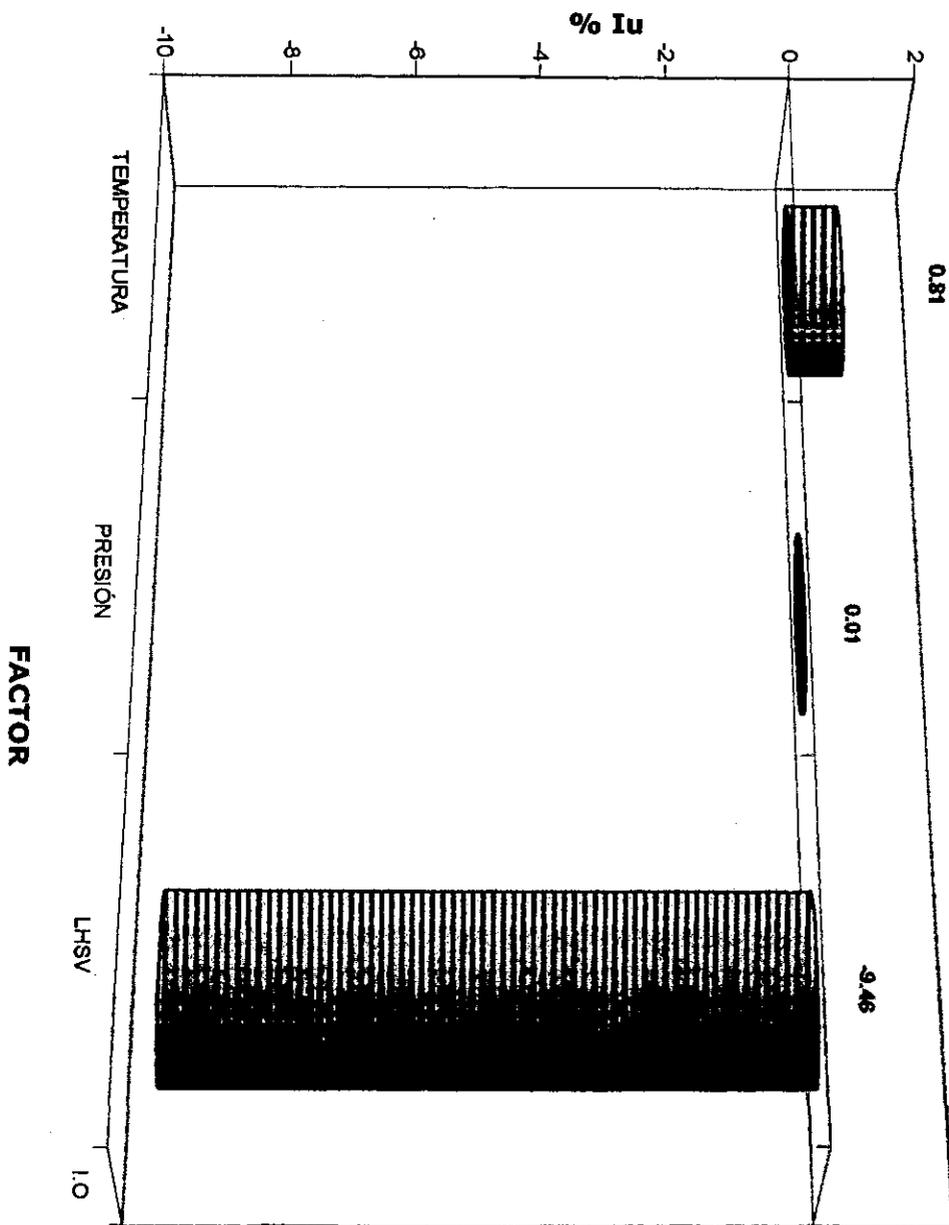
En el gráfico 10 tenemos la influencia de cada una de las tres variables de operación, sobre el Barril de octano. Esta respuesta es la de mayor interés, ya que en ella se toman en cuenta tanto el rendimiento líquido del proceso de hidroconversión como el número de octano (RON) del producto obtenido. De modo que al incrementar la temperatura en 1°C se produce un aumento en el porcentaje de influencia unitario de 0.36%, y al aumentar la presión en 1lb/in<sup>2</sup>, se produce un decremento en la respuesta, en un 0.04%, con respecto a la media. Esta disminución en el barril octano también se presenta al aumentar una unidad en el espacio velocidad, ya que tenemos un efecto negativo de 4.54%.

En resumen la influencia que se obtiene con la modificación en el intervalo de las tres variables de operación (T, P, LHSV) nos muestra que la influencia de la temperatura es la más importante, al obtenerse un efecto positivo sobre la recuperación de octano, aunque se obtiene una pérdida en la cantidad de producto líquido, al presentarse una influencia negativa, sin embargo al modificar la temperatura se obtiene el mejor resultado en la recuperación del barril octano. Con respecto a la modificación de la presión, se produce una influencia ligeramente negativa que resulta poco significativa, no siendo así con el espacio velocidad ya que su influencia es aún más negativa en la recuperación de octano, lo que resulta poco favorable para la obtención de un barril octano alto. De esta manera, la planta productora de hidrocarburo podrá implementar un proceso dual (HT-HCS), en donde con temperatura alta, tiempo de residencia alto y baja presión podrá producir altos volúmenes de gasolina y de buena calidad.

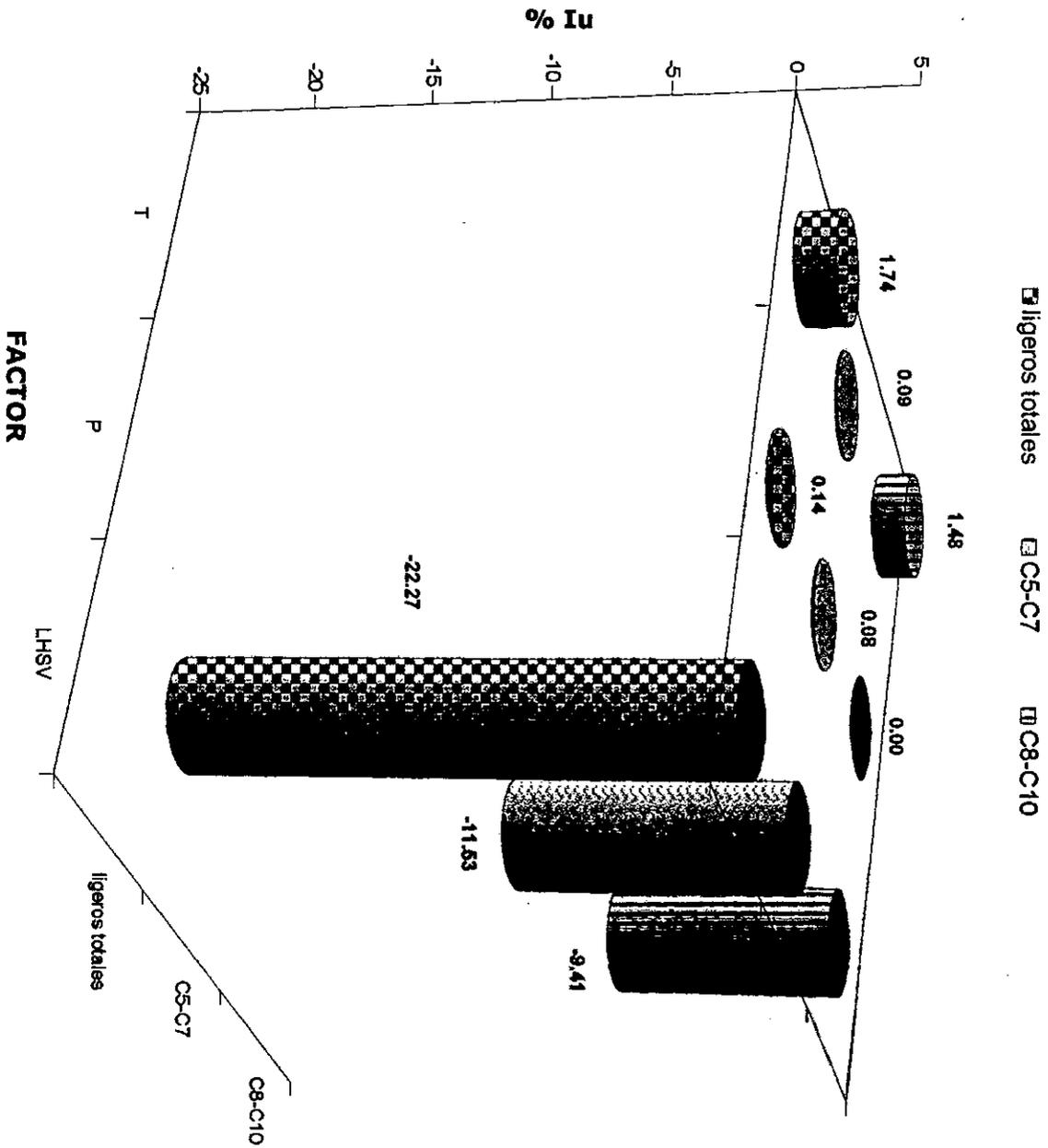
**Gráfico 5**  
**Efecto de la Temperatura, Presión y LHSV**  
**sobre el Rendimiento Líquido del producto de reacción**



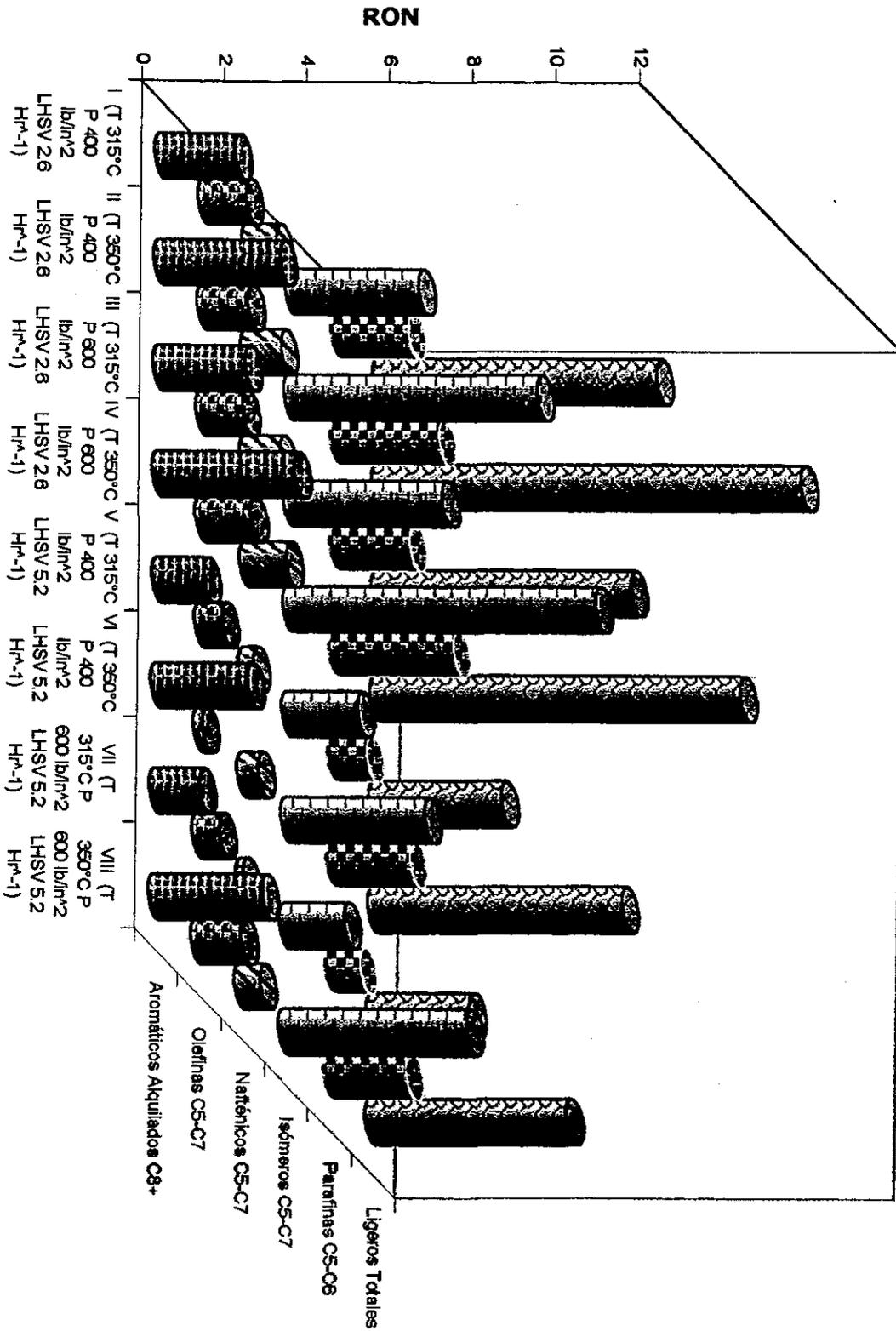
**Gráfico 6**  
**Efecto de la Temperatura, Presión y LHSV**  
**sobre el Índice de Octano del producto de reacción**



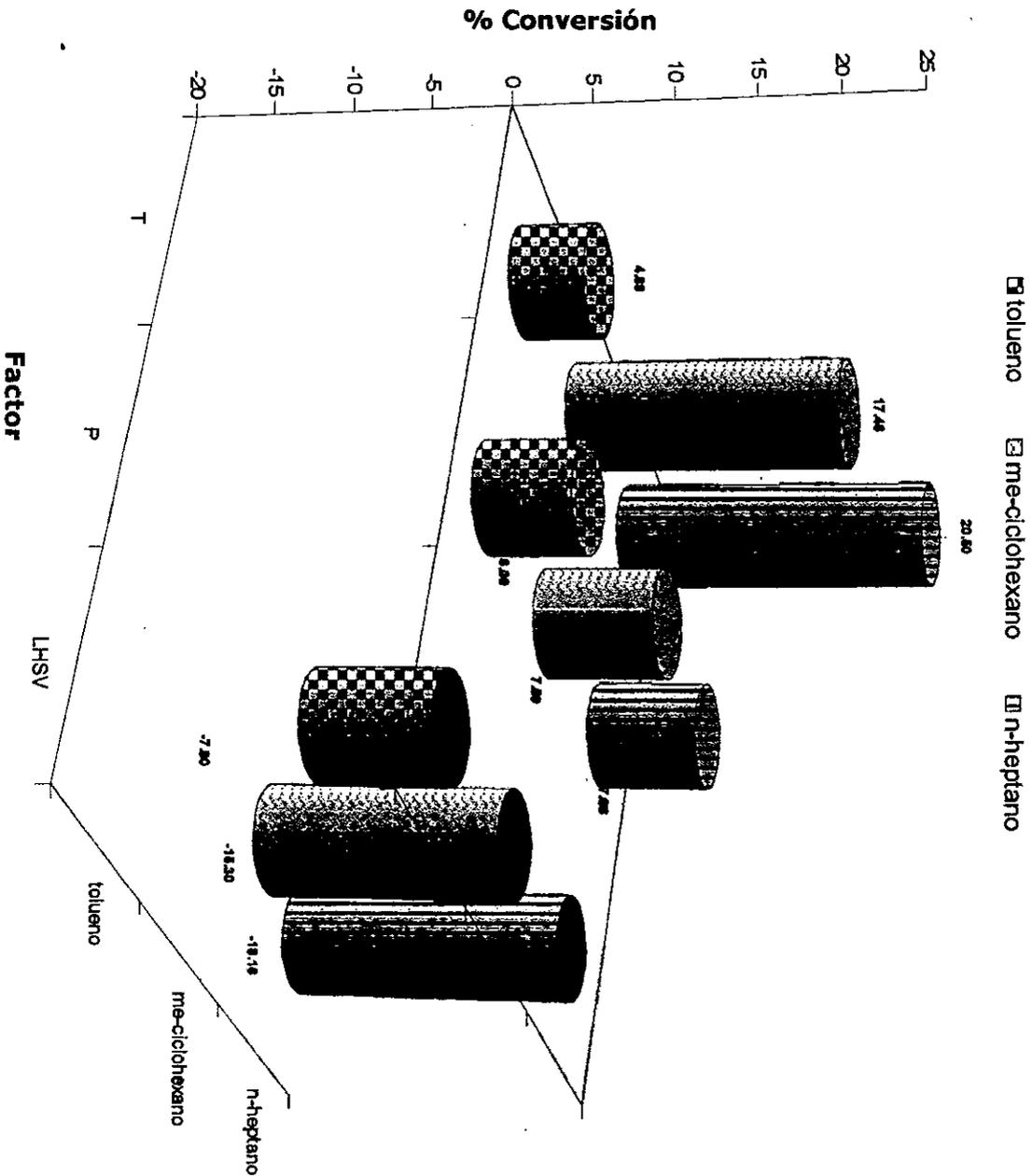
**Gráfico 7**  
**Efecto unitario de la Temperatura, Presión y LHSV**



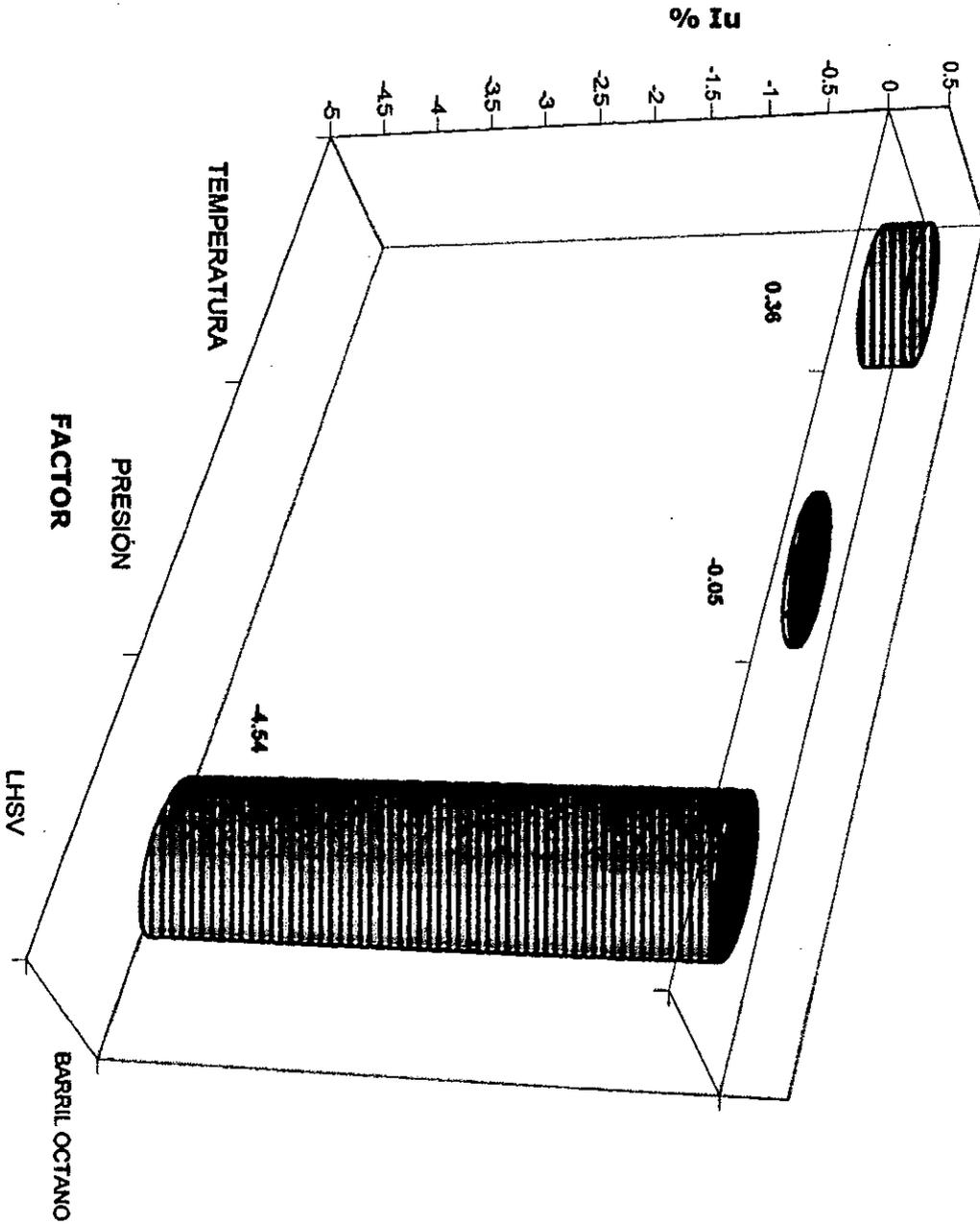
**Gráfico 8**  
**Contribución de los grupos de hidrocarburos principales**  
**al índice de octano del producto final de reacción**



**Gráfico 9**  
**Efecto de la Temperatura, Presión y LHSV**  
**sobre la conversión de reactivos**



**Gráfico 10**  
**Efecto de la Temperatura, Presión y LHSV**  
**sobre el Barril Octano del producto de reacción**



## VI. POSIBLES RUTAS DE REACCIÓN

En el proceso de hidroconversión selectiva sobre catalizadores con una actividad ácida fuerte, los compuestos que han sido aceptados ampliamente como intermediarios de reacción son los iones carbenio[32]. En la literatura se presentan diferentes estudios en donde se plantean mecanismos de reacción en procesos de hidroconversión de componentes puros, y en los cuales se proponen como intermediarios de las diferentes reacciones a los iones carbenio[23,24,28]. En trabajos previos realizados en la unidad de investigación en catálisis (UNICAT), se propone que la fuente principal para la producción de estas especies intermediarias en un sistema bifuncional es mediante la deshidrogenación del n-heptano (que es la fuente parafínica de la carga sintética), en los sitios metálicos del catalizador[19]; posteriormente la olefina formada se adsorbe en un sitio ácido de Brønsted, y se convierte en el ion carbenio intermediario(1).

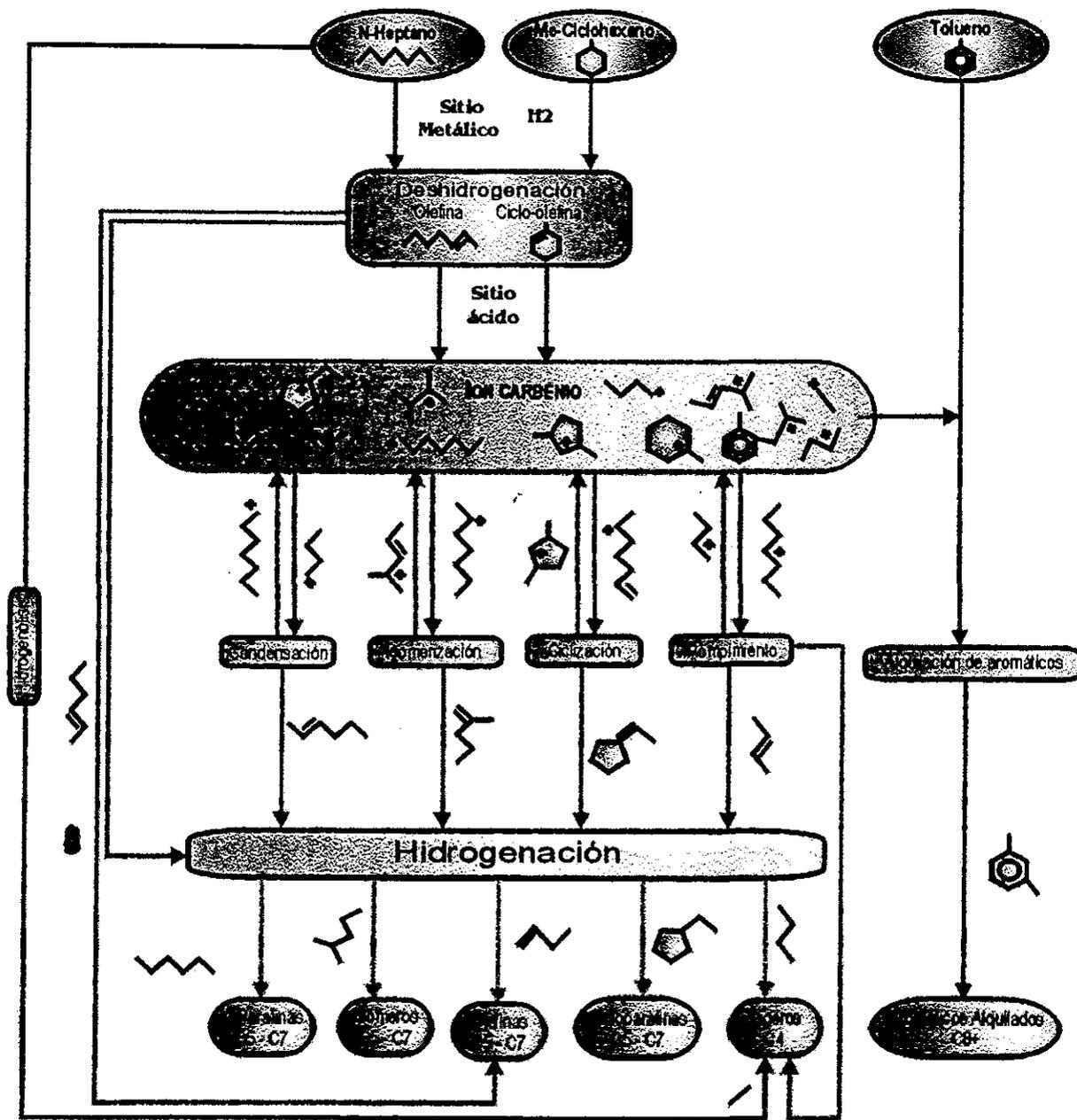
La distribución de productos obtenida en la hidroconversión de la mezcla sintética (n-heptano, metil-ciclohexano y tolueno), se puede explicar usando el mecanismo clásico para catalizadores bifuncionales, y la química del ion carbenio[32]. Un esquema simplificado de las rutas probables que dan origen a los diferentes grupos de productos observados experimentalmente se presenta en la figura 11.

La etapa de iniciación del mecanismo del proceso de hidroconversión debe ser la formación de los iones carbenio intermediarios, la cual inicia con la deshidrogenación tanto del n-heptano como del metil-ciclohexano, formando las olefinas correspondientes. Estas especies insaturadas se desorben de los sitios metálicos y se transportan a los sitios ácidos en donde se adsorberán por su cualidad de ser electrodonadores, produciendo los iones carbenios correspondientes, los cuales puede llevar a cabo diferentes reacciones, como por ejemplo: Rompimiento, Isomerización, Condensación y Ciclización.

Los compuestos ligeros ( $\leq C_4$ ) se obtienen, por dos mecanismos diferentes. El primero sigue la ruta de hidrogenólisis en un sitio metálico, que consiste en la ruptura y saturación de los enlaces C-C de la parafina lineal contenida en la carga sintética, por la cual se producirán hidrocarburos saturados pequeños como el  $C_1$  y  $C_2$ . En la segunda ruta sigue el mecanismo bifuncional clásico, donde una vez formados los iones carbenio en la etapa de iniciación descrita anteriormente, se pueden romper mediante una escisión  $\beta$  produciendo un ion carbenio, y una olefina pequeña. Esta última puede desorberse y aparecer como producto en la fase gas o bien transportarse a un sitio metálico en donde se saturará produciendo una parafina ligera.

Los iones carbenio pequeños que se producen en la reacción de rompimiento pueden ser utilizados como intermediarios en la reacción de alquilación directa del tolueno, para formar los compuestos aromáticos alquilados del grupo  $C_{6+}$ .

**Figura 11**  
Posibles rutas de reacción



Una ruta probable para la obtención de iso-parafinas del grupo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, es la isomerización de los iones carbenio lineales adsorbidos en la superficie del catalizador, mediante el mecanismo del ciclopropano protonado[33]. Posteriormente el ion carbenio producto de la reacción de isomerización se desorberá y se transportará a un sitio metálico en donde se formará el producto saturado.

Una segunda ruta en la formación de iso-parafinas C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, puede darse por medio de una reacción de condensación seguida de un rompimiento (escisión β). En este mecanismo una olefina presente en la fase gas reacciona con un ion carbenio adsorbido en la superficie del catalizador para formar un ion carbenio de mayor peso molecular, el cual puede romperse formando una olefina y un ion carbenio que al desorberse se hidrogenará en un sitio metálico.

La formación de los compuestos nafténicos (cicloparafinas) se puede explicar mediante la isomerización vía ciclopropano protonado de los iones carbenio cíclicos que se obtienen a partir del metil-ciclohexano presente en la carga. Por otro lado es posible que este tipo de compuestos se produzcan a partir de la ciclización de iones carbenio(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) adsorbidos en la superficie del catalizador seguido de una reacción de hidrogenación.

## CONCLUSIONES

Con un catalizador bifuncional, Mo/HZSM-5-AIP, se logró obtener un producto con un barril octano mayor al de la carga en un proceso de HCS.

Las especies de Molibdeno en el catalizador bifuncional promueven la isomerización del n-heptano contenido en la mezcla de gasolina modelo, generando un aumento en el índice de octano en el producto del proceso de hidroconversión catalítica selectiva.

Con los resultados anteriores se encontró que la reacción de rompimiento es entre 1.09 (a 315 °C) y 1.92 veces (a 350 °C) mayor que la reacción de isomerización, ya que se obtiene una mayor producción de compuestos provenientes de este tipo de reacción (ligeros) y aproximadamente entre 3.58 (a 315 °C) y 6.19 (a 350 °C) veces mayor que la reacción de alquilación.

El análisis de selectividad indica que con el aumento de temperatura se favorecen las reacciones de rompimiento (44.72%-57.37%), las reacciones de isomerización (29.95%-41.06%) de las parafinas para obtener hidrocarburos lineales de los grupos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> e iso-parafinas de los grupos C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> principalmente que incrementan el poder carburante de la mezcla final de reacción.

Con el análisis estadístico, se concluye que la temperatura es la variable de operación que tiene una mayor influencia unitaria en el proceso de hidroconversión ya que por cada unidad de temperatura que se incrementa, se pierde un 0.43% en el rendimiento líquido del producto, pero se incrementa el índice de octano y el barril octano en un 0.81% y 0.36% respectivamente, convirtiendo la carga en un producto con mayor valor agregado.

También es la temperatura la variable que presenta los efectos unitarios más importantes en la distribución de productos ya que influye de manera positiva sobre la formación de los compuestos ligeros (1.74%), de compuestos C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> (0.09%) y para los hidrocarburos de C<sub>8</sub>-C<sub>10+</sub>, se obtiene, en general un aumento en de 1.48%.

En cuanto a la modificación unitaria de la presión en el intervalo de operación, se encontró que ésta no es significativa para la recuperación del índice de octano ni para la cantidad del producto líquido obtenido y por ende, esta modificación no es de gran importancia en el barril octano de la gasolina obtenida en el proceso. Sin embargo el efecto global es negativo con un valor de -2.69%, lo que indica que al aumentar 200 lb/in<sup>2</sup> en el proceso de hidroconversión se obtendrá una reducción significativa en la recuperación del barril octano del producto final de reacción.

Al modificar el espacio velocidad en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva de la mezcla sintética, se encontró que al aumentar el LHSV en una unidad en el intervalo de 2.6 hr<sup>-1</sup> a 5.2 hr<sup>-1</sup> se obtiene una menor conversión

hacia productos con mayor índice de octano. En cuanto al efecto sobre el rendimiento líquido se observa un aumento unitario del 4.7% y un decremento unitario en el índice de octano del 9.46%, lo que corresponde a una reducción unitaria en el barril octano de 4.54%, en el producto final de reacción.

Apoyándose en los resultados obtenidos en este trabajo, se recomienda operar la segunda etapa del proceso dual (HT-HCS) dentro de la zona de alta temperatura del intervalo 315°C a 350°C, en la zona de baja presión del intervalo 400 lb/in<sup>2</sup> a 600 lb/in<sup>2</sup> y con un LHSV bajo, del intervalo de 2.6 hr<sup>-1</sup> a 5.6 hr<sup>-1</sup>. De esta manera se obtendrá una transformación de la carga de bajo índice de octano proveniente de la primera etapa del proceso dual, en una mezcla de compuestos con un mayor índice de octano y con un buen rendimiento de producto líquido, lo que proporcionará un mayor barril octano que el de la gasolina únicamente sometida a un proceso de hidrotratamiento.

La siguiente etapa de la investigación consistirá en aplicar el proceso de HCS a una gasolina similar a la que se obtiene de la planta FCC, con diferentes porcentajes de molibdeno en las formulaciones de los catalizadores bifuncionales, además de modificar los intervalos en las variables de operación del proceso (T, P, LHSV) para poder estudiar sus efectos sobre la recuperación en el barril octano y determinar si se presentan efectos de curvatura, que no se observaron en la primera etapa de la investigación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-128-ECOL-1998**
- [2] **Hydrocracking Science and Technology**, Julius Scherzer, A.J. Gruia. Ed Marcel Dekker, Inc. New York 1996.
- [3] **Sulfide Catalysis in Refineries**, Johan W. Gosselink. CatTech. Dic. 03, Vol. 02 No. 2 1998 Elsevier Science Publishers, N.Y. U.S..
- [4] **Origin, Development and Scope of FCC Catalysis**, Amos A. Avdan. Fluid Catalytic Cracking Science and Technology. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, pag 1-39, Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S. 1993.
- [5] **The Shell Residue Hydroconversion process: development and achievements**, B. Scheffer, M. A. Van Koten, K. W. Rößschläger and F. C. De Broks, Catalysis Today. Vol. 43 pp 217-224 1998 Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S 1998.
- [6] **ISAL: Intevap-UOP New Technology to produce Low Sulfur High Octane Reformulated Gasoline**, N. P. Martínez, R. Monque, B. Solari and J. A. Salazar. Prepared for presentation at Tercer Foro de Avances de la Industria de Refinación 25-26 September, 1997 IMP, México.
- [7] **Hydroconversion of n-Heptane Over Co-Ni Containing HZSM5**, A. Lugstein, A. Jentys and H. Vinek, Applied catalysis. A, General.152, APR 24, (1997) 93-105 Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S
- [8] **Progress in the Catalysis of the Upgrading of Petroleum Residue: A review of 25 years of R&D on Shell's residue hydroconversion technology**, Oelderik, J.M. Sie, S. T. Bode, D. Applied catalysis : an international journal de FEB 01 1989 v 47 n 11.
- [9] **Correlation Between Catalyst Formulation and Catalytic Properties**, J. Scherzer Fluid Catalytic Cracking Science and Technology. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, pag 145-182, Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S. 1993.
- [10] **US Patent No. 4666776**, J. W. Ward, 1987.
- [11] **Complexity in Zeolite Catalysts**, D. E. W. Vaughan, Fluid Catalytic Cracking Science and Technology. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, pag 83-104, Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S. 1993.
- [12] **Acidity and Catalytic Activity of  $AlPO_4-B_2O_3$  Systems prepared by impregnation**, F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, M. C. Moreno and A. Romero, Applied catalysis. A, General.170 (1998) 159-168 Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S
- [13] **Industrial Catalytic Applications of Zeolites**, N. Y. Chen and T. F. Degnan, Chemical Engineering Progress, pag 32-41, February 1988.

- [14] **Catalytic Transformations of Olefins on HZSM5**, Picos, E.A. Han, P. and Werst, D.W., Journal Info The journal of physical chemistry. APR 25 1996 v 100 n 17 7191
- [15] **Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene**, J-Z. Zhang, M.A. Long, R.F. Howe. Catalysis Today, 44, 1998, pp 293-300
- [16] **Methane dehydrogenation and aromatization over Mo/HZSM-5**, W. Liu and Y. Xu, Journal of Catalysis 185, 1999, pp. 386-392
- [17] **Studies in Surface Science and Catalysis**, Vol. 49, pp1015 Editors J. S. Magee & M. Mitchell, Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S 1993.
- [18] **Characterization of a Mo/HZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene**, D. Wang, J. Lunsford, M.P. Rasynek, Journal of Catalysis 169, 1997 pp. 347-358.
- [19] **Tesis Doctoral en proceso de redacción**, MIQ. Horacio González R., Unidad de Investigación en Catálisis, Facultad de Química, UNAM, 1999.
- [20] **Catalyst-Feedstock-Engineering, Interactions in Fluid Catalytic Cracking**. P. B. Venuto & E. T. Habib. Catal. Rev.- Sci. Eng., 18(1), 1-150 (1978).
- [21] **Applied heterogeneous catalysis**, J.F. Le Page, ED.Tecnip, París, Francia 1987
- [22] **Dehydrocyclization of alkanes over zeolite supported metal catalysts: Monofunctional or Bifunctional Route**. P. Meriaudeau & C. Naccache., Catal. Rev.- Sci. Eng., 39(1), 5-48 (1997).
- [23] **Catalytic Cracking: Catalysis, Chemistry and Kinetics**. Bohdan Wojciechowski and Avelino Corma. Ed. Marcel Drekker Inc. New York. U.S.
- [24] **Reaction mechanisms of isomerization and cracking of heptane on pd/H beta zeolite**, E. Blomsma, J.A martens y PA jacobs J. Cat 155 141-147 1995
- [25] **A New Unique Gasoline Desulphurization Process 1994**, M.S. Sarli, D.L.Fletcher, T.L.Hilbert, G.G. Karsner, S.S.Shih, and P. Xayariboun. NPRA Annual Meeting, March 20-22, papaer AM-94-39 1994.
- [24] R.P. Walsh & J.V. Mortimer, Hydrocarbon Processing, Sep. 1971, pp. 153-158
- [26] **Isomerization of C<sub>8</sub> aromatics over Pt/mordenite catalyst. A statistical model**. H. González, A. Rodríguez, L. Cedeño, J. Ramírez and J. Aracil. Ind.Eng.Chem.Res. 1996, 35, (3964-3972).
- [27] **Diseño y Análisis de Experimentos**. D. C. Montgomery, 1ª Ed. en Español, Grupo Editorial México 1991 Iberoamericana
- [28] **Fluid Catalytic Cracking, Science & Technology**, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, Editors J. S. Magee & M. Mitchell, Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S 1993.

[29] **Microactivity Evaluation of FCC Catalysts in the Laboratory, Principles, Approaches and Applications**, E.L. Moorhead, J.B. McLean and W.A. Cronkright Fluid Catalytic Cracking Science and Technology. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, pag 223-254, Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S. 1993.

[30] **Evaluation Of Commercial FCC Catalysts for Hydrocarbon Conversion II**, A. Brait, K. Seshan, H. Weinstabl, A. Ecker and J.A. Lercher. Applied catalysis. A, General. 169 (1998) 315-329 Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S

[31] **Acidity Of Zeolite-Promoted Aluminium-Nickel-Molybdenum Hydrodesulfurization Catalysts**, A. V. Vysotskii. I. F. Sarapulova and V. A. Yaskina, Bratsk Industrial Institute. Translated from Kinetika i Kataliz, Vol. 33, No. 1, pp. 197-204, January-February 1992. Petroleum Publishing Corporation 1992.

[32] **The chemistry of catalytic hydrocarbon conversion**, H. Pines, 1981.

[33] S. Tiong Sie, Industrial Engineering Chemistry Research, 1993 pp. 397-402

## APÉNDICE I

Tabla I.

Al efectuar la agrupación de los hidrocarburos (PIONA), es posible obtener la distribución de los diferentes grupos en el proceso de hidroconversión, así como la aportación al índice de octano (RON) final que posee la muestra de reacción (Gráfico 2).

### Análisis Cromatográfico del producto de hidroconversión

Donde: T= [°C] P=[lb/in<sup>2</sup>] LHSV=[Hr<sup>-1</sup>] Rel. H<sub>2</sub>-HC<sub>i</sub>=[ft<sup>3</sup>/BI-C<sub>i</sub>]

COMPONENTE	I			II			III			IV		
	T=315	LHSV=2.6		T=350	LHSV=2.6		T=315	LHSV=2.6		T=350	LHSV=2.6	
	P=400	H <sub>2</sub> -C <sub>i</sub> =1700		P=400	H <sub>2</sub> -C <sub>i</sub> =1700		P=600	H <sub>2</sub> -C <sub>i</sub> =1700		P=600	H <sub>2</sub> -C <sub>i</sub> =1700	
% W	I.O.	% MOL	% W	I.O.	% MOL	% W	I.O.	% MOL	% W	I.O.	% MOL	
n-Heptano	58.9355	0	58.8179	47.6893	0	47.5941	56.9199	0	56.8063	44.8243	0	44.7348
Me-Ciclohexano	9.9436	6.78154	10.1279	9.2513	6.30939	9.42279	9.8205	6.69758	10.0025	9.5521	6.51453	9.72917
Tolueno	11.1863	11.3093	12.1419	13.2565	13.4023	14.3889	11.9037	12.0346	12.9205	14.6487	14.8098	15.9
Ligeros <C4	1.0444	1.23657	2.36879	1.4644	1.73385	3.32139	0.8553	1.01268	1.9399	0.8988	1.06418	2.03856
n-Parafinas C4	2.7	3.1968	4.64556	4.5594	5.39833	7.8448	2.5964	3.07414	4.46731	4.2237	5.00086	7.26721
Olefinas C4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C4	1.7779	2.39128	3.05902	2.4045	3.23405	4.13713	1.5968	2.1477	2.74742	2.1267	2.86041	3.65915
n-Parafinas C5	2.7087	1.94214	3.75426	3.7563	2.69327	5.20524	2.791	2.00115	3.86833	4.2889	3.07514	5.94442
Olefinas C5	0.118	0.08425	0.16826	0.1446	0.10324	0.20619	0.0609	0.05776	0.11536	0	0	0
Isoparafinas C5	1.3635	1.46713	1.88981	2.6625	2.86485	3.69023	1.478	1.59033	2.04851	3.2624	3.51034	4.52169
Nafténicos C5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Parafinas C6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C6	1.0934	0.90162	1.47438	2.1194	1.79388	2.81412	1.3752	1.16067	1.82967	2.8934	2.45765	3.8334
Olefinas C6	1.3267	1.08259	1.6985	1.3923	1.13612	1.78249	1.32	1.07712	1.68992	1.6457	1.34289	2.1069
Nafténicos C6	2.3864	0.64671	2.83555	1.4289	0.38723	1.69784	2.4352	0.65994	2.89354	0.2205	0.05976	0.262
Aromáticos C6	0	0	0	0.1426	0.13048	0.18256	0	0	0	0.1682	0.1539	0.21534
Isoparafinas C7	1.3932	0.85957	1.39042	2.0908	1.4437	2.08663	1.7033	1.0963	1.6999	2.1304	1.55227	2.12615
Olefinas C7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nafténicos C7	0.2604	0.1953	0.26523	0.8097	0.5946	0.82471	0.4294	0.31426	0.43736	1.4571	1.09283	1.48411
n-Parafinas C8	0.2128	0	0.18631	0.2267	0	0.19648	0.2128	0	0.18631	0	0	0
Olefinas C8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1722	0.03444	0.15346
Isoparafinas C8	0.189	0.05027	0.00165	0.4956	0.18292	0.00434	0.402	0.10604	0.00352	0.6172	0.27196	0.0054
Nafténicos C8	0.116	0.07911	0.10338	0.2786	0.19001	0.24828	0.2048	0.13967	0.18251	0.1626	0.11089	0.14491
Aromáticos C8	0	0	0	0.6779	0.62259	0.63856	0.1031	0.1031	0.09712	0.6697	0.6111	0.63084
n-Parafinas C9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Olefinas C9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C9	0	0	0	0.1467	0.14509	0.11439	0.1015	0.10038	0.07914	0.2716	0.18523	0.21177
Nafténicos C9	0	0	0	0.4963	0.43426	0.39314	0.1091	0.09546	0.08642	0.5063	0.44301	0.40106
Aromáticos C9	0.5354	0.33904	0.44546	0.9894	0.64519	0.8232	0.5785	0.36389	0.48132	1.0601	0.69374	0.88202
n-Parafinas C10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Olefinas C10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nafténicos C10	0.2046	0.15345	0.14587	0.7591	0.56933	0.54121	0.2589	0.19418	0.18459	0.886	0.6645	0.63168
Aromáticos C10	2.0595	1.30843	1.53442	2.119	1.35787	1.57875	2.151	1.37982	1.60259	2.6451	1.69621	1.97072
n-Parafinas C10+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C10+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aromáticos C10+	0.4447	0.30892	0.32639	0.6378	0.4485	0.46811	0.5722	0.40279	0.41966	0.6756	0.46932	0.49586
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>34.335</b>		<b>100</b>	<b>45.821</b>		<b>100</b>	<b>35.81</b>		<b>100.01</b>	<b>48.675</b>	

Tabla I (cont.)

COMPONENTE	V			VI			VII			VIII		
	T=315	LHSV=5.2		T=350	LHSV=5.2		T=315	LHSV=5.2		T=350	LHSV=5.2	
	P=400	H2-CI=1700		P=400	H2-CI=1700		P=600	H2-CI=1700		P=600	H2-CI=1700	
	%W	I.O.	%MOL									
n-Heptano	65.4836	0	65.3529	57.6541	0	57.539	68.7858	0	68.6485	55.7083	0	55.5971
Me-Ciclohexano	11.6097	7.91782	11.8249	10.6939	7.29324	10.8921	10.7817	7.35312	10.9816	10.3817	7.08032	10.5741
Tolueno	12.6767	12.8161	13.7596	12.1912	12.3253	13.2326	11.9537	12.0652	12.9748	12.7362	12.8763	13.8242
Ligeros <C4	0.4164	0.49302	0.94443	0.7926	0.93844	1.79769	0.2936	0.34762	0.66591	0.4445	0.52629	1.00817
n-Parafinas C4	1.2328	1.45964	2.12113	2.5434	3.01139	4.37612	0.9687	1.14694	1.66672	2.2637	2.68022	3.89487
Olefinas C4	0	0	0	0.0655	0.06819	0.11676	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C4	0.9397	1.24465	1.61875	1.5742	2.08401	2.71187	0.7405	0.99597	1.27409	1.2152	1.61724	2.09257
n-Parafinas C5	1.4144	1.01412	1.96036	2.4932	1.78762	3.45558	1.2749	0.9141	1.76701	2.8725	2.05958	3.98129
Olefinas C5	0.0808	0.05769	0.11521	0.23	0.16422	0.32796	0.0578	0.04127	0.08241	0.117	0.08354	0.16683
Isoparafinas C5	0.7041	0.75761	0.97588	1.4374	1.54664	1.99224	0.5521	0.59408	0.76521	1.689	1.81736	2.34096
Nafténicos C5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Parafinas C6	0	0	0	1.1182	0.30303	1.29767	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C6	0.6379	0.53793	0.8493	1.2273	1.03657	1.63212	0.4962	0.48285	0.60127	1.6965	1.43529	2.25342
Olefinas C6	0.7533	0.61469	0.96441	0.0634	0.05173	0.07533	0.7628	0.62244	0.97657	1.3869	1.13171	1.77557
Nafténicos C6	0.5766	0.15626	0.68512	0.4777	0.12946	0.56761	0.1131	0.03065	0.13439	0.2788	0.07555	0.33127
Aromáticos C6	0	0	0	0.0538	0.04923	0.06888	0	0	0	0.0674	0.06167	0.06629
Isoparafinas C7	0.8547	0.54125	0.85299	1.3645	0.90633	1.36178	0.8398	0.49625	0.83812	1.978	1.31141	1.97405
Olefinas C7	0	0	0	0.0341	0.00682	0.03473	0	0	0	0	0	0
Nafténicos C7	0.286	0.21108	0.2913	0.5195	0.38244	0.52913	0.1957	0.14678	0.19933	0.7337	0.53976	0.7473
n-Parafinas C8	0.1165	0	0.102	0.1758	0	0.15391	0.1052	0	0.0921	0.2274	0	0.19909
Olefinas C8	0	0	0	0.0574	0.01148	0.05115	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C8	0.1592	0.04206	0.00139	0.5169	0.24663	0.00453	0.1396	0.03685	0.00122	0.6864	0.30091	0.00601
Nafténicos C8	0.0568	0.03874	0.05062	0.4217	0.2876	0.37581	0	0	0	0.4974	0.33923	0.44328
Aromáticos C8	0	0	0	0.2181	0.20413	0.20544	0	0	0	0.2844	0.26349	0.2679
n-Parafinas C9	0	0	0	0.03	0.003	0.02339	0	0	0	0	0	0
Olefinas C9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C9	0	0	0	0.1072	0.0536	0.08359	0	0	0	0.0716	0.0358	0.05583
Nafténicos C9	0	0	0	0.3015	0.20168	0.23883	0	0	0	0.2565	0.19973	0.20318
Aromáticos C9	0.3657	0.2225	0.30427	0.5952	0.38119	0.49522	0.1824	0.10415	0.15176	0.7027	0.44735	0.58466
n-Parafinas C10	0	0	0	0.0317	0.00634	0.02228	0	0	0	0	0	0
Olefinas C10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nafténicos C10	0	0	0	0.2922	0.21915	0.20833	0	0	0	0.3984	0.2988	0.28404
Aromáticos C10	1.4219	0.91395	1.05938	2.1343	1.38483	1.59015	1.3785	0.86257	1.02705	2.6522	1.70831	1.97601
n-Parafinas C10+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1513	0.13665	0.08679
Isoparafinas C10+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aromáticos C10+	0.2134	0.14452	0.15663	0.557	0.40147	0.40679	0.3785	0.27202	0.27779	0.5025	0.35521	0.3688
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>29.184</b>		<b>100</b>	<b>35.485</b>		<b>100</b>	<b>26.533</b>		<b>100</b>	<b>37.385</b>	

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

**Tabla II.**  
**Análisis cromatográfico de las muestras de la fase gas del proceso de hidroconversión**

MUESTRA DE GAS	I		II		III		IV	
	% Peso	Norm. % Peso	% Peso	Norm. % Peso	% Peso	Norm. % Peso	%W	Norm. % Peso
PROPANO	26.41	55.1472	26.41	55.1472	26.41	55.1472	26.41	55.1472
ISOBUTANO	12.94	27.0203	12.94	27.0203	12.94	27.0203	12.94	27.0203
BUTANO	8.54	17.8325	8.54	17.8325	8.54	17.8325	8.54	17.8325
PENTANO	0	0	0	0	0	0	0	0
HEPTANO	0	0	0	0	0	0	0	0
ETANO	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Total</b>	<b>47.89</b>	<b>100</b>	<b>47.89</b>	<b>100</b>	<b>47.89</b>	<b>100</b>	<b>47.89</b>	<b>100</b>

MUESTRA DE GAS	V		VI		VII		VIII	
	% Peso	Norm. % Peso	% Peso	Norm. % Peso	% Peso	Norm. % Peso	%W	Norm. % Peso
PROPANO	26.41	55.1472	26.41	55.147	30.88	43.5543	38.67	53.678
ISOBUTANO	12.94	27.0202	12.94	27.020	15.33	21.622	13.45	18.670
BUTANO	8.54	17.8325	8.54	17.8325	9.55	13.469	12.67	17.587
PENTANO	0	0	0	0	3.24	4.56981	2.45	3.4008
HEPTANO	0	0	0	0	11.9	16.7842	2.89	4.0116
ETANO	0	0	0	0	0	0	1.91	2.651
<b>Total</b>	<b>47.89</b>	<b>100</b>	<b>47.89</b>	<b>100</b>	<b>70.9</b>	<b>100</b>	<b>72.04</b>	<b>100</b>

**Tabla III.**  
**Balance en base carga del proceso de hidroconversión**

BAL/BASE CARGA	I			II			III			IV		
	Liq. %W	CARGA %W	CONV									
n-Heptano	58.9355	49.6296	35.3136	47.6893	36.2969	52.1648	56.9199	46.0482	39.54	44.8243	27.874	62.7604
Me-Ciclohexano	9.9436	8.37351	22.8966	9.2513	7.04127	37.5048	9.8205	7.94478	27.2282	9.5521	5.93997	49.6224
Tolueno	11.1863	9.41998	24.1333	13.2565	10.0897	21.5062	11.9037	9.63009	25.4608	14.6487	9.10929	31.81
Ligeros <C4	1.0444	9.58723		1.4644	14.2888		0.8553	11.2253		0.8988	21.4103	
n-Parafinas C4	2.7	5.08943		4.5594	7.73026		2.5964	5.50657		4.2237	9.36907	
Olefinas C4	0	0		0	0		0	0		0	0	
Isoparafinas C4	1.7779	5.76367		2.4045	8.28502		1.5968	6.45279		2.1267	11.539	
n-Parafinas C5	2.7087	2.281		3.7563	2.85896		2.791	2.25792		4.2889	2.66705	
Olefinas C5	0.118	0.09937		0.1446	0.11006		0.0809	0.06545		0	0	
Isoparafinas C5	1.3635	1.1482		2.6625	2.02646		1.478	1.1957		3.2624	2.02872	
Nafténicos C5	0	0		0	0		0	0		0	0	
Parafinas C6	0	0		0	0		0	0		0	0	
Isoparafinas C6	1.0934	0.92075		2.1194	1.6131		1.3752	1.11254		2.8934	1.79926	
Olefinas C6	1.3267	1.11721		1.3923	1.05969		1.32	1.06788		1.6457	1.02338	
Nafténicos C6	2.3864	2.00959		1.4289	1.08755		2.4352	1.97008		0.2205	0.13712	
Aromáticos C6	0	0		0.1426	0.10853		0	0		0.1682	0.1046	
Isoparafinas C7	1.3932	1.17321		2.0908	1.59133		1.7033	1.37797		2.1304	1.32479	
Olefinas C7	0	0		0	0		0	0		0	0	
Nafténicos C7	0.2604	0.21928		0.8097	0.61627		0.4294	0.34738		1.4571	0.9061	
n-Parafinas C8	0.2128	0.1792		0.2267	0.17254		0.2128	0.17216		0	0	
Olefinas C8	0	0		0	0		0	0		0.1722	0.10708	
Isoparafinas C8	0.189	0.15916		0.4956	0.37721		0.402	0.32522		0.6172	0.38381	
Nafténicos C8	0.116	0.09768		0.2786	0.21205		0.2048	0.16568		0.1626	0.10111	
Aromáticos C8	0	0		0.6779	0.51596		0.1031	0.08341		0.6697	0.41645	
n-Parafinas C9	0	0		0	0		0	0		0	0	
Olefinas C9	0	0		0	0		0	0		0	0	
Isoparafinas C9	0	0		0.1467	0.11165		0.1015	0.08211		0.2718	0.16889	
Nafténicos C9	0	0		0.4963	0.37774		0.1091	0.08826		0.5063	0.31484	
Aromáticos C9	0.5354	0.45086		0.9894	0.75304		0.5785	0.46801		1.0601	0.65922	
n-Parafinas C10	0	0		0	0		0	0		0	0	
Olefinas C10	0	0		0	0		0	0		0	0	
Isoparafinas C10	0	0		0	0		0	0		0	0	
Nafténicos C10	0.2046	0.17229		0.7591	0.57776		0.2589	0.20945		0.886	0.55096	
Aromáticos C10	2.0585	1.7343		2.119	1.61279		2.151	1.74016		2.6451	1.64486	
n-Parafinas C10+	0	0		0	0		0	0		0	0	
Isoparafinas C10+	0	0		0	0		0	0		0	0	
Aromáticos C10+	0.4447	0.37448		0.6378	0.48544		0.5722	0.46291		0.6756	0.42012	
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>										
<b>R.L.</b>	<b>84.21</b>			<b>76.11</b>			<b>80.90</b>			<b>82.19</b>		

Tabla III (cont.)

BAL/BASE CARGA	V			VI			VII			VIII		
	Liq.	CARGA	CONV	Liq.	CARGA	CONV	Liq.	CARGA	CONV	Liq.	CARGA	CONV
COMPONENTE	%W	%W	%W	%W	%W	%W	%W	%W	%W	%W	%W	%W
n-Heptano	65.4836	62.1636	16.6812	57.6541	48.8285	35.1303	68.7858	60.2336	20.9088	55.7083	42.185	44.3996
Me-Ciclohexano	11.6097	11.0211	7.70767	10.6939	9.0569	23.3531	10.7817	9.44118	13.8908	10.3817	7.86152	31.0852
Tolueno	12.6767	12.034	10.0666	12.1912	10.325	19.606	11.9537	10.4675	18.2842	12.7362	9.64446	23.764
Ligeros <C4	0.4164	3.19115		0.7926	9.12569		0.2936	5.67208		0.4445	14.0107	
n-Parafinas C4	1.2328	2.07437		2.5434	4.8879		0.9687	2.52291		2.2637	5.98355	
Olefinas C4	0	0		0.0655	0.05547		0	0		0	0	
Isoparafinas C4	0.9397	2.28193		1.5742	5.4756		0.7405	3.33664		1.2152	5.45241	
n-Parafinas C5	1.4144	1.34269		2.4932	2.11155		1.2749	1.68454		2.8725	3.00076	
Olefinas C5	0.0808	0.0767		0.23	0.19479		0.0578	0.05061		0.117	0.0886	
Isoparafinas C5	0.7041	0.6684		1.4374	1.21737		0.5521	0.48346		1.689	1.27899	
Nafténicos C5	0	0		0	0		0	0		0	0	
Parafinas C6	0	0		1.1182	0.94703		0	0		0	0	
Isoparafinas C6	0.6379	0.60556		1.2273	1.03943		0.4962	0.43451		1.6965	1.28467	
Olefinas C6	0.7533	0.71511		0.0634	0.05369		0.7628	0.66796		1.3869	1.05023	
Nafténicos C6	0.5766	0.54737		0.4777	0.40457		0.1131	0.09904		0.2788	0.21112	
Aromáticos C6	0	0		0.0538	0.04556		0	0		0.0674	0.05104	
Isoparafinas C7	0.8547	0.81137		1.3645	1.15563		0.8398	2.82212		1.978	2.47167	
Olefinas C7	0	0		0.0341	0.02888		0	0		0	0	
Nafténicos C7	0.286	0.2715		0.5195	0.43998		0.1957	0.17137		0.7337	0.55559	
n-Parafinas C8	0.1165	0.11059		0.1758	0.14889		0.1052	0.09212		0.2274	0.1722	
Olefinas C8	0	0		0.0574	0.04861		0	0		0	0	
Isoparafinas C8	0.1592	0.15113		0.5169	0.43777		0.1396	0.12224		0.6864	0.51977	
Nafténicos C8	0.0568	0.05392		0.4217	0.35715		0	0		0.4974	0.37666	
Aromáticos C8	0	0		0.2181	0.18471		0	0		0.2844	0.21536	
n-Parafinas C9	0	0		0.03	0.02541		0	0		0	0	
Olefinas C9	0	0		0	0		0	0		0	0	
Isoparafinas C9	0	0		0.1072	0.09079		0	0		0.0716	0.05422	
Nafténicos C9	0	0		0.3015	0.25535		0	0		0.2565	0.19423	
Aromáticos C9	0.3657	0.34716		0.5952	0.50409		0.1824	0.15972		0.7027	0.53212	
n-Parafinas C10	0	0		0.0317	0.02685		0	0		0	0	
Olefinas C10	0	0		0	0		0	0		0	0	
Isoparafinas C10	0	0		0	0		0	0		0	0	
Nafténicos C10	0	0		0.2922	0.24747		0	0		0.3984	0.30169	
Aromáticos C10	1.4219	1.34961		2.1343	1.80759		1.3785	1.20711		2.6522	2.00637	
n-Parafinas C10+	0	0		0	0		0	0		0.1513	0.11457	
Isoparafinas C10+	0	0		0	0		0	0		0	0	
Aromáticos C10+	0.2134	0.20258		0.557	0.47174		0.3785	0.33144		0.5025	0.38052	
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>		<b>99.973</b>	<b>100</b>		<b>100</b>	<b>100</b>		<b>100</b>	<b>100</b>	
<b>R.L.</b>	<b>94.93</b>			<b>84.692</b>			<b>87.566</b>			<b>75.724</b>		

**Tabla IV.**  
**Coefficientes de influencia para cada grupo de compuestos (PIONA) y de los principales factores (R.L. , Í.O. , B.O.) de mezcla de reacción**

COMPONENTE	ave	T	P	T/P	LHSV	T/LHSV	P/LHSV	T/P/LHSV
		A	B	AB	C	AC	BC	ABC
Ligeros < C4	11.0639	7.28995	4.0314	1.9719	-6.12805	-0.15335	-0.3484	-0.7698
n-Parafinas C4	5.39546	3.19437	0.900025	0.467175	-3.05663	-0.057275	-0.127925	-0.143675
Olefinas C4	6.93E-03	1.39E-02	-0.01385	-0.01385	0.01385	0.01385	-0.01385	-0.01385
Isoparafinas C4	6.07085	3.2343	1.24865	0.36675	-3.87845	-0.56955	-0.7229	-0.9157
n-Parafinas C5	2.27551	0.768025	0.254025	0.094625	-0.481375	0.274525	0.361525	0.179025
Olefinas C5	0.085575	0.0255	-0.06885	-0.0392	0.0338	0.05285	3.10E-03	-1.15E-03
Isoparafinas C5	1.25588	0.7639	-1.84E-02	0.05035	-0.68775	-0.0917	-0.0433	0.07295
Nafténicos C5	0	0	0	0	0	0	0	0
n-Parafinas C6	0.118379	0.236758	-0.236758	-0.236758	0.236758	0.236758	-0.236758	-0.236758
Isoparafinas C6	1.10119	0.665775	0.113025	0.102625	-0.520375	-0.023775	-0.075925	0.105475
Olefinas C6	8.44E-01	-0.095325	0.215925	2.64E-01	-0.445275	-0.044275	0.258775	0.257675
Nafténicos C6	0.80825	-0.6964	-0.4079	-0.164	-0.96555	0.68105	0.08705	0.29145
Aromáticos C6	0.0387	0.0774	4.00E-04	4.00E-04	-0.02915	-0.02915	2.35E-03	2.35E-03
Isoparafinas C7	1.59096	0.089675	0.816225	-0.291525	0.448375	-0.092775	0.847175	-0.065875
Olefinas C7	3.61E-03	7.22E-03	-7.22E-03	-7.22E-03	7.22E-03	7.22E-03	-7.22E-03	-7.22E-03
Nafténicos C7	0.440875	0.3771	0.10835	0.0944	-0.16265	-0.1008	-0.10065	1.35E-02
n-Parafinas C8	0.130925	-0.0151	-4.37E-02	-0.0309	-5.00E-05	0.0743	0.04615	0.0518
Olefinas C8	0.01945	0.0389	0.0146	0.0146	-0.0146	-0.0146	-0.0389	-0.0389
Isoparafinas C8	3.10E-01	2.40E-01	0.06645	-0.01215	-3.65E-03	0.10185	-2.99E-02	0.0676
Nafténicos C8	0.170488	0.182425	-0.019325	-0.026375	0.052825	0.157475	2.13E-03	0.063075
Aromáticos C8	0.176963	0.312225	3.63E-03	-0.038075	-0.153925	-0.112225	1.17E-02	0.053375
n-Parafinas C9	0.00317625	0.0063525	-0.0063525	-0.0063525	0.0063525	6.35E-03	-0.0063525	-6.35E-03
Olefinas C9	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C9	0.063425	0.0858	0.0257	-0.01535	-0.0544	-0.01335	-0.04395	-2.90E-03
Nafténicos C9	0.153775	0.26345	-8.95E-03	-0.05305	-0.0628	-0.0387	-0.0216	0.0225
Aromáticos C9	0.484237	0.255675	-0.058975	0.026125	-0.197025	8.96E-03	-2.07E-02	0.081625
n-Parafinas C10	3.36E-03	6.71E-03	-6.71E-03	-6.71E-03	6.71E-03	6.71E-03	-6.71E-03	-6.71E-03
Olefinas C10	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoparafinas C10	0	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0	0	0
Nafténicos C10	0.2574	0.324	1.62E-02	-2.45E-03	-0.2403	-0.0495	0.01095	0.02955
Aromáticos C10	1.63807	0.2605	0.024	0.09245	-0.0698	0.36895	5.05E-03	0.0793
n-Parafinas C10+	0.0143213	0.0286425	0.0286425	0.0286425	0.0286425	0.0286425	0.0286425	0.0286425
Isoparafinas C10+	0	0	0	0	0	0	0	0
Aromáticos C10+	0.391112	9.66E-02	0.015225	-0.068475	-0.089175	0.062525	3.63E-03	-0.016575
REND. LÍQUIDO	80.7887	-12.2225	-8.3925	-3.0525	9.6725	1.1625	0.2225	2.2525
Í.O	36.6541	10.3775	0.893075	1.48117	-9.01217	-1.79818	-1.27113	0.791475
BARRIL OCTANO	29.0415	3.67225	-2.692	-0.4852	-3.4305	0.0423	-0.41705	1.84615

**Tabla V.**  
**Coefficientes de influencia unitaria para cada grupo de compuestos (PIONA) y de los principales factores (R.L., Í.O., B.O.) del producto de reacción**

COMPONENTE	ave	T	P	LHSV
		%du	%du	%du
Ligeros <C4	11.0639	1.882557558	0.182187113	-21.3029972
Parafinas C4	5.39546	1.691565025	0.083405771	-21.789188
Olefinas C4	6.93E-03	5.714285714	-1	76.92307692
Isómeros C4	6.07085	1.522168583	0.1028398	-24.5717081
Parafinas C5	2.27551	0.964336409	0.055817157	-8.13638397
Olefinas C5	0.085575	0.851383498	-0.4022787	15.19135261
Isómeros C5	1.25588	1.737882145	-0.00732554	-21.0624606
Nafténicos C5	0	0	0	0
Parafinas C6	0.118379	5.714285714	-1	76.92307692
Isómeros C6	1.10119	1.727416963	0.051319482	-18.1752677
Olefinas C6	8.44E-01	-0.32256924	0.127866598	-20.2833247
Nafténicos C6	0.80825	-2.461756	-0.25233629	-46.89857
Aromáticos C6	0.0387	5.714285714	0.005167959	-28.9703836
Isómeros C7	1.59096	0.161043826	0.256519649	10.8394883
Olefinas C7	3.61E-03	5.714285714	-1	76.92307692
Nafténicos C7	0.440875	2.443841387	0.122880635	-14.1894397
Parafinas C8	0.130925	-0.32952345	-0.16669849	-0.01468839
Olefinas C8	0.01945	5.714285714	0.375321337	-28.8708721
Isómeros C8	3.10E-01	2.217401339	0.091195477	-0.45368519
Nafténicos C8	0.170488	3.057190452	-0.05667554	11.91714824
Aromáticos C8	0.176963	5.041005343	0.010242254	-33.4544075
Parafinas C9	0.00317625	5.714285714	-1	76.92307692
Olefinas C9	0	0	0	0
Isómeros C9	0.063425	3.865082493	0.202601498	-32.9886905
Nafténicos C9	0.153775	4.894906752	-0.02910096	-20.7095782
Aromáticos C9	0.484237	1.508558826	-0.06089477	-15.6491236
Parafinas C10	3.36E-03	5.714285714	-1	76.92307692
Olefinas C10	0	0	0	0
Isómeros C10	0	0	0	0
Nafténicos C10	0.2574	3.596403596	0.031371406	-35.9064013
Aromáticos C10	1.63807	0.454367466	0.007325694	-2.10848508
Parafinas C10+	0.0143213	5.714285764	0.999996509	76.92280836
Isómeros C10+	0	0	0	0
Aromáticos C10+	0.391112	0.705862844	0.019463734	-8.76937474
olefinas C5-C7	0.933702	0.546289318	0.016659491	10.48184868
nafténicos C5-C7	1.24925	0.986848109	0.419807885	-0.41738889
isómeros C5-C7	3.94815	0.010359282	-0.0139682	7.091295923
parafinas C5-C7	2.36394	-0.40691346	0.091972856	2.004339804
ligeros totales	22.5372	1.740931184	0.136799602	-22.2696765
C5-C7	8.52504	0.094430055	0.062888762	-11.5343921
C8-C10	3.27233	1.479976478	-0.00432757	-9.40990673
REND. LIQUIDO	80.7887	-0.43225635	-0.05194105	4.700057539
Í.O	36.6541	0.8089136	0.012182471	-9.4565662
BARRIL OCTANO	29.0415	0.361281024	-0.04634747	-4.54323322

## APÉNDICE II

Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-128-ECOL-1998,  
Que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados,  
monóxido de carbono, óxido de nitrógeno y partículas suspendidas, provenientes del escape de  
automóviles y camiones.

(PUBLICADA EN EL DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN EL 21 DE SEPTIEMBRE DE 1998)

JULIA CARABIAS LILLO, Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, con fundamento en lo dispuesto por los artículos 32 Bis fracciones I, IV y V de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 5o fracciones I, V, XII y XIX, 6o., 36, 37, 37 Bis, 111 fracciones III y IX, 113, 160 y 171 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 7o. fracciones II y IV, 46 y 49 de su Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera; 38 fracción II, 48 y demás relativos de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, y

### CONSIDERANDO

Que la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, establece en materia de protección a la atmósfera que la calidad del aire debe ser satisfactoria en todos los asentamientos humanos y las regiones del país, por lo que las emisiones de contaminantes de la atmósfera, sean de fuentes artificiales o naturales fijas o móviles, deben ser reducidas y controladas para asegurar una calidad del aire satisfactoria para el bienestar de la población y el equilibrio ecológico.

Que las concentraciones de contaminantes en el Valle de México, reflejan una situación crítica que pone en riesgo la salud de la población debido a que se han venido excediendo los límites máximos establecidos en las normas de calidad del aire.

Que los estudios de epidemiología ambiental elaborados por la Secretaría de Salud demuestran que, cuando se alcanzan concentraciones elevadas de contaminantes, se incrementan sensiblemente los síntomas de enfermedades respiratorias y otras molestias en la población; por lo que existe la necesidad de reducir los límites de emisión de gases contaminantes.

Que en virtud de que se siguen presentando situaciones de contingencia ambiental y en las cuales se ha considerado en forma relevante las emisiones de origen vehicular, y con base en los estudios realizados al respecto por el Instituto Nacional de Ecología, en coordinación con el sector involucrado se consideró necesario hacer más estrictos los límites máximos permisibles de emisiones de gases contaminantes provenientes de los vehículos automotores nuevos en planta, regulados en la NOM-042-ECOL-1993 vigente, considerándose además nuevos parámetros, estableciéndose con mayor precisión la categorización de los vehículos automotores, se establecen límites máximos permisibles de emisiones contaminantes para los vehículos que utilizan diesel como combustible y se instrumentan disposiciones para que vehículos automotores año modelo 1999 que cumplan con determinadas especificaciones queden exentos de la verificación vehicular obligatoria por un periodo determinado. Que el objetivo principal de la norma es la de coadyuvar en la protección al ambiente.

En mérito a lo anterior y con fundamento en las disposiciones legales antes mencionadas he tenido a bien expedir la siguiente

**NORMA OFICIAL MEXICANA DE EMERGENCIA NOM-EM-128-ECOL-1998, QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE EMISIÓN DE HIDROCARBUROS NO QUEMADOS, MONÓXIDO DE CARBONO, ÓXIDOS DE NITRÓGENO Y PARTÍCULAS SUSPENDIDAS, PROVENIENTES DEL ESCAPE DE AUTOMÓVILES Y CAMIONES NUEVOS EN PLANTA, ASÍ COMO DE HIDROCARBUROS EVAPORATIVOS PROVENIENTES DEL SISTEMA DE COMBUSTIBLE QUE USAN GASOLINA, GAS LICUADO DE PETRÓLEO, GAS NATURAL Y DIESEL DE LOS MISMOS, CON PESO BRUTO VEHICULAR QUE NO EXCEDA LOS 3,856 KILOGRAMOS.**

## 1. OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta Norma Oficial Mexicana de Emergencia, establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas provenientes del escape de automóviles y camiones nuevos en planta, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel de los mismos, cuyo peso bruto vehicular no exceda 3,856 kilogramos y es de observancia obligatoria para los fabricantes e importadores de los mismos.

## 2. REFERENCIAS

Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994, especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2 de diciembre de 1994.

Norma Mexicana NMX-011-1993-SCFI, Método de prueba para la evaluación de emisiones de gases del escape de los vehículos automotores nuevos en planta que usan gasolina como combustible, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de diciembre de 1993.

Norma Mexicana NMX-AA-23- 1986, Protección al Ambiente-Contaminación atmosférica-Terminología, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986.

## 3. DEFINICIONES

### 3.1 Año-modelo

Periodo comprendido entre el inicio de la producción de determinado tipo de vehículo automotor y el 31 de diciembre del año calendario con que dicho fabricante designe al modelo en cuestión.

3.2 Categorías de vehículos automotores, automóviles y camiones que pueden quedar comprendidos en cualquiera de las siguientes clasificaciones:

#### 3.2.1 Vehículo de pasajeros (VP)

Automóvil, o su derivado, excepto al vehículo de uso múltiple o utilitario y remolque, diseñado para el transporte de hasta 10 personas.

#### 3.2.2 Camiones ligeros (CL1)

Camiones ligeros (grupo 1) cuyo peso bruto vehicular es de hasta 2,722 kilogramos y con peso de prueba (PP) de hasta 1,701 kilogramos.

#### 3.2.3 Camiones ligeros (CL2)

Camiones ligeros (grupo 2) cuyo peso bruto vehicular es de hasta 2,722 kilogramos y con peso de prueba (PP) mayor de 1,701 y hasta 2,608 kilogramos.

#### 3.2.4 Camiones ligeros (CL3)

Camiones ligeros (grupo 3) cuyo peso bruto vehicular es mayor de 2,722 y hasta 3,856 kilogramos y con peso de prueba (PP1) de hasta 2,608 kilogramos.

#### 3.2.5 Camiones ligeros (CL4)

Camiones ligeros (grupo 4) cuyo peso bruto vehicular es mayor a 2,722 y hasta 3,856 kilogramos y con peso de prueba (PP1) mayor de 2,608 y hasta 3,856 kilogramos.

#### 3.2.6 Vehículo automotor nuevo en planta

Automóvil o camión que se enajena por primera vez al consumidor por el fabricante, distribuidor o importador.

#### 3.2.7 Vehículo de uso múltiple o utilitario (VU)

Vehículo automotor diseñado para el transporte de personas y/o efectos, con o sin chasis o con equipo especial para operar ocasionalmente fuera del camino.

3.3 Gases, los que se enumeran a continuación:

#### 3.3.1 Hidrocarburos evaporativos no quemados (HCev).

#### 3.3.2 Hidrocarburos totales (HCT).

#### 3.3.3 Mezcla de Hidrocarburos que excluye al metano (HCNM).

#### 3.3.4 Monóxido de Carbono (CO).

#### 3.3.5 Óxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>).

#### 3.4 Partículas suspendidas (PS)

Son los residuos de una combustión incompleta, que se compone en su mayoría de carbón, cenizas y de fragmentos de materia que se emiten a la atmósfera en fase líquida o sólida a través del escape de un vehículo.

#### 3.5 Peso bruto vehicular (PBV)

El peso del vehículo, expresado en kilogramos, sumado al de su máxima capacidad de carga, con el tanque de combustible lleno conforme a las especificaciones del fabricante.

#### 3.6 Peso prueba (PP)

El peso del vehículo con el tanque de combustible lleno más 136 kilogramos.

3.7 Peso prueba 1 (PP1)

El peso del vehículo con el tanque de combustible lleno, más el peso bruto vehicular, entre 2.

3.8 Planta

La empresa importadora que realiza la comercialización y el fabricante de vehículos automotores que realiza el ensamble final de éstos.

**4. ESPECIFICACIONES**

4.1 Los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales no quemados, mezcla de hidrocarburos que excluye al metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos en planta, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible de vehículos que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel, cuyo peso bruto vehicular no exceda 3,856 kilogramos, tomando en consideración el tipo de vehículo, su peso bruto vehicular y el peso de prueba, son los establecidos en las tablas 1 y 2 de esta Norma Oficial Mexicana de Emergencia.

**T A B L A 1**

Límites Máximos Permisibles de Emisión para vehículos que utilizan gasolina, gas natural, gas L.P.

Tipo de vehículo	Año-modelo	HCT g/km	CO g/km	NOx g/km	Hcev(1) g/prueba
VP	1999	0.25	2.11	0.62	2.0
CL1 y VU	1999	0.63	8.75	1.44	2.0
CL2 y VU	1999	0.63	8.75	1.44	2.0
CL3 y VU	1999	0.63	8.75	1.44	2.0
CL4 y VU	1999	0.63	8.75	1.44	2.0

(1) Esta prueba no aplica para vehículos que utilizan gas natural, metanol y gas L.P.

**T A B L A 2**

Límites Máximos Permisibles de Emisión para vehículos que utilizan Diesel

Tipo de vehículo	Año-modelo	HCT g/km	CO g/km	NOx g/km	PS g/prueba
VP	1999	0.25	2.11	0.62	0.07
CL1 y VU	1999	0.63	8.75	1.44	0.07
CL2 y VU	1999	0.63	8.75	1.44	0.07
CL3 y VU	1999	0.63	8.75	1.44	0.07
CL4 y VU	1999	0.63	8.75	1.44	0.10

4.2 Los requerimientos de cumplimiento para los límites máximos permisibles de emisión señalados en las tablas anteriores, tomando en consideración el tipo de vehículo y año-modelo de fabricación, son del 100% para el periodo de tiempo establecido.

4.3 La medición de los hidrocarburos totales no quemados, la mezcla de hidrocarburos que excluye al metano, el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas provenientes del escape de los vehículos automotores e hidrocarburos evaporativos, deberá realizarse con los procedimientos y equipos previstos en la Norma Mexicana NMX-AA-11-1993-SCFI referida en el punto 2 de esta Norma Oficial Mexicana de Emergencia, complementados en lo que se refiere a la mezcla de hidrocarburos que excluye al metano, partículas suspendidas e hidrocarburos evaporativos con los establecidos en el Código Federal de Regulaciones 40, Partes 81 a 99 de 1o de julio de 1994, utilizado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, en las condiciones de altitud de donde se realicen las pruebas de verificación y con los combustibles comercializados en los Estados Unidos Mexicanos de conformidad con la normatividad aplicable.

4.4 Los vehículos año-modelo 1999 que cumplan con las especificaciones establecidas en la Tabla 3 de esta Norma Oficial Mexicana de Emergencia podrán quedar exentos de la verificación vehicular obligatoria por un periodo de dos años posteriores a la fecha de su adquisición.

TABLA 3

HCNM	CO	NOx
g/km	g/km	g/km
0.156	2.11	0.25

El cumplimiento de dichos límites deberá ser verificado por la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, mediante pruebas de laboratorio con los procedimientos y el equipo previstos en el punto 4.3 de esta Norma Oficial Mexicana de Emergencia y, en su caso, expedirá la constancia correspondiente.

#### 5. GRADO DE CONCORDANCIA CON NORMAS Y LINEAMIENTOS INTERNACIONALES Y CON LAS NORMAS MEXICANAS TOMADAS COMO BASE PARA SU ELABORACIÓN

5.1 Esta Norma Oficial Mexicana de Emergencia coincide en buena medida con las normas federales de emisiones para vehículos automotores de los Estados Unidos de América. No existen normas mexicanas que hayan servido de base para su elaboración.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

6.1 Code of Federal Regulations 40, Parts 81 to 99, revised July 1994, U.S.A. (Código Federal de Regulaciones 40, partes de la 81 a la 99, revisado en julio de 1994, Estados Unidos de América).

6.2 Code of Federal Regulations 40, Parts 81 to 99, revised 1990, U.S.A. (Código Federal de Regulaciones 40, Partes 81 a la 99, revisado 1990, Estados Unidos de América).

#### 7. OBSERVANCIA DE ESTA NORMA

7.1 La vigilancia del cumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana de Emergencia corresponde a la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, las violaciones a la misma se sancionarán en los términos de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, su Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera y los demás ordenamientos jurídicos que resulten aplicables.

7.2 La presente Norma Oficial Mexicana de Emergencia, entrará en vigor al día siguiente de su publicación en el Diario Oficial de la Federación y tendrá una vigencia de seis meses a partir de la misma.

7.3 La presente Norma Oficial Mexicana de Emergencia durante su vigencia suspende los efectos legales de la Norma Oficial Mexicana NOM-042-ECOL-1993, que establece los límites máximos permisibles de emisiones de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos en planta, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo (gas L.P.), gas natural y otros combustibles alternos, con peso bruto vehicular de 400 a 3,857 kilogramos, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 22 de octubre de 1993. Esta Norma Oficial Mexicana contiene la nomenclatura en términos del Acuerdo Secretarial por el cual se actualizaron 58 Normas Oficiales Mexicanas, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 29 de noviembre de 1994.

7.4 Conforme a lo establecido por el segundo párrafo del artículo 48 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, la presente Norma Oficial Mexicana de Emergencia se someterá al Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental a efecto de que, en su caso, se inicie el procedimiento correspondiente para darle carácter definitivo.

México Distrito Federal, a los veintiún días del mes de agosto de mil novecientos noventa y ocho.