

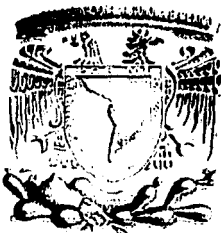
00582
11 i

Alcance a la Dirección General de Bibliotecas •
UNAM a difundir en formato electrónico e imp.
contenido de mi trabajo de tesis

NOMBRE: Horacio
González Rodríguez

FECHA: 2 / Abril / 2003

FIRMA: [Firma]



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

*Análisis de la hidroconversión selectiva de mezclas modelo de
gasolina sobre catalizadores Metal/HZSM5-alúmina.*

T E S I S

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)

PRESENTA

M. en I. Horacio González Rodríguez



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Tomás Viveros García (UAM I)
Primer Vocal: Dr. Alberto Ochoa Tapia (UAM I)
Segundo Vocal: Dr. José Manuel Domínguez Esquivel (IMP)
Tercer Vocal: Dr. José G. Santiesteban (Exxon Mobil EEUU)
Secretario: Dr. Luis Cedeño Caero (FQ)
Primer Suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ)
Segundo Suplente: Dr. José Antonio Muñoz Arroyo (IMP)

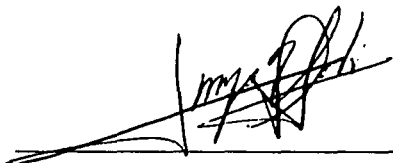
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)

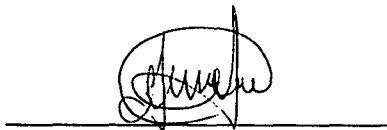
Laboratorio 225, conjunto E. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.

Director de la Tesis:



Dr. Jorge F. Ramírez Solís

Sustentante:



M. en I. Horacio González Rodríguez

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*A mis Padres,
Hermanos
Y Sobrinos*

Agradecimientos:

Al Dr. Jorge Ramírez Solís por su contribución como director de esta tesis y por brindarme su apoyo para poder concluir este proyecto.

A los miembros del Jurado: Dr. Tomás Viveros García, Dr. Alberto Ochoa Tapia, Dr. José Manuel Domínguez Esquivel, Dr. José G. Santiesteban, Dr. Luis Cedeño Caero, Dr. Rafael Herrera Nájera y Dr. José Antonio Muñoz Arroyo por sus valiosos comentarios y sugerencias en la revisión de la tesis.

Al Dr. Guido Busca por sus sugerencias en el estudio de espectroscopia FT-IR.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por su apoyo en los estudios de caracterización por espectroscopia de Infrarrojo y FT-RAMAN.

A la I. Q. Perla Castillo Villalón por su apoyo en los estudios de caracterización por TPD y TPR.

Al Ing. René Zarate y a la Ing. Ma. Teresa Cortez (IMP) por su interés y apoyo en el desarrollo del proyecto.

Al Ing. Ivan Puente Lee por el estudio de Microscopia Electrónica; a la M. en C. Cecilia Salcedo Luna por la caracterización por DRX y a la M. en C. Patricia Altuzar Coello (USAI) por los análisis de Fluorescencia de rayos X.

Por el apoyo financiero al proyecto doctoral agradezco:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Dirección de asuntos del personal Académico (DGAPA- UNAM) por la beca otorgada durante los estudios de Doctorado.

A los Proyectos PADEP No. 005365 y PAEP No. 012319

Al programa FIES-IMP, proyecto FIES 95F-138-III

Al proyecto UNAM-PEMEX-IMP No. FQ-330 "Reducción de azufre en gasolina"

Contenido

Nomenclatura.....	ix
Resumen.....	1
Introducción.....	3
Capítulo 1 Antecedentes	8
1.1 Introducción.....	9
1.2 Catalizador requerido por el proceso de hidroconversión selectiva.....	10
1.2.1 Componente ácido del catalizador.....	13
1.2.2 Componente metálico del catalizador.....	19
1.2.3 Matriz.....	19
1.3 Reacciones importantes en el proceso de hidroconversión selectiva.....	20
Referencias.....	26
Capítulo 2 Desarrollo experimental	30
2.1 Preparación de los catalizadores.....	31
2.1.1 Catalizadores monofuncionales.....	31
2.1.2 Catalizadores bifuncionales.....	32
2.2 Caracterización de los catalizadores.....	33
2.2.1 Composición de bulto.....	34
2.2.2 Propiedades texturales.....	35
2.2.3 Estructura de las fases.....	35
2.2.4 Tipo de especies metálicas.....	36
2.2.5 Coordinación de Aluminio y Fósforo en la estructura de los catalizadores.....	37
2.2.6 Acidez.....	37
2.2.7 Otras propiedades superficiales.....	39
2.3 Experimentos catalíticos.....	41
2.4 Análisis cromatográfico de los productos de reacción.....	44
2.4.1 Identificación de los productos de reacción.....	47
2.4.2 Cuantificación de los productos de reacción.....	50
2.4.3 Cálculo del número de octano.....	50
2.5 Descripción de la secuencia experimental del proyecto.....	51
Referencias.....	53

Capítulo 3 Estudio catalítico del proceso de hidroconversión selectiva

3.1 Introducción.....	57
3.2 Catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	59
3.2.1 Experimentación preliminar.....	60
I. Resistencias difusionales externas.....	61
II. Resistencias difusionales internas.....	62
3.2.2 Reactividad de los hidrocarburos modelo y de sus mezclas.....	62
I. Componentes puros.....	63
I.1 Benceno y Tolueno.....	63
I.2 n-heptano.....	63
I.3 Metilciclohexano.....	68
II. Mezclas binarias.....	70
II.1 Tolueno-n-heptano.....	70
II.2 Metilciclohexano-n-Heptano.....	73
II.3 Tolueno-Metilciclohexano.....	75
III. Mezclas ternarias.....	76
3.2.3 Efecto de la concentración de zeolita.....	78
I. Actividad catalítica.....	78
II. Selectividad.....	79
III. Ganancia de RON, pérdida de líquido y ganancia de barril-octano.....	81
IV. Rutas probables de reacción para la hidroconversión selectiva de n-heptano-benceno-tolueno sobre catalizadores HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	82
V. Características relevantes de la distribución de productos.....	88
VI. Interpretación de las rutas probables de reacción en términos de un proceso de reacción en cadena.....	90
3.3 Catalizadores bifuncionales Metal/HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	92
3.3.1 Catalizadores Metal/alúmina.....	92
3.3.2 Catalizadores Metal/HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	94
I. Efecto del tipo de metal y de su contenido. Catalizadores pre-sulfurados.....	94
I.1 Ni/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃	95
I.2 Mo/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃	97
I.3 Pt/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃	98
I.4 Relaciones entre algunos productos de reacción importantes. Catalizadores	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Metal/HZSM5-Al₂O₃ pre-sulfurados. 98

 II. Efecto del pre-tratamiento del catalizador..... 99

 II.1 Ni/HZSM5(10)-Al₂O₃ (pre-reducido)..... 101

 II.2 Mo/HZSM5(10)-Al₂O₃ (pre-reducido)..... 101

 II.3 Pt/HZSM5(10)-Al₂O₃ (pre-reducido)..... 103

 II.4 Relaciones entre algunos productos de reacción importantes. Catalizadores

Metal/HZSM5-Al₂O₃ pre-reducidos. 103

 3.3.3. Comparación de catalizadores (Ni, Mo, o Pt)/HZSM5(x)-Al₂O₃ pre-sulfurados y pre-reducidos. 104

3.4 Análisis del comportamiento de catalizadores con Mo y Mo-P..... 110

 3.4.1 Actividad catalítica..... 110

 3.4.2 Comparación de catalizadores (Mo o Mo-P)/HZSM5(20)-Al₂O₃ pre-sulfurados..... 112

 3.4.3 Ganancia de RON, Barril-Octano y pérdida de rendimiento líquido..... 114

3.5 Resumen de resultados..... 117

Referencias..... 123

Capítulo 4 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

4.1 Introducción..... 127

4.2 Propiedades texturales..... 128

4.3 Estructura de las fases presentes..... 132

 4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)..... 132

4.4 Tipo de especies metálicas..... 135

 4.4.1 Reducción a temperatura programada (TPR)..... 135

4.5 Coordinación de Al y P en la estructura de los catalizadores..... 138

 4.5.1 Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷Al y ³¹P..... 138

4.6 Acidez superficial..... 141

 4.6.1 Análisis por FT-IR de los grupos hidroxilo de los catalizadores..... 141

 I. Catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃..... 141

 II. Mo y Mo-P sobre HZSM5 y HZSM5(x)-Al₂O₃..... 143

 III. Comparación de los espectros Ft-IR para las muestras sulfuradas y calcinadas..... 146

 4.6.2 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD)..... 149

 4.6.3 Adsorción de NH₃ analizado por FT-IR..... 151

 I. Mo y Mo-P sobre HZSM5..... 151

 II. Mo y Mo-P sobre HZSM5(x)-Al₂O₃..... 152

4.7 Otras Propiedades Superficiales.....	154
4.7.1 FT-IR de NO adsorbido.....	154
4.8 Resumen de resultados.....	156
Referencias.....	157

Capítulo 5 Interacción catalizador-reactivos. Análisis por FT-IR 160

5.1 Introducción.....	161
5.2 Interacción de benceno.....	161
5.3 Interacción de tolueno.....	165
5.4 Interacción de n-heptano.....	167
5.5 Comparación entre los resultados de IR y los estudios de reacción.....	169
Referencias.....	173

Capítulo 6 Discusión general de resultados 176

6.1 Esquema de reacción para el proceso de hidroconversión selectiva en presencia de efectos de selectividad de forma.....	177
6.2 Efecto del balance ácido/metal del catalizador sobre la actividad, selectividad y rutas de reacción más importantes del proceso.....	182
6.3 Relación entre las propiedades fisicoquímicas del catalizador y su comportamiento catalítico.....	188
Referencias.....	195

Capítulo 7 Conclusiones 198

Apéndice A Formulación de un modelo de reacción para el proceso de hidroconversión selectiva.....	201
--	-----

Apéndice B Estudio de caracterización complementario.....	215
--	-----

Apéndice C Estimación de la influencia de las resistencias internas en el proceso de hidroconversión selectiva.....	220
--	-----

Apéndice D Mecanismos de reacción seleccionados.....	227
---	-----

Nomenclatura

<i>a</i>	Sitios ácidos
a_T	Número total de sitios ácidos/ g_{cat}
A_i	Área integrada del cromatograma para el componente <i>i</i>
A_q	Productos aromáticos alquilados
b_i	Coefficientes del polinomio para el cálculo del número de octano (ecuación 2.3)
c-P	Cicloparafinas
CF	Controlador de flujo
CP	Controlador de presión
CPP	Ciclopropano protonado
C_s	Concentración de reactivo en la superficie del catalizador (mol/cm^3)
CT	Controlador de temperatura
C_3-	Hidrocarburos ligeros, C_3 y C_4 principalmente
C_5-C_7	Hidrocarburos de los grupos C_5 , C_6 y C_7
C_8+	Hidrocarburos de los grupos C_8 , C_9 , C_{10} , $C_{10}+$
d_p	Diámetro de poro del catalizador (Å)
d_z	Diámetro de cristal de la zeolita (μm)
D_{AB}	Difusividad molecular (cm^2/s)
D_e	Difusividad efectiva (cm^2/s)
D_k	Difusividad de Knudsen (cm^2/s)
D_o	Difusividad de los alquenos en los poros del catalizador (cm^2/s)
DRX	Difracción de rayos X
E_a	Energía de activación (kcal/mol)
F_{Ao}	Flujo molar de reactivo a la entrada (mol/h)
FCC	"Fluid catalytic cracking"
FID	Detector de ionización de flama del cromatógrafo
F_j	Flujo molar del componente <i>j</i> (mol/h)
FR	Factor de respuesta
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier
FT-RAMAN	Espectroscopia RAMAN con transformada de Fourier
HCS	Hidroconversión selectiva
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
H_2	Hidrógeno molecular
H_2^*	H_2 adsorbido

HMA	Heptamolibdato de amonio
HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	catalizadores monofuncionales, donde x es el contenido de zeolita (% peso)
IP	Isoparafinas
IPC ₇	Isoparafinas C ₇
I, I ₀	Intensidad de la radiación infrarroja
k _i	Constante de rapidez de reacción
K	Constante de equilibrio
K _j	Constante de adsorción del componente j
L = (dz/6)	Longitud característica de la partícula, considerando geometría esférica
m	Sitios metálicos
m _T	Número total de sitios metálicos/g _{cat}
M	Grupo metilo
nC _i	Moles de átomos de carbono del componente i o grupo i
nC _{tot}	Moles de átomos de carbono totales al final de la reacción
nC _{tot} ⁰	Moles de átomos de carbono totales iniciales
n-P	n-parafinas
O	Olefinas
O*	Olefina adsorbida
O _i ⁺	Ion alquil-carbenio
O _j ⁺ + O _i ⁻	Ion carbenio y olefina pequeña, j, i < i
P	Parafinas
P.E.	Punto de ebullición
P _{ligeras}	Parafinas ligeras
PM _C	Peso molecular del carbono
PM _H	Peso molecular del hidrógeno
r _{obs}	Rapidez de reacción observada experimentalmente (mol/s cm ³)
r _p	Radio de la partícula de catalizador (cm)
RON	Índice de octano "Research octane number"
SC _j	Selectividad hacia el grupo j, basada en un balance de átomos de carbono
S _j	Selectividad hacia el grupo j
t	Espesor de la película de N ₂ adsorbido (Å)
T	Temperatura (°C)
T _{amb}	Temperatura ambiente
TPD	Desorción de amoniaco a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
V _{microporo}	Volumen de microporo (cm ³ /g)

V_{poro}	Volumen de poro (cm^3/g)
w_i	Porcentaje en masa del componente o grupo i
W	Masa de catalizador
W_z	Número de Weisz

Otros símbolos utilizados

ϵ	Porosidad del catalizador
γ_c	Índice de captación, %
γ_{i-dd}	Índice de (isomerización + dimerización-desintegración), %
ΔRON	Ganancia de RON
ΔBO	Ganancia de barril-octano
ΔRL	Pérdida de rendimiento líquido, %
ΔX	Conversión del reactivo
$\Delta\nu$	Desplazamiento de las bandas de vibración en los espectros IR
ν	Frecuencia de vibración en los espectros IR
ν_{ij}	Coefficiente estequiométrico del componente j en la reacción i
θ_v	(m/m_T) = fracción vacía de sitios metálicos
ψ_v	(a/a_T) = fracción vacía de sitios ácidos
τ	Factor de tortuosidad
η_z	Factor de efectividad
ϕ_z	Modulo de Thiele
$^{27}\text{Al-RMN}$	Resonancia magnética nuclear de ^{27}Al
$^{31}\text{P-RMN}$	Resonancia magnética nuclear de ^{31}P
dN/dt	Rapidez de reacción intrínseca ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$)
$\left(\frac{-dn_A}{V_z dt} \right)$	rapidez de reacción por unidad de volumen de la zeolita:
2MC6	2-Metilhexano
3MC6	3-Metilhexano

Resumen

El proceso de hidroconversión selectiva se propuso como alternativa para incrementar el número de octano de mezclas modelo de parafinas, cicloparafinas y aromáticos sobre catalizadores Metal/HZSM5-Al₂O₃. Estas mezclas se utilizan para modelar el corte de gasolina catalítica hidrotratada, el cual durante el proceso de hidrodesulfuración perdió varias unidades de octano, como resultado de la saturación de las olefinas originalmente presentes en este corte. Debido a que en la literatura no se encuentra disponible información detallada sobre el proceso de hidroconversión selectiva, en esta tesis se llevó a cabo un estudio sistemático con formulaciones Metal/HZSM5-Al₂O₃ con el objeto de entender mejor sus propiedades de actividad y selectividad, y analizar la relación existente entre sus propiedades fisicoquímicas y las rutas de reacción más importantes del proceso.

Se utilizó zeolita HZSM5 como función ácida del catalizador y tres metales de diferente capacidad hidrogenante: Ni, Mo y Pt. Los experimentos catalíticos se realizaron en un reactor tubular a condiciones de operación de importancia industrial: Temperatura: 275-415 °C, Presión: 28 Kg/cm², LHSV: 1-10.0 h⁻¹ y relación H₂/hidrocarburo: 2 mol/mol. Como carga al reactor se emplearon mezclas modelo de parafinas (n-heptano), cicloparafinas (metilciclohexano) y aromáticos (tolueno y benceno).

El análisis detallado de la distribución de productos a diferentes condiciones de operación para la hidroconversión ácida (HZSM5(x)-Al₂O₃) de los hidrocarburos modelo y de sus mezclas, permitió identificar las rutas de reacción principales del proceso: a) isomerización de parafinas y cicloparafinas, b) desintegración de parafinas y cicloparafinas, c) alquilación alifática-desintegración y d) alquilación aromática. Siendo las rutas a, c y d, las que aportan hidrocarburos de alto número de octano con estos catalizadores. Por tanto, la presencia de aromáticos en las mezclas modelo de gasolina incorpora la ruta de alquilación aromática al esquema tradicional de hidroconversión ácida del n-heptano, mientras que el metilciclohexano sigue un esquema consecutivo de i) isomerización, ii) apertura del anillo y iii) desintegración. Las propiedades de selectividad de forma de la zeolita HZSM5 también son importantes en el proceso, ya que imponen restricciones estéricas y difusionales que limitan la producción de isómeros bi-ramificados del n-heptano dentro de sus cavidades.

El análisis de actividad y selectividad para los catalizadores bifuncionales (Metal/Al₂O₃ y Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃, pre-sulfurados y pre-reducidos) indicó que el balance ácido/metal del catalizador modifica la importancia relativa de las rutas de reacción del proceso. Catalizadores con sus funciones, metálica y ácida fuertes (Pt/HZSM5(x)-Al₂O₃ pre-reducidos) promueven el mecanismo bifuncional de hidroconversión selectiva. La presencia de una función hidrogenante fuerte en estos sistemas facilita las etapas de iniciación y terminación vía hidrogenación-deshidrogenación;

simultáneamente se promueve la desorción rápida de las olefinas, favoreciendo la ruta de isomerización de parafinas y cicloparafinas, y limitando al mismo tiempo las rutas de alquilación tanto alifática como aromática.

Los sistemas con bajo contenido de molibdeno presentaron un balance ácido/metal intermedio, más desplazado hacia la función ácida, mostrando una ganancia importante de octano y una pérdida de líquido moderada, dando como consecuencia una ganancia de barril-octano mayor, con respecto a formulaciones de Ni o Pt.

El estudio de caracterización mostró que el contenido metálico es un factor importante que modifica las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los sistemas Mo/HZSM5-Al₂O₃. Con bajos contenidos de Mo ($\leq 3\%$), la fase metálica se dispersa bien sobre la superficie del catalizador, sin afectar drásticamente sus propiedades texturales. Estos catalizadores presentan un aumento importante de su actividad catalítica, con respecto al catalizador monofuncional; indicando que las especies de Mo ofrecen una actividad hidrogenante capaz de facilitar el mecanismo bifuncional de hidroconversión. Con altos contenidos de Mo ($\geq 6\%$) se induce la formación de MoO₃ y de otras especies polimerizadas de Mo en los catalizadores. Dichas especies limitan el transporte interno de los hidrocarburos y restringen el acceso de los aromáticos al interior de los poros de la zeolita. Como consecuencia, la actividad de estos catalizadores sufre una disminución importante y la producción de aromáticos alquilados es afectada.

La incorporación de fósforo en los sistemas Mo-P/HZSM5(x)-Al₂O₃ mejora la dispersión de la fase metálica, y modifica la acidez del catalizador (decremento de la acidez fuerte y aumento de la acidez media y débil) lo cual permite mejorar el rendimiento líquido, manteniendo al mismo tiempo un número de octano alto, el resultado global es una mayor ganancia de barril-octano con respecto a los catalizadores sin fósforo.

Introducción

El estudio de los procesos de hidroconversión sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido es de gran importancia industrial, debido a que estos procesos representan una alternativa para mejorar la calidad de los combustibles obtenidos a partir de diferentes cortes del petróleo. Tradicionalmente los estudios sobre hidroconversión se han realizado utilizando moléculas individuales de hidrocarburos. Entre las más usuales en el intervalo de puntos de ebullición de la gasolina se encuentran el n-heptano¹⁻⁴ y el n-hexano⁵⁻⁸, y con menor frecuencia se han utilizado moléculas más ligeras^{9,10} o más pesadas.^{11,12} Aún con estas cargas simples, el número de reacciones involucradas resulta considerable. Por esta razón, no es sorprendente que sólo pocos estudios se han llevado a cabo utilizando mezclas complejas de hidrocarburos, las cuales generalmente son más representativas de los procesos que ocurren con cargas reales.^{13, 14}

En esta tesis se estudia la hidroconversión de mezclas complejas de hidrocarburos constituidas por parafinas, cicloparafinas y aromáticos. Estas mezclas se utilizan para modelar el corte de gasolina catalítica (FCC) hidrotratada, el cual durante el proceso de hidrodesulfuración perdió varias unidades de octano (RON), como resultado de la saturación de las olefinas originalmente presentes en este corte. A escala comercial se han propuesto algunos procesos para producir gasolina catalítica con bajo contenido de azufre sin pérdida de octano.¹⁵⁻¹⁶ Estos procesos consisten de dos etapas de reacción, la primera destinada a reducir el contenido de azufre mediante un proceso de hidrodesulfuración, seguida de una etapa de *hidroconversión selectiva* que promueve la recuperación del número de octano de este corte. Debido a que en la literatura no se encuentra disponible información detallada sobre el proceso de hidroconversión selectiva, en esta tesis se llevará a cabo un estudio sistemático utilizando formulaciones Metal/HZSM5-Al₂O₃ con el objeto de entender mejor sus propiedades catalíticas (actividad y selectividad) y analizar la relación existente entre sus propiedades fisicoquímicas y las rutas de reacción más importantes del proceso. Esta información será de gran utilidad en el diseño de mejores catalizadores de hidroconversión.

El funcionamiento de los catalizadores de hidroconversión metal/ácido dependerá de varios factores, entre los más importantes se encuentran sus propiedades fisicoquímicas, incluyendo la relación entre el número de sitios ácidos y metálicos disponibles (balance ácido/metal)¹⁷⁻¹⁹ y en su caso también de las propiedades de selectividad de forma de la zeolita utilizada.²⁰⁻²²

Por ejemplo, en la hidroconversión de parafinas se ha encontrado que la isomerización y desintegración de los n-alcenos sobre catalizadores metal/zeolita procede por un mecanismo bifuncional.^{17,23} Los alcanos se deshidrogenan en los sitios metálicos y los alquenos formados se difunden a los sitios ácidos, donde son protonados, produciendo los iones carbenio correspondientes. Después de su isomerización y desintegración, los productos son hidrogenados en los sitios metálicos. Por lo tanto, la etapa controlante de este mecanismo dependerá del tipo y número de sitios ácidos y metálicos disponibles. Sobre un catalizador con una actividad de hidrogenación baja o un número insuficiente de sitios metálicos, la etapa controlante será la hidrogenación/deshidrogenación. Por el contrario, si el catalizador contiene un número suficiente de sitios metálicos o la actividad de hidrogenación es alta, la isomerización de los iones carbenio en los sitios ácidos será la etapa controlante.

Además de los factores mencionados previamente, los efectos de selectividad de forma asociados con la zeolita HZSM5 serán de gran importancia en el proceso. En principio, al actuar como una malla molecular, la zeolita HZSM5 permitirá transformar selectivamente a los compuestos de bajo número de octano excluyendo, por sus dimensiones moleculares, a hidrocarburos de alto número de octano. Adicionalmente, la menor difusividad efectiva de algunos reactantes voluminosos de alto número de octano, causará la disminución de su reactividad en los microporos de la zeolita, permitiendo conservar su aportación al RON de la gasolina. Finalmente, la alta resistencia al envenenamiento de esta zeolita también se encuentra relacionada con las restricciones estéricas que limitan la formación de los precursores de carbón en el catalizador.^{24,25}

Los factores mencionados anteriormente usualmente tienen una influencia importante sobre el comportamiento catalítico del proceso, alterando la importancia relativa de las rutas de reacción y con esto su actividad y selectividad. Además, el balance entre las reacciones que producen hidrocarburos de número de octano alto y las reacciones de desintegración, será de gran importancia para recuperar el RON de las mezclas modelo de gasolina, minimizando la pérdida de volumen líquido. Por lo tanto, en este estudio se espera que **con un catalizador bifuncional Metal/HZSM5-Al₂O₃, balanceado con respecto a sus funciones ácida (HZSM5) y metálica (Ni, Mo, o Pt), se promuevan las reacciones que producen hidrocarburos de alto octano, conservando al mismo tiempo un alto rendimiento de producto líquido.**

Debido a la complejidad involucrada en el proceso de hidroconversión selectiva de las mezclas modelo de parafinas, cicloparafinas y aromáticos, en esta tesis se llevó a cabo un estudio sistemático utilizando formulaciones de catalizador Metal/HZSM5-Al₂O₃, con una triple finalidad:

I).- Establecer un esquema de reacción para el proceso de hidroconversión selectiva, en presencia de los efectos de selectividad de forma de la zeolita HZSM5, que sea consistente con los resultados experimentales.

II).- Analizar el efecto del balance ácido/metal del catalizador sobre la actividad, selectividad y las rutas de reacción más importantes del proceso.

III).- Para el sistema catalítico de mejor comportamiento en cuanto a la recuperación del número de octano con alto rendimiento de producto líquido, interpretar los resultados de actividad y selectividad en términos de sus propiedades fisicoquímicas.

Se utilizó zeolita HZSM5 como función ácida de los catalizadores, la cual fue integrada en una matriz de alúmina, y tres metales con diferente capacidad hidrogenante: Ni, Mo y Pt. Los experimentos catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo de tipo tubular a las siguientes condiciones de operación: Temperatura: 275-415 °C, Presión: 28 Kg/cm², LHSV: 1-10.0 h⁻¹ y relación hidrógeno/hidrocarburo: 2 mol/mol. Como carga al reactor se emplearon mezclas modelo de parafinas (n-heptano), cicloparafinas (metilciclohexano) y aromáticos (tolueno y benceno).

El análisis detallado de la distribución de productos de los experimentos de hidroconversión selectiva de los hidrocarburos puros y de sus mezclas, a diferentes condiciones de operación, permitió establecer un esquema de reacción simplificado del proceso. Dicho esquema incorpora de forma cualitativa, las principales rutas de reacción y los procesos de transporte interno en los cristales de la zeolita.

Posteriormente se estudió el efecto del balance ácido/metal del catalizador sobre la actividad, selectividad y las rutas de reacción más importantes del proceso. La relación ácido/metal del catalizador se modificó con el tipo de metal (Ni, Mo, Pt) y la carga metálica. Se estudió el efecto de la composición del soporte HZSM5(x)-Al₂O₃ como ejemplo extremo de una relación ácido/metal grande (catalizadores monofuncionales) y como un punto de referencia. El extremo opuesto (relación ácido/metal baja) tiene un carácter fuertemente metálico y poco ácido, metal/Al₂O₃. Mientras que los casos intermedios se obtuvieron variando el tipo de metal, la carga metálica y mediante el pre-tratamiento del catalizador (pre-sulfuración o pre-reducción).

Un análisis del comportamiento catalítico de dichas formulaciones de catalizador, permitió seleccionar un sistema catalítico particular para estudiarlo con mayor profundidad, tanto en los experimentos de hidroconversión selectiva como en lo referente a sus propiedades fisicoquímicas.

Se pensó que la incorporación del metal al catalizador monofuncional afectaría de manera importante sus propiedades fisicoquímicas, y esto tendría consecuencias importantes sobre su comportamiento catalítico. Por esta razón se realizó un estudio de caracterización, que permitió comprender mejor el comportamiento de los catalizadores con molibdeno. El funcionamiento catalítico del metal estuvo afectado por el tipo de especies metálicas presentes, así como su dispersión y localización en el catalizador (TPR, FT-RAMAN, FT-IR de NO). También se anticipó que la incorporación del metal afectaría la estructura cristalina de las fases presentes (DRX), las propiedades texturales (fisisorción de N₂) y las propiedades ácidas del catalizador (TPD y-FT-IR de amoníaco). La accesibilidad de los sitios ácidos internos de la zeolita a las moléculas modelo de hidrocarburo se estudió por FT-IR, en donde se analizó la interacción de n-heptano, benceno y tolueno con los sitios ácidos de la zeolita. El estudio de caracterización permitió conocer mejor el catalizador en términos de sus propiedades fisicoquímicas, lo cual sirvió para explicar las características de actividad y selectividad del sistema catalítico seleccionado.

Referencias

- (1) Corma, A.; Fornes, V. A new approach to the cracking of alkanes as a test reaction for solid acid catalysts. En *Catalysis by Acids and Bases* (B. Imelik et al. Editors), Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- (2) Giannetto, G. E.; Perot, G. R.; Guisnet, M. R. Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Alkane. 1. Ideal Hydroisomerization PtHY Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, 25, 481.
- (3) Blomsma, E.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. Reaction Mechanisms of Isomerization and Cracking of Heptane on Pd/H-Beta Zeolite. *J. Catal.* **1995**, 155, 141.
- (4) Lugstein, A.; Jentys, A.; Vinek, H. N-Heptane cracking on H- and Ni-containing zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93 (9), 1837.
- (5) Haag, W. O.; Dessau, R. M. Duality of Mechanism for Acid-Catalyzed Paraffin Cracking. En, *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin*, Dechema, **1984**, 2, 305.
- (6) Abbot, J.; Wojciechowski, B. W. Catalytic Reactions of n-hexane on HY zeolite. *Can. J. Chem. Eng.* **1988**, 66, 825.
- (7) Wielers, A. F. H.; Vaarkamp, M.; Post, M. F. M. Relation between properties and performance of zeolites in paraffin cracking. *J. Catal.* **1991**, 127, 51.
- (8) Skotak M.; Omot D.; Karpiski Z. Catalytic conversion of C₆-alkanes over Pd/Al₂O₃ catalysts; The effect of support acidity. *Appl. Catal. A: General*, **2002**, 229, 103-115.
- (9) Krannila, H.; Haag, W. O.; Gates, B. C. Monomolecular and Bimolecular mechanisms of paraffin cracking: n-Butane Cracking Catalyzed by HZSM-5. *J. Catal.* **1992**, 135, 115.
- (10) Lombardo, E. A.; Hall, W. K. The mechanism of Isobutane cracking over amorphous and crystalline aluminosilicates. *J. Catal.* **1988**, 112, 565.

- (11) Weltkamp, J.; Ernst, S. Catalytic test reactions for probing the pore width of large and super-large pore molecular sieves. *Catalysis Today*, **1994**, 19, 107.
- (12) Denayer J. F.; Baron G. V.; Vanbutsele G.; Jacobs P. A.; Martens J. A. Evidence for Alkylcarbenium Ion Reaction Intermediates from Intrinsic Reaction Kinetics of C₆-C₉ n-Alkane Hydroisomerization and Hydrocracking on Pt/H-Y and Pt/USY Zeolites. *Journal of Catalysis*, **2000**, 190, 2, 469-473.
- (13) Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Heck, R. H. M-Forming Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 706.
- (14) Chica, A.; Corma, A. Hydroisomerization of Pentane, Hexane and Heptane for improving the octane Number of Gasoline. *J. Catal.* **1999**, 187, 167.
- (15) Martínez N. P.; Monque R.; Solari B.; Salazar, J. A. ISAL: Intevep-UOP New Technology to produce Low-Sulfur High Octane Reformulated Gasoline, 3er. foro de la Industria de Refinación, **1997**, IMP, México.
- (16) Krenzke, L. D.; Kennedy, J. E.; Baron K.; Skripek, M. Hydrotreating technology improvements for low-emissions fuels. 1996 NPRA Annual meeting, March 17-19, San Antonio, Texas, **1996**.
- (17) Weisz, P. B. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis. *Advances in Catalysis*, **1962**, 13, 137.
- (18) Degnan, T. F.; Kennedy, C. R. Impact of Catalyst Acid/Metal Balance in Hydroisomerization of Normal Paraffins. *AIChE J.* **1993**, Vol. 39, No. 4, 607.
- (19) Girgis, M. J.; Tsao, Y. P. Impact of catalyst metal-acid balance in n-hexadecane hydroisomerization and hydrocracking. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 386-396.
- (20) Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Dwyer, F. G. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. 2nd. Ed., Marcel Dekker, Inc., **1996**.
- (21) Karger J.; Ruthven D. M. Diffusion in zeolites and other microporous solids. John Wiley and Sons, **1992**.
- (22) Weisz P. B. Molecular shape selective catalysis. *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2091.
- (23) Coonradt, M. L.; Garwood, W. E. Mechanism of hydrocracking. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 38.
- (24) Bathia, S.; Beltramini J.; Do, D. D. Deactivation of zeolite catalysts. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1989-90**, 31(4), 431-480
- (25) Niu, F.; Hofmann, H. Activity and deactivation behavior of various zeolite catalysts. *Appl. Catal. A: General*, **1995**, 128, 107-118.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Introducción.....	9
1.2 Catalizador requerido por el proceso de hidroconversión selectiva.....	10
1.2.1 Componente ácido del catalizador.....	13
1.2.2 Componente metálico del catalizador.....	19
1.2.3 Matriz.....	19
1.3 Reacciones importantes en el proceso de hidroconversión selectiva.....	20
Referencias.....	26

1.1 Introducción

Los procesos de hidroconversión de hidrocarburos son de gran importancia industrial, ya que permiten aprovechar las fracciones del petróleo que anteriormente se utilizaban como combustibles de escaso valor y de esta forma resulta factible obtener productos con un mayor valor agregado. Un ejemplo claro lo tenemos en el proceso Shell de hidroconversión de residuos,¹ el cual trata fracciones pesadas de escaso valor, produciendo cortes ligeros, gasolina, diesel etc. que son productos de mayor importancia en la refinería.

Otro ejemplo de importancia industrial es el aprovechamiento de la gasolina catalítica (FCC), cuyo uso ha estado limitado por el alto contenido de azufre que contiene esta fracción. El problema radica en disminuir el contenido de azufre de la gasolina catalítica, para lo cual se propone aplicar una etapa catalítica de hidrodesulfuración convencional, sin embargo durante el proceso de hidrodesulfuración se promueve la saturación de una fracción de las olefinas presentes en este corte, disminuyendo su número de octano (RON). Por lo tanto, para obtener una gasolina catalítica con un RON alto y con un bajo contenido de azufre se propone aplicar una segunda etapa denominada hidroconversión selectiva, cuyo objetivo será recuperar el RON de la gasolina catalítica hidrotratada. El proceso dual que se propone, es conceptualmente similar al que se presenta en la Figura 1.1 para un proceso de hidrotratamiento-hidrodesintegración en serie².

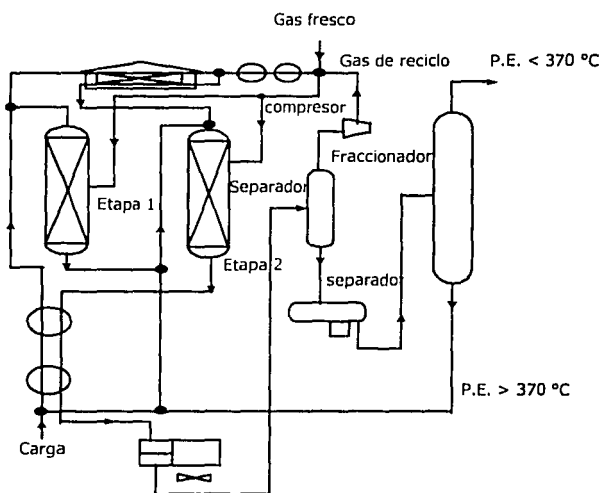


Figura 1.1 Esquema para el proceso dual de hidrotratamiento-hidrodesintegración en serie².

En la literatura se reportan algunos procesos con objetivos similares, sin embargo la información respecto a las características del catalizador para la etapa de hidroconversión selectiva es bastante limitada.³⁻⁵ En contraste, el proceso de hidrodesulfuración se ha estudiado extensivamente en la literatura y se ha comprobado que catalizadores sulfurados del tipo NiMo/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃ son capaces de remover porcentajes altos de azufre de diferentes fracciones del petróleo⁶. Por lo tanto, resulta claro que es el proceso de hidroconversión selectiva el que requiere de un estudio detallado, que permita analizar su comportamiento para entender y establecer sus bases científicas.

1.2 Catalizador requerido por el proceso de hidroconversión selectiva

El tipo de reacciones que se desea promover en el proceso de hidroconversión selectiva dependerá en gran medida de la composición de la carga. De acuerdo con los análisis de diversas muestras de gasolina catalítica hidrotratada, proveniente de la refinería de PEMEX de Salamanca (Guanajuato Gto.) los componentes principales de este corte son: parafinas (aproximadamente 50-70 % vol), aromáticos (20-30 % vol) y cicloparafinas (10-20 % vol). También se encuentran presentes cantidades menores de productos pesados, productos no identificados y de heteroátomos de azufre y nitrógeno. Por lo tanto, para incrementar el RON de una mezcla de parafinas, cicloparafinas y aromáticos, es deseable que se promuevan reacciones como la isomerización/desintegración de las n-parafinas, alquilación de los aromáticos e isomerización de las cicloparafinas, las cuales producirán hidrocarburos de mayor número de octano⁷ (Figura 1.2).

Para llevar a cabo las reacciones antes mencionadas, se requiere de un catalizador con funciones tanto ácida como metálica,^{9,10} selectivo hacia la transformación de moléculas de bajo RON (parafinas lineales y mono-ramificadas, cicloparafinas, aromáticos de bajo RON etc.). De otra forma, al permitir el acceso de moléculas de RON alto al interior de la zeolita, estas podrían reaccionar y ocasionar una pérdida en el número de octano de la carga. Las propiedades deseables de acidez y selectividad de forma las presentan zeolitas de poros medianos como la HZSM5¹¹. La selección del componente metálico involucra tanto metales nobles (Pt, Pd), como metales de transición (Mo, W o Ru); estos últimos se utilizan sobre todo en ambientes contaminados con azufre¹². Además, una formulación exclusiva de metal/zeolita resultaría poco práctica para una aplicación industrial, ya que las zeolitas son polvos muy finos que difícilmente pueden utilizarse de esta forma en el reactor. Por lo tanto, se requiere también un soporte, que proporcione alta resistencia mecánica y que sirva de medio de dilución para la zeolita. A este soporte generalmente se le conoce como matriz, y algunos candidatos potenciales son la alúmina y la sílice-alúmina¹³.

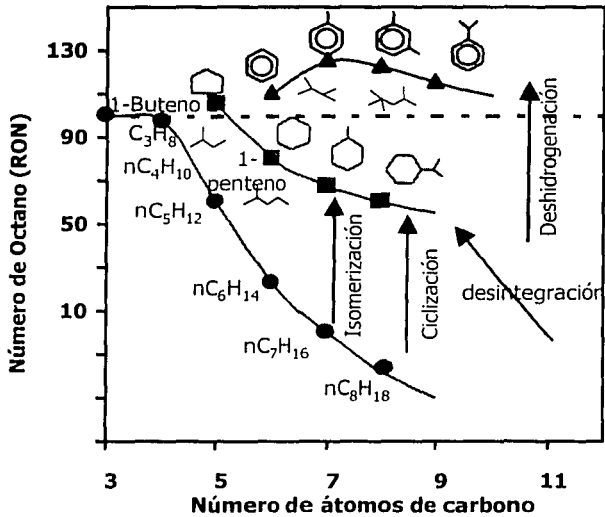
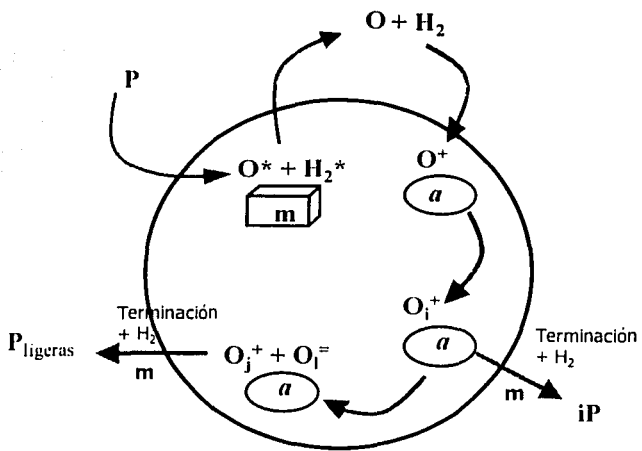


Figura 1.2 Número de octano para diferentes grupos de hidrocarburos. Figura modificada, tomada de Le Page et al.⁸

En resumen, el proceso de hidroconversión selectiva requiere de catalizadores bifuncionales, con un componente metálico que proporcione la función de hidrogenación/deshidrogenación y un componente ácido que permita efectuar la desintegración y arreglos moleculares de hidrocarburos. Adicionalmente se requiere el efecto estabilizador de una matriz para obtener un catalizador con resistencia mecánica adecuada, que al mismo tiempo presente la función de vehículo para la dilución de la zeolita. Mas adelante se discutirán con mayor detalle aspectos relevantes de cada uno de estos componentes.

La teoría general del modo de operación de los catalizadores polifuncionales fue propuesta por Weisz en 1962⁹, en donde se analizan los requerimientos del balance entre la actividad ácida y metálica de los catalizadores bifuncionales, para lograr un funcionamiento adecuado del catalizador. El mecanismo de operación de un catalizador bifuncional fue explicado claramente por Coonradt y Garwood en 1964¹⁰. Este mecanismo propone una fase metálica, en donde se hidrogena y deshidrogena rápidamente la molécula del hidrocarburo, mientras que los arreglos y escisión de enlaces carbono-carbono del ión carbenio intermediario, ocurren preferentemente sobre los sitios ácidos (Figura 1.3).



- | | | |
|---|--|---|
| P: parafina | O*: olefina adsorbida | H₂*: H ₂ adsorbido |
| P_{ligeras}: parafinas ligeras | O₁⁺: ion alquil-carbenio | m: sitio metálico |
| iP: isoparafina | O_j⁺ + O₁⁻: ion carbenio y olefina pequeña, j, l < i | a: sitio ácido |

Figura 1.3. Descripción simplificada del mecanismo bifuncional de conversión de parafinas.

En presencia de una zeolita de poros medianos como la HZSM5, la selectividad del proceso de conversión de hidrocarburos puede verse sustancialmente modificada, debido tanto a procesos de transporte como a restricciones estéricas en el interior de los poros de la zeolita.^{11,14,15} Estos efectos también pueden ser de importancia en la hidroconversión de la carga real, ya que al actuar como una malla molecular, la zeolita permitirá el acceso exclusivo de moléculas poco voluminosas y por lo tanto de bajo número de octano¹⁶.

1.2.1 Componente ácido del catalizador

Dentro del grupo de reacciones importantes para el proceso de hidroconversión selectiva, se encuentra la isomerización y desintegración de parafinas, olefinas y cicloparafinas, y la alquilación tanto alifática como aromática.^{7,17} Las reacciones de isomerización de olefinas generalmente requieren de una fuerza ácida relativamente débil, mientras que las reacciones de isomerización de parafinas ligeras y reacciones de transferencia de hidruro se llevan a cabo sobre sitios con una fuerza ácida Intermedia. Por otro lado, las reacciones de desintegración y de alquilación requieren sitios ácidos fuertes (Figura 1.4).

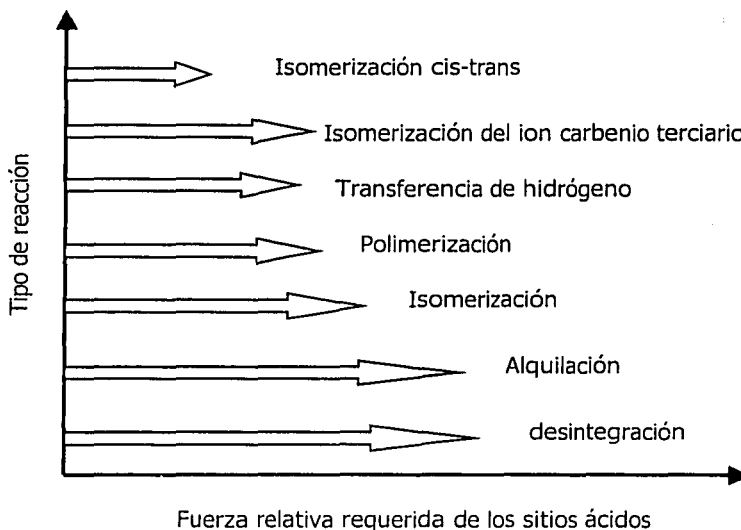


Figura 1.4 Requerimientos de acidez para efectuar diferentes tipos de reacciones.¹⁷

Tomando en cuenta estos requerimientos de acidez, se seleccionó a la zeolita HZSM5 como componente ácido del catalizador bifuncional para el proceso de hidroconversión selectiva. Adicionalmente, sus propiedades de selectividad de forma, estabilidad térmica y resistencia al envenenamiento son adecuadas para este proceso⁵.

La zeolita ZSM5 es un sólido cristalino constituido por Al, Si y O², con un alto contenido de silicio. La estructura de este material es un arreglo tridimensional de tetraedros de SiO₄, y AlO₄¹⁸. Estas unidades forman cadenas de tetraedros y constituyen anillos pentagonales que a su vez se enlazan como se muestra en la Figura (1.5a) dando origen a estructuras tridimensionales como se muestra en la Figura 1.5b¹⁹. En estas estructuras cada intersección representa a un átomo de silicio o aluminio y cada línea a un átomo de oxígeno. En la estructura tridimensional (Figura 1.5b) se pueden apreciar los anillos formados por cinco tetraedros, de donde se deriva el término "pentasil". La zeolita ZSM-5 posee dos tipos de canales estructurales^b formados por 10 anillos; un tipo de canal estructural en "zig-zag", con cavidades casi circulares y el otro canal con forma elíptica. Las dimensiones de los canales rectos son de 0.53 x 0.56 nm (Figura 1.5d), mientras que los canales en "zig-zag" (Figura 1.5c) tienen dimensiones de 0.51 x 0.55 nm¹⁹. La intersección de los canales forma una cavidad que tiene un diámetro de aproximadamente 9 Å, y es quizá el lugar donde se encuentran los sitios ácidos así como la actividad catalítica.

Como resultado de su estructura cristalina y del arreglo ordenado de sus canales, las zeolitas presentan propiedades o efectos de *selectividad de forma*.^{11,14} Esta propiedad se hace evidente cuando el tamaño de las moléculas o intermediarios involucrados en la reacción presentan dimensiones comparables con las cavidades de la zeolita. Una posibilidad es que los reactivos tengan restricciones estéricas que limiten su acceso al interior de los poros del catalizador (*selectividad de forma hacia reactivos*), o bien que los productos formados al interior de la zeolita se difundan lentamente hacia el exterior de los poros del catalizador (*selectividad de forma hacia productos*). Cuando los intermediarios de reacción son demasiado voluminosos y no pueden formarse en el interior de los poros se presenta la *selectividad del estado de transición*. Es evidente a partir de la discusión anterior, que además del proceso químico de la reacción, dentro de los poros de la zeolita se desarrollan procesos de transporte que contribuyen de forma importante a modificar los esquemas tradicionales de reacción.²⁰

Los procesos de transporte en las cavidades de la zeolita son muy diferentes a la difusión molecular ordinaria que se presenta en poros grandes y, a pesar de las recientes investigaciones, son todavía poco entendidos^{15,21}. En poros grandes predominan las interacciones entre las moléculas, y el transporte molecular es descrito por la ley de Fick. Cuando los poros son más pequeños, las interacciones con las paredes predominan, así que el transporte se desarrolla por difusión tipo Knudsen. Cuando el diámetro de poro y el diámetro de la molécula que se difunde son similares, el coeficiente de difusión efectivo depende fuertemente del diámetro de poro y el transporte se desarrolla entonces por un tipo de difusión llamada configuracional.^{15,21,22}

^a Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.

^b A lo largo de la tesis se utilizará indistintamente los términos poros y canales para referirse a las cavidades de las zeolitas.

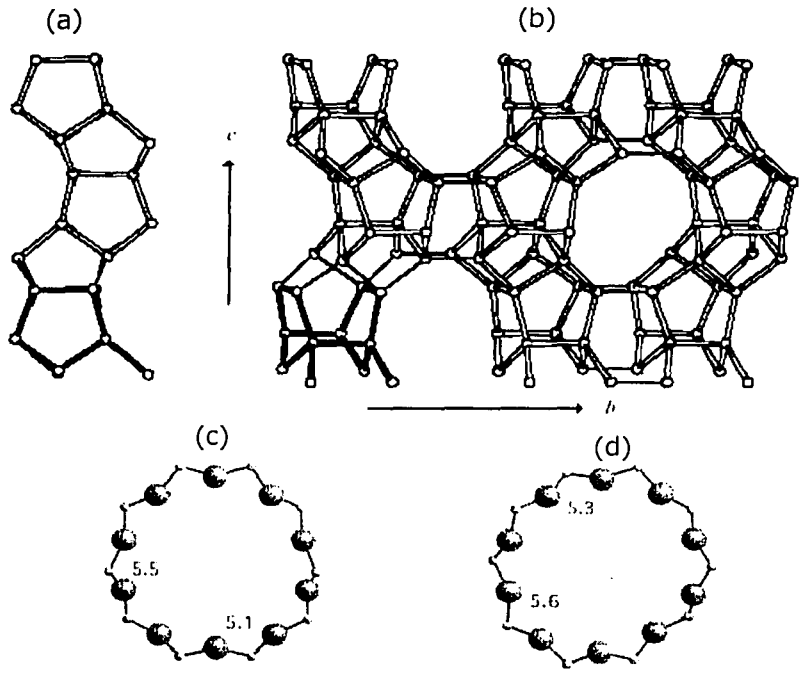


Figura 1.5 Estructura y sistema de canales de la zeolita ZSM5¹⁹

En su forma protonada la zeolita HZSM5 posee una acidez del tipo Brønsted, con grupos OH localizados en sus canales estructurales²³. La presencia de este tipo de sitios ácidos explica la alta capacidad de la zeolita para desintegrar a las moléculas de hidrocarburo. El número, la fuerza y la distribución de los sitios ácidos en la zeolita determinan sus propiedades catalíticas y, en general, se ha encontrado una relación directa entre el número de sitios ácidos fuertes y la actividad catalítica para la desintegración de parafinas.^{23,24}

La acidez de Brønsted correspondiente a las zeolitas y a la sílice-alúmina está relacionada con un desbalance de la carga catiónica, originada por la sustitución de un átomo de aluminio por uno de silicio en la estructura de la sílice. Esto genera un desbalance de cargas en la red, el cual es balanceado por protones que se encuentran débilmente ligados a los átomos de oxígeno y que sirven de unión (puente) entre los átomos de aluminio y silicio (Figura 1.6).

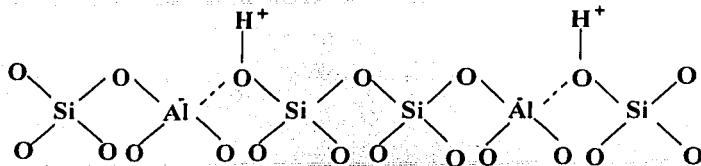


Figura 1.6 Estructura superficial de la zeolita HZSM5.²⁴

Los espectros de infrarrojo de diversas zeolitas tales como la A, X y Y han mostrado evidencia de la presencia de grupos -OH en varias posiciones. Estos grupos generalmente se asocian con tetraedros de SiO₄. Las interacciones de los grupos -OH con bases como la piridina, determinadas por espectroscopia de infrarrojo han demostrado que los grupos -OH localizados cerca de los grupos tetraédricos AlO₄ son sitios ácidos de Brönsted²⁴.

Las características ácidas de las zeolitas se han estudiado utilizando diversas técnicas analíticas, encontrándose entre las más frecuentes la espectroscopia de infrarrojo. En un estudio reciente²⁵ se comparan los espectros de infrarrojo para diferentes muestras formadas por sílice y/o alúmina, en la región del espectro de infrarrojo correspondiente a los grupos OH (3200-4000 cm⁻¹). Como se muestra en la Figura 1.7 el espectro de sílice pura presenta una banda centrada en 3745 cm⁻¹, la cual corresponde a la absorción debida a un modo de vibración de elongación O-H en un grupo terminal Si-OH (Figura 1.8a). En esta señal también existe una contribución adicional debida a las vibraciones de grupos silanol OH geminales (Figura 1.8b).

Los espectros correspondientes a las muestras de sílice-alúmina (Figura 1.7) son similares a los de sílice pura. La banda centrada en 3745 cm⁻¹ se asignó al mismo tipo de especies presentes en sílice pura, sin embargo en la literatura también se propone la presencia de grupos hidroxilo, formando un puente entre los átomos de Al y Si, los cuales son responsables de la acidez de Brönsted en este catalizador. El espectro correspondiente a la alúmina es más complejo y está dominado por el espectro de los grupos OH de la alúmina, con bandas cercanas a 3790 (hombro), 3770, 3730, y 3680 cm⁻¹, con un hombro adicional cercano a 3738 cm⁻¹.

UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

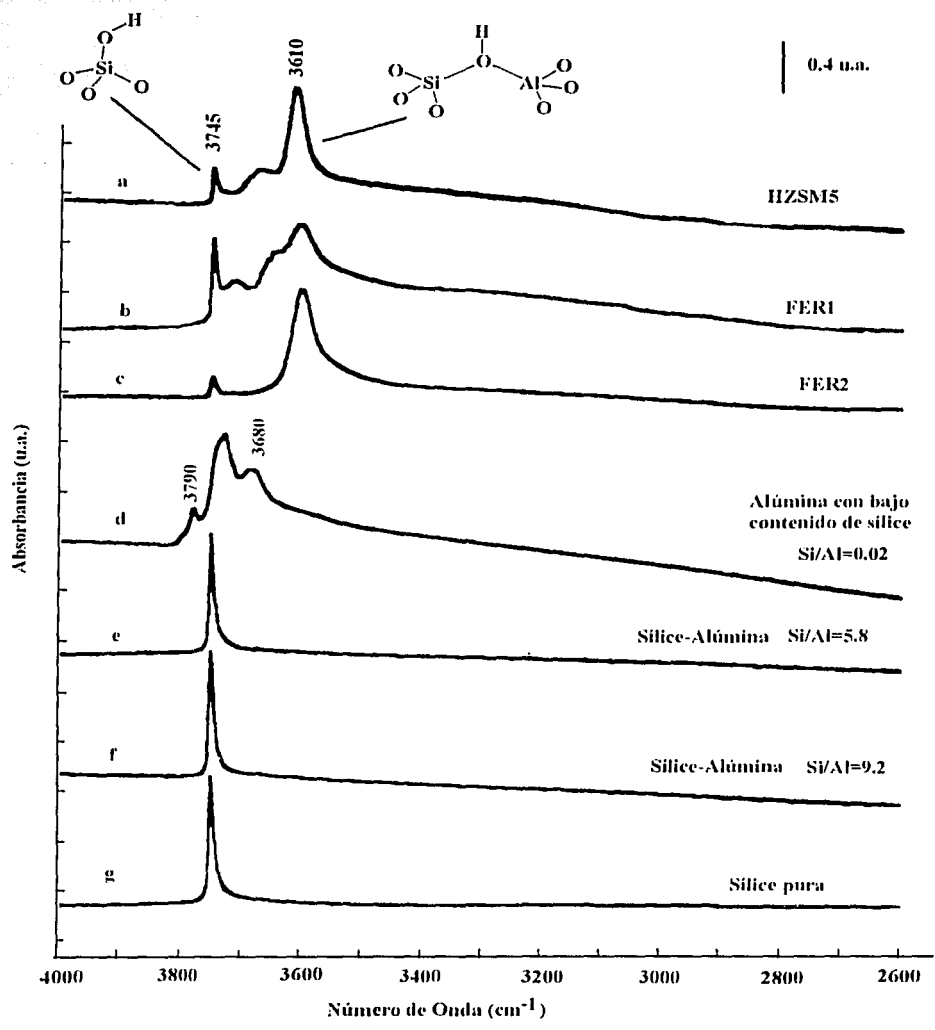


Figura 1.7 Espectros FT-IR para diversos silico-aluminatos en la región 2600-4000 (cm⁻¹)²⁵

La estructura protónica de la zeolita HZSM5 presenta dos grupos hidroxilo estructurales que muestran frecuencias de vibración IR en los intervalos 3720-3750 y 3600-3620 cm^{-1} (Figura 1.7). Estas bandas generalmente son asignadas a grupos silanol y a grupos hidroxilo "puenteados" Si(OH)Al respectivamente. Adicionalmente se ha observado una banda débil en 3670 cm^{-1} , tentativamente asignada a grupos OH asociados a especies de aluminio localizados fuera de la red de la zeolita. Los grupos silanol generalmente se localizan en la superficie externa, sin embargo, no se puede descartar la presencia de grupos silanol en sitios defectuosos localizados en las cavidades internas, los cuales pueden ser originados por la extracción de aluminio de la estructura interna de la zeolita. Los grupos hidroxilo "puenteados" son responsables de las propiedades ácidas de las zeolitas (sitios de Brønsted) y se localizan preferentemente en sus cavidades internas, muy probablemente en las intersecciones de los canales²⁶. Olson et al.²³ encontraron una relación directa entre la rapidez de desintegración de moléculas modelo y el número de sitios de Brønsted de la zeolita HZSM5,¹⁵ indicando que estos sitios ácidos son responsables de la actividad ácida de este material.

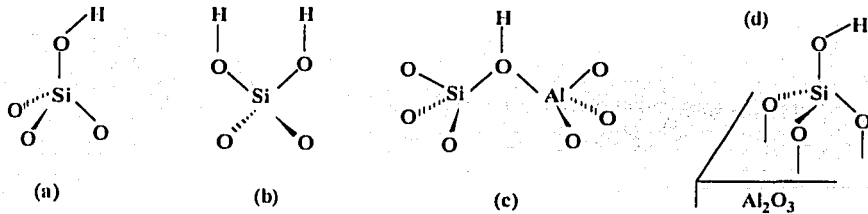


Figura 1.8 Estructuras propuestas para diferentes tipos de grupos hidroxilo²⁵.

Un aspecto interesante que se desprende de los estudios de infrarrojo se refiere a las diferencias en acidez que muestran las zeolitas, en comparación a los catalizadores de sílice-alúmina. Generalmente se piensa que los sitios ácidos de Brønsted de la sílice-alúmina amorfa son similares a los que se encuentran presentes en las cavidades de las zeolitas. Sin embargo, a partir de los resultados de la Figura 1.7 se puede concluir, basados en las diferentes frecuencias de vibración de los grupos O-H, que estos sitios son del tipo Si(OH)Al en las cavidades de la zeolita, mientras que en la sílice-alúmina amorfa estos son grupos terminales. La acidez de Brønsted en la sílice-alúmina debe justificarse entonces por un esquema diferente al de las zeolitas. Se sugiere en este caso que la inserción de aluminio en la estructura de la sílice origina la formación de un defecto de carga, sin embargo el grupo Si-OH-Al se abre, debido a la flexibilidad de la estructura superficial externa amorfa, dando como

resultado un silanol terminal y un sitio ácido de Lewis. En contraste, la rigidez de las estructuras zeolíticas obliga a los grupos OH a permanecer formando un puente entre los átomos de Si y Al, incrementando su energía de disociación y como consecuencia su acidez.²⁵

1.2.2 Componente metálico del catalizador

El componente metálico de los catalizadores de hidroconversión provee al catalizador con la función hidrogenante/deshidrogenante. Esta doble función de hidrogenación/deshidrogenación afecta la selectividad del catalizador, no sólo al producir compuestos hidrogenados, sino también al llevar a cabo reacciones de hidrogenólisis. Esto produce pequeñas cantidades de hidrocarburos C_1 y C_2 en los productos de reacción.

La actividad hidrogenante del catalizador está determinada por varios factores como el tipo de metal, la distancia entre sitios metálicos y ácidos, la cantidad de metal utilizado en la preparación, la localización e interacción del metal con el soporte y grado de dispersión del metal en el catalizador.^{12,27,28} El orden de actividad hidrogenante de los metales se ve disminuida de la siguiente forma:

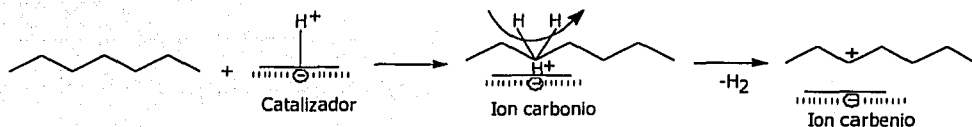
Metales nobles>metal de transición sulfurado>metal noble sulfurado

Los metales nobles como el Pt y el Pd, son poco resistentes a las cargas contaminadas con azufre, sin embargo existen algunos reportes que indican que la incorporación de estos metales por intercambio iónico le proporciona mayor resistencia al catalizador contra estos venenos.^{29,30} Entre el grupo de metales que se utilizan frecuentemente 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 escala industrial.^{6,31,32} Otros metales que cumplen con la función hidrogenante se han evaluado para diversos procesos, entre los que se encuentran el hidrotratamiento, hidrodeshidrogenación, y reformación³³. En menor proporción se han utilizado otros metales como el Cromo, Iridio, Vanadio, hierro, Rodio, Niobio y Rutenio.^{29,34,35}

1.2.3 Matriz

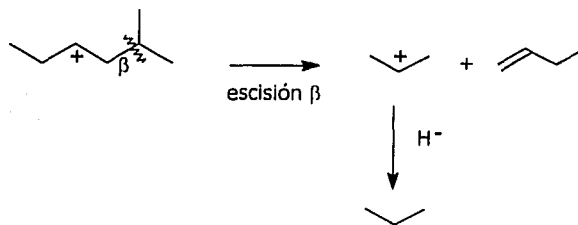
Un gran número de los catalizadores zeolíticos comerciales consisten de cristales de zeolita distribuidos en un soporte de gran superficie, denominado matriz. Esta matriz está formada principalmente de un óxido o de una mezcla de ellos, como lo son la alúmina, sílico-aluminatos,

También existe evidencia de que los intermediarios activos de las reacciones de parafinas catalizadas por ácidos, son iones carbonio adsorbidos, los cuales resultan de la protonación directa de las parafinas.^{47,48} Posteriormente estas especies, mediante un mecanismo denominado protólisis, liberan una molécula de hidrógeno produciendo al mismo tiempo los iones carbenio adsorbidos (esquema 1.2).



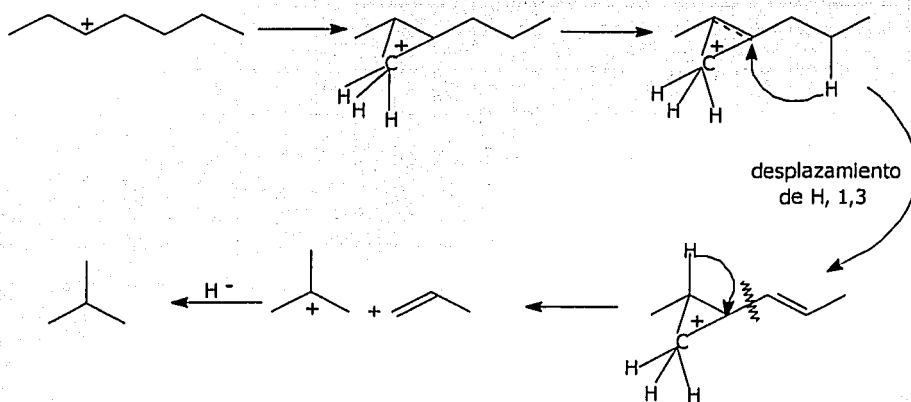
Esquema 1.2 Mecanismo de iniciación vía protólisis del n-heptano

Las reacciones subsecuentes de los iones carbenio explican satisfactoriamente la composición de los productos finales y el patrón de selectividad de diferentes tipos de reacciones. Por ejemplo, en el mecanismo clásico de desintegración de n-parafinas, el ion carbenio formado en la etapa de iniciación isomeriza para producir un ion carbenio sec-heptilo, el cual posteriormente sufre una escisión en la posición β . El resultado de esta escisión es la formación de un ion carbenio pequeño y de una olefina, el primero de los cuales puede captar un ion hidruro y aparecer en la fase gaseosa como una parafina pequeña (Esquema 1.3).



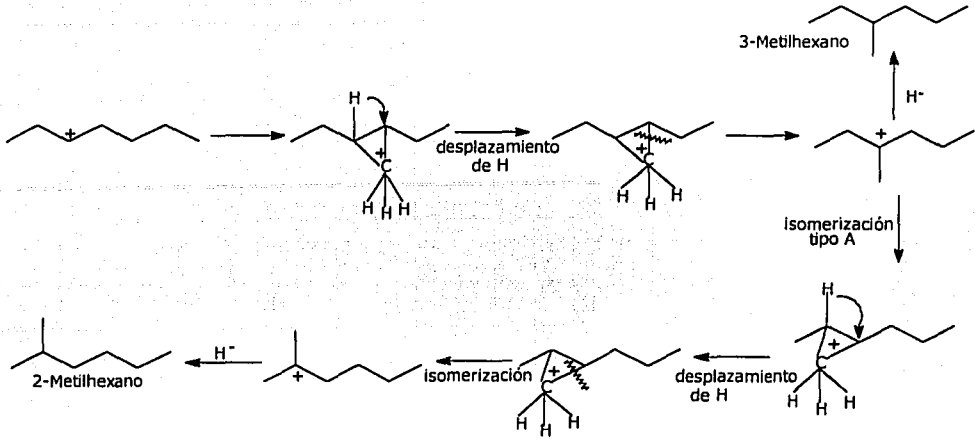
Esquema 1.3 Mecanismo de escisión β tipo C para el 2-Metilhexano

Sie⁴⁹ propuso un mecanismo de desintegración alternativo, similar a la isomerización vía un intermediario ciclopropano protonado (esquema 1.4). En este mecanismo la desintegración se realiza en una de las cadenas laterales del ciclopropano, dando como resultado un ion carbenio ramificado y una olefina lineal.



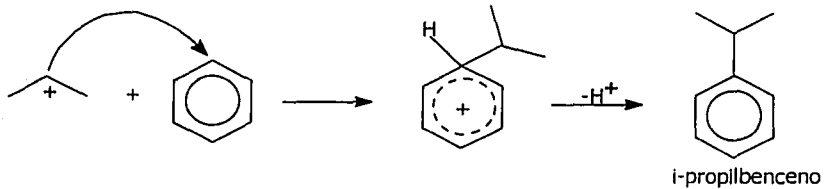
Esquema 1.4 Mecanismo de desintegración propuesto por Sie⁴⁹

La esencia del mecanismo de isomerización de parafinas lineales se fundamenta en la formación de un intermediario del tipo ciclopropano protonado (Esquema 1.5). Una vez formado el ión carbenio secundario, se puede cerrar un ciclo de tres átomos de carbono, con una carga positiva deslocalizada dentro de la estructura del ciclopropano, seguida de desplazamientos 1,2 de hidrógeno. Finalmente se produce la escisión en una de las cadenas laterales del ciclopropano, dando como resultado un ión carbenio (preferentemente terciario) con una estructura ramificada, que por transferencia de hidruro producirá la isoparafina correspondiente. Por ejemplo, si la carga positiva se encuentra en la posición 2 o 3, la isomerización tipo B del ion carbenio C₇⁺, dará lugar al 2-Metilhexano o al 3-Metilhexano, respectivamente. También es posible que por medio de una isomerización tipo A se genere el 2-Metilhexano a partir del 3-Metilhexano, como se muestra a continuación⁵⁰.



Esquema 1.5 Isomerización de n-heptano mediante la formación de un intermediario del tipo ciclopropano protonado (CPP).

Otro grupo importante de reacciones catalizadas por sitios ácidos es la alquilación de aromáticos. El mecanismo de esta reacción entre un ión carbenio adsorbido y el aromático de la fase gas, da como intermediario un ion carbenio aromático, con la carga positiva deslocalizada en el anillo aromático. Posteriormente la desorción de este ion regenera el sitio ácido y produce el aromático alquilado correspondiente. Por ejemplo la reacción de alquilación entre un ion carbenio isopropilo con benceno, nos lleva a la formación de isopropilbenceno, como se muestra en el esquema 1.6³⁸.



Esquema 1.6 Mecanismo de reacción para la alquilación de benceno con propileno.

En la literatura se pueden consultar textos importantes que tratan de una forma detallada los mecanismos de reacción de diferentes moléculas de hidrocarburo sobre catalizadores tanto ácidos como bifuncionales.^{17,37,38,40,46} También existe un gran número de estudios referentes al comportamiento cinético y mecanismos de reacción para moléculas de hidrocarburo individuales. Entre las parafinas más estudiadas en el intervalo de punto de ebullición de la gasolina, se encuentran el n-butano^{51,52}, isobutano⁵³, Hexano⁵⁴⁻⁵⁷ y n-heptano⁵⁸⁻⁶². Otros estudios se han llevado a cabo con parafinas de peso molecular más alto, como por ejemplo el n-decano^{63,64} y el n-hexadecano⁶⁵. Otras moléculas modelo también utilizadas con frecuencia han sido las cicloparafinas⁶⁶⁻⁶⁸ y los aromáticos⁶⁹⁻⁷¹.

Este tipo de estudios han permitido realizar un análisis de las reacciones que se desarrollan con cada molécula modelo en particular, sin embargo, las interacciones presentes en mezclas reales entre diferentes tipos de moléculas, no es posible determinarlas utilizando un solo componente modelo. En el otro extremo, el desarrollo de los esquemas de reacción utilizando cargas reales es muy complejo,^{72,73} ya que además de contener compuestos como parafinas, cicloparafinas y mono-aromáticos, también se encuentran presentes compuestos como poli-aromáticos, olefinas y en algunos casos compuestos sulfurados y nitrogenados, lo que complica en extremo el análisis de las reacciones. Una opción viable para simular cargas reales es utilizar mezclas de compuestos modelo. Los estudios utilizando mezclas modelo de hidrocarburo han sido tradicionalmente limitados,^{74,75} sin embargo el reciente desarrollo de las técnicas analíticas presenta perspectivas favorables para su uso más frecuente. El empleo de mezclas modelo permite visualizar el comportamiento catalítico de las reacciones más importantes y algunas interacciones de importancia entre diferentes especies participantes en el sistema de reacciones.

La predicción del comportamiento catalítico de las reacciones esperadas en el proceso de hidroconversión, es difícil, ya que tanto la actividad intrínseca del catalizador como sus propiedades de selectividad de forma influirán directamente en el desarrollo de las reacciones. Para este proceso en particular, el balance ácido/metal del catalizador tendrá una influencia importante sobre el esquema de reacción afectando la actividad y selectividad del proceso. Como ejemplo tomemos el comportamiento cinético de las reacciones principales en un proceso de reformación catalítica. En la Figura 1.9 se presenta la rapidez de reacción específica con la cual se llevan a cabo algunas reacciones de reformado catalítico, en función del inverso de la temperatura. Se aprecia que las reacciones de desintegración presentan una energía de activación mayor con respecto a las reacciones de isomerización, mientras que las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación que se desarrollan sobre el metal son reacciones rápidas⁸.

En lo que respecta al comportamiento termodinámico de las reacciones, se ha podido establecer que las reacciones de isomerización de parafinas son reversibles y ligeramente exotérmicas, favoreciéndose a temperaturas relativamente bajas. Las reacciones de hidrogenación catalizadas por el metal, son reversibles y exotérmicas, mientras que las reacciones de desintegración, al ser endotérmicas e irreversibles, se favorecen a temperaturas altas. Otro tipo de reacciones que también se ven favorecidas a temperatura baja son las reacciones de alquilación de aromáticos, ya que tienen un carácter ligeramente exotérmico.

Con base en la discusión presentada a lo largo de este capítulo es posible reconocer algunos de los principales factores que influyen en el comportamiento catalítico del proceso de hidroconversión selectiva. Tanto la composición del catalizador bifuncional como sus propiedades fisicoquímicas determinaran su balance ácido/metal y por lo tanto su actividad y selectividad en el proceso. La actividad y selectividad del proceso también se verán afectadas por las propiedades de selectividad de forma que impone la zeolita HZSM5 como característica intrínseca de este tipo de catalizadores.

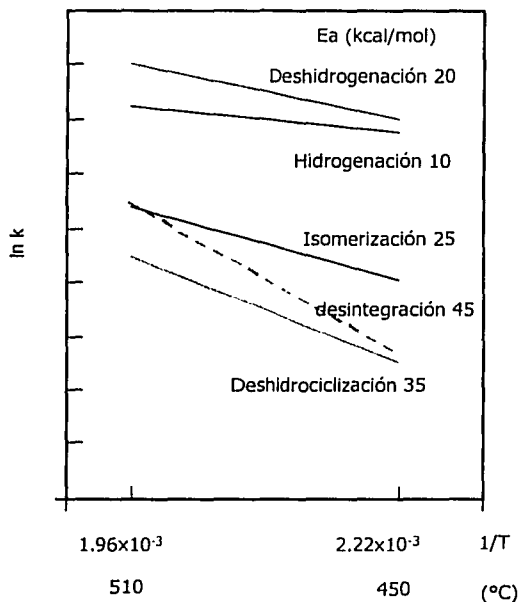


Figura 1.9. Efecto de la temperatura sobre la cinética de las diferentes reacciones de reformación catalítica.⁸

Referencias

- (1) Scheffer B.; Van Koten M. A.; Röbbschläger K. W.; De Broks F. C. The Shell Residue Hydroconversion process: development and achievements, *Catal. Today*, **1998**, 43, 217-224.
- (2) Maxwell I. E.; Minderhoud, J. K.; Stork W. H. J.; van Veen, J. A. R. Hydrocracking and Catalytic Dewaxing, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp Eds.) **1997**, 4, 2017-2038.
- (3) Martínez N. P.; Monque R.; Solari B.; Salazar J. A. ISAL: Intevp-UOP New Technology to produce Low Sulfur High Octane Reformulated Gasoline, 3er. Foro de Avances de la Industria de Refinación, 25-26 Sept., **1997**, IMP, México.
- (4) Krenzke, L. D.; Kennedy, J. E.; Baron K.; Skripek, M. Hydrotreating technology improvements for low-emissions fuels. 1996 NPRA Annual meeting, March 17-19, San Antonio, Texas, **1996**.
- (5) US patent 5326462, **1992**.
- (6) Topsøe H.; Clausen B. S.; Massoth F. E. *Hydrotreating Catalysis*, Springer Verlag, **1996**.
- (7) Scherzer J. Octane-enhancing, zeolitic FCC Catalysts: Scientific and technical Aspects. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1989**, 31(3), 215-354.
- (8) Le Page J. F. et al. *Applied Heterogeneous Catalysis, design, manufacture, use of solid catalysts*. Editions Technip, Paris Francia, **1987**.
- (9) Weisz, P. B. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis. *Advances in Catalysis*, **1962**, 13, 137.
- (10) Coonradt M. L.; Garwood, W. E. Mechanism of hydrocracking. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 38.
- (11) Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Dwyer, F. G. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., **1996**.
- (12) Scherzer, J.; Gruia, A. J. *Hydrocracking Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., **1996**.
- (13) Fluid Catalytic Cracking, Science & Technology, (Magee J. S., Mitchell M. Editors) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 76, Elsevier Science Publishers B.V. New York, U.S., **1993**.
- (14) Csicsery S. M. *Shape-selective Catalysis*, en "Zeolite Chemistry and Catalysis", (J.A. Rabo editor) ACS Monograph No. 171, ACS, Washington D.C., **1976**, p. 680.
- (15) Karger J.; Ruthven D. M. Diffusion in zeolites and other microporous solids. John Wiley and Sons, **1992**.
- (16) Chen N. Y.; Maziuk, J.; Schwartz A. B.; Weisz P. B. *Oil and Gas J.* **1968**, 66 (47), 147.
- (17) Wojciechowski, B. W.; Corma, A. *Catalytic Cracking Catalysts, Chemistry and Kinetics*, Marcel Dekker, New York., **1986**.
- (18) Olson D. H.; Kokotailo G. T.; Lawton S. L.; Meier W. M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2238-2243.
- (19) Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. Atlas of zeolite structure types, 4th revised edition, Elsevier, **1996**.
- (20) Haag W. O.; Lago R. M.; Weisz P. B. Transport and reactivity of hydrocarbon molecules in shape selective zeolite. *Faraday Discussion Chem. Soc.* **1982**, 317.
- (21) Chen N. Y.; Degnan T. F.; Smith C. M. *Molecular transport and reaction in zeolites*, VCH Publishers Inc. **1994**.
- (22) Post M. F. M. *Diffusion in zeolites molecular sieves*, en: Introduction to zeolite science and practice, (Van Bekkum H. et al. eds.) *Stud, Surf. Sci. Catal.* Vol. 58, **1991**.

- (23) Olson, D. H.; Haag, W. O.; Lago, R. M. Chemical and Physical properties of the ZSM-5 substitutional series. *J. Catal.* **1980**, *61*, 390.
- (24) Gates B. *Catalytic Chemistry*, Wiley, **1992**.
- (25) Trombetta, M.; Busca, G.; Rossini, S.; Piccoli, V.; Cornaro, U.; Guercio, A.; Catani, R.; Willey, R.J. FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis. III. Surface Acidity and Activity of Amorphous and Crystalline Catalysts Belonging to the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. *J. Catal.* **1998**, *179*, 581.
- (26) Zecchina, A.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Scarano, D.; Petrini, G.; Leofanti, G.; Padovan, M.; Otero-Arean, C. Low-temperature Fourier transform Infrared investigation of the interaction of CO with nanosized ZSM5 and silicalite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2959.
- (27) Romero, M. D.; de Lucas, A.; Calles, J. A.; Rodríguez, A. *Appl. Catal. A: General*, **1996**, 146425-441.
- (28) Lugstein, A.; Jentys, A.; Vinek, H. N-Heptane cracking on H- and Ni-containing zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93* (9), 1837.
- (29) Minachev, Kh. M.; Isakov, Y. I. *Catalytic Properties of Metal-Containing Zeolites*, en "Zeolite Chemistry and Catalysis", Cap. 10, ACS Monograph, 171, A.C.S., **1976**.
- (30) Sachtler, W. M. H.; Zhang, Z. Zeolite-Supported Transition Metal Catalysis. *Advances in Catalysis*, **1993**, vol. 39.
- (31) Jun-Zhong; Zhang-Long M. A.; Howe, R. F. Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene, *Catal. Today*, **1998**, *44*, 293.
- (32) Wang, D.; Lunsford, J. H.; Rosynek, M. P. Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene, *J. Catal.*, **1997**, *169*, 347.
- (33) Gates, B. C.; Katzer, J. R.; Schuit, G. C. A. *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, Chemical engineering Series, New York, **1979**.
- (34) Welters, W. J. J.; van der Waerden, O. H.; de Beer, V.H.J.; van Santen R.A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, *34*, 1166-1171.
- (35) Lopez Agüdo, A.; Asensio, A.; Corma, A. Cracking of n-heptane on CrHNaY Catalyst. The Network of the reaction. *J. Catal.*, **1981**, *69*, 274.
- (36) Vogel, P. *Carbocation chemistry*, en: Studies in Organic Chemistry, vol. 21, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- (37) Olah, A.; Molnar, A. *Hydrocarbon Chemistry*, J. Wiley and Sons. Inc., **1995**.
- (38) Pines, H. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, New York, **1981**.
- (39) Jacobs, P. A.; Martens, J. A. en *Introduction to zeolite science and practice*, Stud. Surf. Sci. Catal. V. 58, Elsevier, **1991**.
- (40) Brouwer, D.M., en *Chemistry and Chemical Processes*, (R. Prins and G.C.A. Schuit Eds.) Sythoff and Noordhoff, **1980**.
- (41) Bates, S. P.; Van Santen, R. A. The molecular basis of zeolite catalysis: A review of theoretical simulations. *Adv. in Catal.* **1998**, *42*, 1.
- (42) Kazansky, V. B.; Frash, M. V.; van Santen, R. A. Quantum Chemical study of the nonclassical carbonium ion-like transition states in isobutane cracking on zeolites, en "11th Congr. On Catal., 40th Anniversary", (Hightower J.W., Delgass W.N., Iglesia E. and Bell A.T. Eds.), p. 1233. Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- (43) Kazansky, V. B. Adsorbed Carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformation of hydrocarbons. *Catalysis Today*, **1999**, *51*, 419.

- (44) Haw, J. F.; Xu, T. NMR Studies of solid Acidity. *Adv. in Catal.* **1998**, 42, 115.
- (45) Cumming, K. A.; Wojciechowski, B. W. Hydrogen Transfer, Coke formation and Catalyst Decay and their Role in the Chain Mechanism of Catalytic Cracking. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **1996**, 38(1), 101.
- (46) Martens J. A.; Jacobs P. A. *Conceptual Background for the conversion of hydrocarbons on heterogeneous acid catalysts*, en *Theoretical aspects of heterogeneous catalysis*" (J.B. Moffat, Ed.) Van Nostrand Reinhold, New York, **1990**, 52-109.
- (47) Haag, W. O.; Dessau, R. M. Duality of Mechanism for Acid-Catalyzed Paraffin Cracking. en *Proceedings of the Eighth International Congress on Catalysis, Berlin*, Dechema Frankfurtam-Main, **1984**, 2, 305.
- (48) Kotrel, S.; Knözinger, H.; Gates, B. C. The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 36-36, 11-22.
- (49) Sie, T.S. Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 1. Discussion of Existing Mechanisms and Proposal of a New Mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1881.
- (50) Weitkamp J. Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeolite Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1982**, 21, 550-558.
- (51) Krannila, H.; Haag, W. O.; Gates, B. C. Monomolecular and Bimolecular mechanisms of paraffin cracking: n-Butane Cracking Catalyzed by HZSM-5. *J. Catal.* **1992**, 135, 115.
- (52) Trung Trang, M.; Gnep, N. S.; Szabo, G.; Guisnet, M. Isomerization of n-butane over H-mordenites under nitrogen and hydrogen: Influence of the acid site density. *J. Catal.* **1998**, 174, 185.
- (53) Lombardo, E. A.; Hall, W. K. The mechanism of Isobutane cracking over amorphous and crystalline aluminosilicates. *J. Catal.* **1988**, 112, 565.
- (54) Abbot, J.; Wojciechowski, B. W. Catalytic Reactions of n-hexane on HY zeolite. *Can. J. Chem. Eng.*, **1988**, 66, 825.
- (55) Wielers, A. F. H.; Vaarkamp, M.; Post, M. F. M. Relation between properties and performance of zeolites in paraffin cracking. *J. Catal.* **1991**, 127, 51.
- (56) Skotak M.; Omot D.; Karpiski Z. Catalytic conversion of C₆-alkanes over Pd/Al₂O₃ catalysts; The effect of support acidity. *Appl. Catal. A: General*, **2002**, 229, 103-115.
- (57) Babitz, S. M.; Williams, B. A.; Miller, J. T.; Snurr, R. Q.; Haag, W. O.; Kung, H. H. Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MOR and ZSM5 zeolites. *Appl. Catal.* **1999**, 179, 71.
- (58) Corma, A.; Fornes, V. A new approach to the cracking of alkanes as a test reaction for solid acid catalysts. In *Catalysis by Acids and Bases* (B. Imelik et al. Editors), Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- (59) Blomsma, E.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. Reaction Mechanisms of Isomerization and Cracking of Heptane on Pd/H-Beta Zeolite. *J. Catal.* **1995**, 155, 141.
- (60) Patrigeon A.; Benazzi E.; Travers C.; Bernhard J.Y. Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of n-heptane. *Catalysis Today*, **2001**, 65, 2-4, 149-155.
- (61) Raybaud, P.; Patrigeon, A.; Toulhoat, H. The origin of the C₇-Hydroconversion selectivities on Y, β, ZSM-22, ZSM-23 and EU-1 zeolites. *J. Catal.* **2001**, 197, 98-112.
- (62) Giannetto, G. E.; Perot, G. R.; Guisnet, M. R. Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Alkane. 1. Ideal Hydroisomerization PtHY Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, 25, 481.
- (63) Weitkamp, J.; Ernst, S. Catalytic test reactions for probing the pore width of large and super-large pore molecular sieves. *Catalysis Today* **1994**, 19, 107.

- (64) Maesen Th. L. M.; Schenk, M.; Vlugt, T. J. H.; Smit B. Differences between MFI- and MEL-Type zeolites in paraffin hydrocracking. *J. Catal.* **2001**, 203, 281-291.
- (65) Girgis M. J., Tsao Y. P. , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 386-396.
- (66) Alvarez, F.; Montes A.; Perot, G.; Guisnet, M. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. 4. Methylcyclohexane transformation on PtUSHY catalysts. En: *Zeolites: Facts, Figures, Future* (P.A. Jacobs and R.A. van Santen Editors), Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- (52) Muñoz Arroyo, J. A.; Thybaut, J. W.; Marin, G. B.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A.; Baron, G. V. Reaction Pathways of 1-Cyclohexyloctane in Admixture with Dodecane on Pt/H-ZSM-22 Zeolite in Three-Phase Hydroconversion. *Journal of Catalysis*, **2001**, 198, 29-40.
- (68) Weltkamp, J.; Ernst, S.; Karge, H. G. Peculiarities in the conversion of Naphthenes on Bifunctional Catalysts. *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*, **1984**, 10, 457-462.
- (69) Tseng-Chang Tsai; Shang-Bin Liu; Ikai Wang. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Appl. Catal. A: General*. **1999**, 181, 355.
- (70) Olson, D .H.; Haag W .O. en, *Catalytic Materials: Relationship Between Structure and reactivity*, (T.E. Whyte et al. Editors) Am. Chem. Soc. Symp. Ser., Vol. 248, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., **1984**, pp. 275-307.
- (71) Young, L. B.; Butter S. A.; Keading W. W. Shape Selective Reactions with zeolite catalysts. III. Selectivity in Xylene Isomerization, Toluene-Methanol Alkylation, and Toluene Disproportionation over ZSM-5 zeolite catalysts. *J. Catal.* **1982**, 76, 418-432.
- (72) *Chemical Reactions in complex Mixtures* (Sapre, A.V.; Krambeck, F.J. Eds.), Van Nostrand Reinhold N.Y., 1991.
- (73) Astarita, G., *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*, Amsterdam, Elsevier, **1991**.
- (74) Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Heck, R. H. M-Forming Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 706.
- (75) Chica, A.; Corma, A. Hydroisomerization of Pentane, Hexane and Heptane for improving the octane Number of Gasoline. *J. Catal.* **1999**, 187, 167.

<p style="text-align: center;">TESIS CON FALLA DE ORIGEN</p>
--

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1 Preparación de los catalizadores.....	31
2.1.1 Catalizadores monofuncionales.....	31
2.1.2 Catalizadores bifuncionales.....	32
2.2 Caracterización de los catalizadores.....	33
2.2.1 Composición de bulto.....	34
2.2.2 Propiedades texturales.....	35
2.2.3 Estructura de las fases.....	35
2.2.4 Tipo de especies metálicas.....	36
2.2.5 Coordinación de Aluminio y Fósforo en la estructura de los catalizadores.....	37
2.2.6 Acidez.....	37
2.2.7 Otras propiedades superficiales.....	39
2.3 Experimentos catalíticos.....	41
2.4 Análisis cromatográfico de los productos de reacción.....	44
2.4.1 Identificación de los productos de reacción.....	47
2.4.2 Cuantificación de los productos de reacción.....	50
2.4.3 Cálculo del número de octano.....	50
2.5 Descripción de la secuencia experimental del proyecto.....	51
Referencias.....	53

En este capítulo se describe la metodología experimental que se siguió en la preparación y caracterización de los catalizadores. También se describe con detalle el equipo de reacción y el procedimiento utilizado en las pruebas de actividad catalítica.

2.1 Preparación de los catalizadores

2.1.1 Catalizadores monofuncionales

Como primera etapa se prepararon catalizadores monofuncionales, los cuales se formularon con zeolita HZSM5 como componente ácido. La zeolita HZSM5 utilizada fue una muestra comercial de la compañía Zeolyst con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$. Se integraron diferentes porcentajes de zeolita ($x= 0, 3, 5, 10, 20$ y 30% en peso) en una matriz de alúmina, con el objeto de variar la densidad de sitios ácidos del catalizador. Como precursor de la alúmina se utilizó una boehmita comercial. Estos catalizadores se simbolizan como $\text{HZSM5}(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde x representa el porcentaje en peso de zeolita HZSM5.

El procedimiento de preparación de estos catalizadores se muestra en la Figura 2.1. Primero se determinó el rendimiento de alúmina a partir de la boehmita; para esto se calcinaron 5.08 g de boehmita ($600^\circ\text{C} \times 4\text{h}$), y se obtuvieron 3.84 g de γ -alúmina, lo que representó un rendimiento de 75.64%. Posteriormente se determinaron los pesos necesarios de zeolita y de boehmita para tener el porcentaje deseado de zeolita HZSM5 en el catalizador. Se tomó el 10% del total de la boehmita y se peptizó con una solución de ácido fórmico al 5% vol (0.83 ml/g boehmita). Esta mezcla se agitó durante 1.5 h, y posteriormente se dejó reposando durante 2 h hasta formar el gel. El resto de la boehmita y el total de la zeolita se mezclaron en seco de forma uniforme, y posteriormente esta mezcla de polvos se adicionó al gel, asegurándose que la mezcla resultante fuera uniforme. Posteriormente la pasta resultante se sometió a un proceso de extrusión utilizando una jeringa. Los extruidos se secaron a temperatura ambiente durante 12 h y posteriormente se secaron en una estufa a 120°C por 6 h. Finalmente los extruidos secos se sometieron a una etapa de calcinación a 600°C por 4 h, con una rapidez de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Los extruidos se tamizaron y las partículas correspondientes a las mallas 60-100 (0.149-0.25 mm), se utilizaron tanto en las pruebas catalíticas como en la preparación de los catalizadores bifuncionales.

2.1.2 Catalizadores bifuncionales

Los catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃ se impregnaron separadamente por el método de volumen de poro con soluciones de nitrato de níquel Ni(NO₃)₂, heptamolibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O y ácido cloroplatínico H₂PtCl₆, de tal forma que los contenidos de metal estuvieron en los intervalos: 1.0-3.5% peso de Ni; 1-10% Mo; y 0.2-0.6% de Pt, respectivamente. El pH de impregnación correspondió al de las soluciones de impregnación: Pt: 1.5-2, Ni: 4-5, Mo: 5-6. Posteriormente los catalizadores se secaron a 120 °C y calcinaron (a 500 °C x 4 h para los catalizadores de Ni y Mo y a 350 °C x 4 h los catalizadores con Pt). En la Figura 2.1 se presenta un diagrama de flujo con el procedimiento general utilizado en la preparación de estos catalizadores.

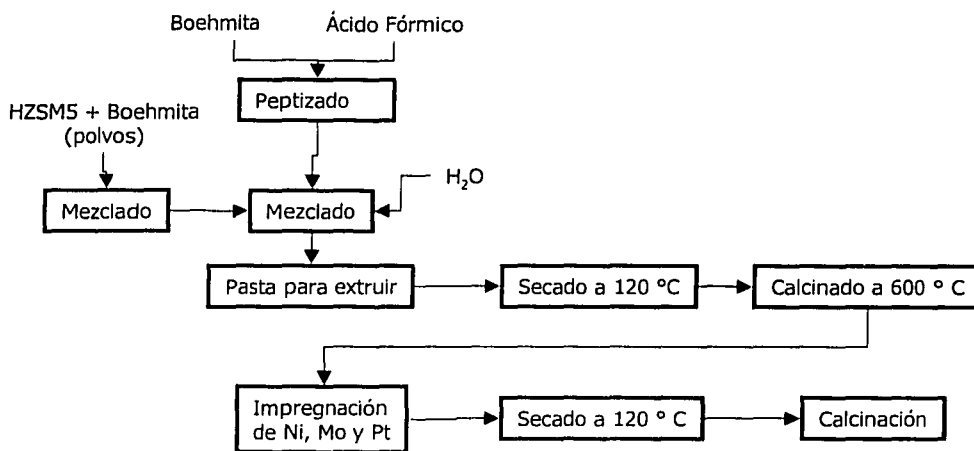


Figura 2.1 Procedimiento experimental para la preparación de los catalizadores por impregnación.

Se utilizó un método alternativo reportado en la literatura¹ para la preparación de los catalizadores con molibdeno. Este método tiene como fin incrementar la solubilidad del heptamolibdato de amonio en la solución acuosa, adicionando cantidades pequeñas de fósforo como ácido fosfórico. La solubilidad del heptamolibdato de amonio en estas soluciones se incrementa, debido a la formación de los complejos fosfo-molibdatos, lo cual permite mejorar la dispersión de las especies de Mo en los catalizadores². El procedimiento de impregnación, secado y calcinación fue similar al que se describió previamente. La

mayor diferencia radica en la preparación de la solución impregnante. Primero se solubilizó en agua la cantidad correspondiente de H_3PO_4 , para obtener el porcentaje deseado de P (1.5 % peso) en el catalizador. Posteriormente se agregó la cantidad correspondiente de heptamolibdato de amonio a esta solución y se ajustó el PH de la solución impregnante a un valor cercano a (5-6). Este procedimiento de impregnación se utilizó como método alternativo para los catalizadores con 3 y 6% de molibdeno. En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de las muestras de catalizador que se prepararon para emplearlas en el estudio de reacción.

Tabla 2.1 Resumen de las muestras de catalizador preparadas para el estudio de reacción.

Formulación de catalizador	Muestras preparadas
Monofuncional: HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	X= 0, 3,5, 10, 20, 30 % peso
Bifuncional: Metal/Al ₂ O ₃	
Ni/Al ₂ O ₃	Ni: 1% peso
Mo/Al ₂ O ₃	Mo: 3% peso
Pt/Al ₂ O ₃	Pt: 0.2 % peso
Bifuncional: Metal/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃	
Ni/HZSM5(10%)-Al ₂ O ₃	Ni: 1, 3,5 % peso
Mo/HZSM5(10%)-Al ₂ O ₃	Mo: 1, 3, 6, 9 % peso
Pt/HZSM5(10%)-Al ₂ O ₃	Pt: 0.2, 0.5 % peso
Mo-P/HZSM5(20%)-Al ₂ O ₃	Mo: 3, 6 % peso, P: 1.5 % peso

2.2 Caracterización de los catalizadores

La determinación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se llevó a cabo utilizando las técnicas de caracterización que se describen en la Tabla 2.2. En esta tabla también se menciona el objetivo de cada técnica y los catalizadores analizados para cada caso. A continuación se describen los aspectos experimentales más relevantes de la metodología de análisis y el principio de cada técnica.

Tabla 2.2 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas en esta tesis

Estudio	Técnica de caracterización	¿Qué se desea analizar?	Fases sólidas
Composición de bulto	Fluorescencia de rayos X	Composición química de la zeolita	HZSM5
Propiedades texturales	Adsorción física de nitrógeno	Volumen de poro, área superficial y distribución de tamaño de poros	Representativos de todo el estudio
Estructura de las fases	Difracción de rayos X (DRX)	Estructura cristalina de la zeolita y cambios originados durante la preparación	Representativos de todo el estudio
Tipo de especies metálicas	Reducción a temperatura programada (TPR)	Naturaleza de las especies químicas metálicas en los catalizadores y su interacción con el soporte	Metal/HZSM5(x)-Al ₂ O ₃ (calcinados) Metal/HZSM5
Coordinación de Al, Si y P en la estructura de los catalizadores	Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷ Al y ³¹ P	Coordinación de Al y P en la estructura de los catalizadores	Mo-P/HZSM5 Mo/HZSM5 HZSM5
Acidez superficial	Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD)	Cambios en las propiedades ácidas de los catalizadores	HZSM5(x)-Al ₂ O ₃ Metal/HZSM5(x)-Al ₂ O ₃ (calcinados)
	Adsorción de NH ₃ analizado por FT-IR	Acidez de Brønsted y Lewis en los catalizadores	Mo/HZSM5 Mo/HZSM5(x)-Al ₂ O ₃ calcinados y sulfurados
Otras Propiedades Superficiales	Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)	Vacancias de azufre en las especies de Mo, mediante la adsorción de NO	Mo/HZSM5 y Mo/HZSM5(x)-Al ₂ O ₃ (sulfurados)
		Interacción de n-heptano, benceno y tolueno con los grupos OH de la zeolita	HZSM5, Mo/HZSM5 (calcinados)
	Espectroscopia FT-RAMAN	Análisis de las estructuras superficiales de Mo en los catalizadores	Mo/HZSM5(x)-Al ₂ O ₃ (calcinados)

2.2.1 Composición de bulto

Fluorescencia de rayos X

En esta técnica una muestra se irradia con rayos X de alta energía, lo cual produce una expulsión de electrones, dejando vacancias electrónicas en los orbitales internos de los átomos. Estas vacancias son compensadas con electrones de niveles superiores, los cuales al descender a un orbital de menor energía generan una radiación denominada *fluorescencia de rayos X*. Estos rayos X secundarios poseen longitudes de onda características de cada átomo, lo cual permite identificar a los diferentes

componentes de la muestra. La intensidad de cada señal será función de la cantidad de cada elemento presente en la muestra, por lo que aún pequeñas cantidades de los elementos pueden ser detectados con esta técnica^{3,4}.

La aplicación de esta técnica se llevó a cabo en un espectrómetro secuencial Siemens SRS 3000 de dispersión de longitud de onda, el cual cuenta con un ánodo de Rh. La potencia utilizada en este equipo fue de 300 kV y 60 mA.

2.2.2 Propiedades texturales

Adsorción física de N₂

Generalmente las propiedades texturales se determinan por medio de experimentos de fisisorción de gases, a condiciones cercanas a su punto de ebullición (para nitrógeno a 77 K). En teoría, haciendo uso de las isothermas generadas en los experimentos de adsorción, se puede determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa, y si además se conoce el área ocupada por cada molécula de adsorbato, entonces es posible estimar, con un modelo adecuado, el área superficial del sólido. El modelo de BET generalmente aplica para sólidos con macroporos o mesoporos, sin embargo para sólidos como las zeolitas, que contienen microporos, este modelo produce estimaciones imprecisas. Por lo tanto, los catalizadores que incluyen zeolita en su composición se analizaron en términos de los valores estimados de volumen de poro total y de microporo, empleando el método "t-plot"⁵.

Los experimentos de fisisorción de N₂ se realizaron en un equipo ASAP 2100 de Micromeritics a una temperatura de 77 K. Antes de realizar los experimentos de adsorción de N₂ las muestras de catalizador se sometieron a un proceso de limpieza por 2 h a 270 °C a condiciones de vacío (presiones menores de 10 μm de Hg). Una vez limpia la superficie del catalizador, se dosificó N₂ a diferentes presiones (P/Po) y se midió la presión de equilibrio del N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Con esta información se calculó el volumen de N₂ adsorbido, permitiendo construir de esta forma las isothermas de adsorción y de desorción.

2.2.3 Estructura de las fases

Difracción de rayos X (DRX)

En esta técnica un haz de rayos X ($\lambda \sim 0.5-2 \text{ \AA}$) se hace incidir sobre una muestra, y como consecuencia se observa una difracción de rayos X monocromáticos, cuyas líneas de difracción se

producen por el arreglo repetitivo de planos cristalinos⁶. Dicha difracción obedece la ley de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) donde d es el espaciado entre los planos de la fase cristalina. En el experimento se mide la intensidad de los rayos X difractados en función del ángulo de difracción, generando con esta información un difractograma. El difractograma se utiliza para identificar las fases cristalinas presentes en la muestra, para lo cual se hace uso de espectros de muestras patrón contenidos en bancos de datos como el ASTM o el JCPDS⁷⁻⁹. Esta técnica proporciona información adicional sobre las propiedades estructurales de los catalizadores⁴, cristalinidad, tamaño de cristal etc.

En esta tesis, la estructura cristalina de los catalizadores se analizó utilizando la técnica de difracción de rayos X en polvo. Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 en un intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ con un monocromador de grafito y una velocidad del goniómetro de $1.0^\circ/\text{min}$.

2.2.4 Tipo de especies metálicas

Reducción a temperatura programada (TPR)

La esencia de esta técnica radica en la reducción química que experimenta un sólido por un gas (H_2) bajo un programa de temperatura pre-establecido. La información requerida se obtiene del análisis de los productos gaseosos. Este proceso de reducción se detecta como una señal de consumo de hidrógeno o como un pico en el termograma, y cada pico representa un proceso de reducción que involucra a un componente químico particular del sólido. La posición del pico estará determinada por la naturaleza química y ambiente de la especie que se reduce, mientras que el área del pico refleja la concentración de tal componente en el sólido¹⁰.

Los experimentos de reducción a temperatura programada se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo, el cual está provisto de un controlador de temperatura, un detector de conductividad térmica y controladores de flujo másico para el suministro de gases. 125 mg de muestra se diluyeron con 250 mg de cuarzo y se depositaron en el reactor. Posteriormente la muestra se sometió a un pretratamiento en flujo de aire (25 ml/min) y se calentó con una rapidez de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de 500°C , en la cual permaneció durante 2 h. A continuación la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de argón. La reducción se llevó a cabo utilizando una mezcla de H_2/Ar con una relación molar (70/30) y con un flujo de 25 ml/min. La temperatura se incrementó gradualmente durante el experimento a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de 1000°C . Tanto la temperatura como la señal del detector se colectaron simultáneamente en una computadora conectada en línea al equipo.

2.2.5 Coordinación de Aluminio y Fósforo en la estructura de los catalizadores

Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al y ^{31}P

El fenómeno de resonancia magnética nuclear (RMN) ocurre debido a que el núcleo de ciertos átomos poseen espín¹¹. Cuando un compuesto se coloca en un campo magnético fuerte y simultáneamente se irradia con energía electromagnética, los núcleos del compuesto pueden absorber energía mediante un proceso conocido como resonancia magnética. Esta absorción de energía está cuantizada y no se verifica hasta que la fuerza del campo magnético y la frecuencia de la radiación electromagnética tienen valores específicos. Los espectrómetros de RMN están diseñados de tal manera que el compuesto se irradia con energía electromagnética de frecuencia constante mientras se varía la fuerza del campo magnético. Cuando el campo magnético alcanza la fuerza correcta, los núcleos absorben energía y se produce la resonancia. Esto genera una pequeña corriente eléctrica en una bobina que rodea a la muestra y que se convierte en señal. En el espectro de RMN se grafica la intensidad de la señal contra el desplazamiento químico (δ) el cual representa la fracción del campo magnético total necesario para provocar resonancia en un compuesto. Generalmente se refiere un compuesto patrón al cual se le asigna un desplazamiento químico de cero (en unidades de ppm). El espectro obtenido de esta forma identifica la presencia tanto del átomo como de su concentración relativa y es un indicador sensible de las propiedades de enlace químico y estructurales. Esta técnica puede servir para la identificación de fases así como para la caracterización del ambiente de enlace local en diversos materiales⁹.

Esta técnica de caracterización se utilizó para determinar la coordinación de los átomos de Al y P en las muestras de zeolita HZSM5 impregnadas con Mo, así como también para analizar la muestra preparada por co-impregnación de Mo y P. Antes de realizar los experimentos las muestras fueron saturadas con H_2O . Los experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker ASX300 utilizando una radiación electromagnética de 59.63 MHz y un porta-muestras de 4 mm.

2.2.6 Acidez

Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD)

Esta técnica se fundamenta en las interacciones ácido-base entre el amoníaco y la superficie del catalizador, bajo un programa de temperatura controlado. La técnica consiste en poner en contacto una muestra de catalizador con una corriente de amoníaco (generalmente a T ambiente), permitiendo que el amoníaco se adsorba en los sitios ácidos del catalizador. Posteriormente se lleva a cabo un

incremento de temperatura gradual, y el amoniaco desorbido se analiza continuamente utilizando un detector de conductividad térmica. La fuerza con la que se enlaza el amoniaco a la superficie del catalizador depende de la fuerza del sitio ácido. El amoniaco adsorbido débilmente se desorbe a temperaturas bajas, y aquel que se encuentra fuertemente enlazado, requiere de temperaturas altas.^{4,12}

En un experimento típico se pesan 500 mg de la muestra seca y se coloca en el reactor previamente descrito para los experimentos de TPR. Posteriormente se realiza el pre-tratamiento de la muestra en flujo de aire (25 ml/min) calentando a una velocidad de 10 °C/min hasta 500 °C y manteniendo esta temperatura por 1 h. En una segunda etapa las muestras son pre-tratadas en flujo de helio a la misma temperatura por 1 h. Después de enfriar la muestra hasta temperatura ambiente, esta se satura con amoniaco, haciendo pasar una corriente de amoniaco (30 ml/min; 15% NH₃/He) sobre la muestra por 1 h. Posteriormente el amoniaco se desorbe a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 500 °C, midiendo simultáneamente la temperatura y la señal en el detector. El área bajo la curva se integra con objeto de determinar la acidez total de la muestra.

Adsorción de NH₃ analizado por FT-IR

Si una molécula se somete a una radiación electromagnética de la región de infrarrojo, es probable que absorba cantidades cuantizadas de energía, lo cual origina una transición vibracional desde su estado fundamental a un estado vibracional excitado. En consecuencia, el análisis tanto de los cuantos de energía que son absorbidos por las especies químicas poli-atómicas, como de aquellos que no son absorbidos (y por lo tanto son transmitidos) proporciona información sobre la estructura vibracional de estas especies y en consecuencia sobre su estructura química y geométrica¹³. En un experimento de infrarrojo, la intensidad de un haz de radiación infrarroja se mide antes (I_0) y después (I) de interaccionar con la muestra, como función de la frecuencia de la radiación incidente. La gráfica de I/I_0 contra frecuencia es lo que se conoce como *espectro de infrarrojo*. La espectroscopia de IR proporciona información cualitativa de la forma en que las moléculas adsorbidas se encuentran enlazadas a las superficies, y también acerca de las propiedades estructurales y ácidas de los sólidos.^{14,15}

La acidez de un sólido generalmente se define con respecto a una base particular, por lo tanto, su caracterización requiere de la interacción de una molécula electro-donadora con la superficie de dicho sólido. Ya que la espectroscopia de IR permite analizar directamente las interacciones entre moléculas adsorbidas y la superficie de los catalizadores, esta técnica ha resultado de gran valía para caracterizar las propiedades ácido-base de catalizadores sólidos.^{14,16} Los criterios de selección de la molécula

electro-donadora también llamada "sonda" han sido analizados por Lercher (1996)¹⁶ y se resumen a continuación: a) la molécula sonda debe poseer propiedades básicas dominantes, b) el espectro de la molécula adsorbida debe permitir la distinción entre los sitios de Brönsted y de Lewis, c) se debe poder distinguir entre sitios de diferente fuerza ácida y d) el tamaño de la molécula sonda debe ser comparable con el de los reactivos. Es evidente entonces que la selección de la molécula sonda apropiada no es un problema trivial.

En esta tesis el amoniaco fue seleccionado como molécula sonda para analizar las características ácidas de los catalizadores. Debido a su tamaño, esta molécula permite estudiar los sitios ácidos en catalizadores microporosos, como es el caso de la zeolita HZSM5^{17,18}. Como el NH₃ es una base relativamente fuerte, se espera que interaccione con sitios ácidos fuertes, como es el caso de los protones de los grupos hidroxilo. Tanto el ion amonio (NH₄⁺) como el amoniaco unido en forma coordinada, se pueden diferenciar espectroscópicamente por las vibraciones de deformación y de elongación del grupo NH. El ion amonio presenta absorciones en 1450 y 3330 cm⁻¹, mientras que el amoniaco coordinado en 1250, 1630 y 3330 cm⁻¹. Las vibraciones de deformación en 1450 y 1630 cm⁻¹ se utilizan para caracterizar la presencia de amoniaco protonado y coordinado, respectivamente.^{19,20}

Los experimentos de adsorción de NH₃ analizados por FT-IR se realizaron en un espectrómetro Nicolet Magna 760 en la región de infrarrojo medio (4000-400 cm⁻¹) con una celda especial con ventanas de KBr para la adsorción de NH₃. Estas mediciones se efectuaron con una resolución de 4 cm⁻¹ y 200 acumulaciones. Las muestras de catalizador en polvo (0.2 g) se comprimieron a una presión de 9 ton, con el objeto de obtener pastillas muy delgadas de 10 mg/cm². El pre-tratamiento fue diferente para las muestras calcinadas y sulfuradas. (a) Los catalizadores oxidados se sometieron a un tratamiento en la línea de vacío a una presión de 10⁻⁵ Torr y a una temperatura de 600 °C por 2 h. (b) En el segundo caso las pastillas de catalizador fueron sulfuradas en la celda a 400 °C x 4 h con una mezcla de H₂S (15%)/H₂. Después de cualquiera de los tratamientos (a) o (b) y una vez que la muestra se encontraba a temperatura ambiente y en vacío, se tomó el espectro en la región de 200 a 4000 cm⁻¹. Posteriormente se introdujo un pulso de 47 Torr de NH₃ y se tomó el espectro antes y después de evacuar el gas. A continuación se calentó la muestra en vacío a diferentes temperaturas (T= 100, 200 y 300 °C) durante 15 min y se tomó el espectro correspondiente a cada temperatura.

2.2.7 Otras propiedades superficiales

Adsorción de NO analizado por FT-IR.

La adsorción de NO como molécula sonda proporciona información sobre las vacantes de azufre en las especies de Mo, ya que el NO es capaz de adsorberse sobre los sitios coordinativamente

insaturados presentes en el molibdeno sulfurado. Además el NO se adsorbe principalmente en los planos de borde del MoS₂, por lo que, el análisis por FT-IR también proporciona información sobre la dispersión de las especies de Mo²⁺.

El procedimiento de preparación de las pastillas de catalizador fue similar al descrito anteriormente para los experimentos de adsorción de NH₃. Las pastillas de catalizador fueron sulfuradas a 400 °C con una mezcla de H₂S (15%)/H₂. Previamente a la adsorción de NO las muestras se sometieron a un pretratamiento a 200 °C x 1 h en vacío. Posteriormente se adicionó un pulso de NO (40 Torr) a temperatura ambiente y se tomó el espectro correspondiente. A continuación se realizó la evacuación del gas no adsorbido y nuevamente se tomó el espectro.

Interacción de n-heptano, benceno y tolueno con los grupos ácidos de la zeolita. Análisis por FT-IR

La información que se obtiene al analizar por FT-IR la interacción de los reactivos con la superficie del catalizador, permite interpretar de una forma mas aproximada a la realidad lo que ocurre en la etapa de quimisorción de la reacción catalítica. También es posible obtener información valiosa sobre la accesibilidad de los diferentes tipos de sitios ácidos del catalizador¹⁶ a las moléculas modelo.

Los experimentos de adsorción de moléculas modelo (n-heptano, benceno, tolueno) se realizaron utilizando muestras de HZSM5 y Mo/HZSM5 calcinados. El procedimiento de preparación de las pastillas y el pre-tratamiento fue similar al descrito previamente en los experimentos de adsorción de NH₃. Los experimentos de adsorción consistieron de un periodo de 3 min de contacto del catalizador pre-tratado con los vapores del hidrocarburo correspondiente (10 torr), lo cual permitió la saturación de la superficie del catalizador. Posteriormente la muestra se desgasificó y los espectros se tomaron antes y después de dicha desgasificación. Adicionalmente se tomaron espectros a mayor temperatura (315 °C).

Espectroscopia FT-RAMAN

Esta técnica se fundamenta en el efecto RAMAN. Cuando una radiación monocromática de alta energía interacciona con especies químicas, la radiación dispersada ya no será monocromática, sino que contiene fotones cuya energía se produce por la suma o la substracción de la energía de radiación original, con energías de transición vibracional de las especies¹³. La espectroscopia RAMAN y de infrarrojo son métodos complementarios para el estudio de vibraciones moleculares. Las intensidades de las bandas de absorción del IR dependen del cambio del momento dipolar que se produce por variaciones en la geometría molecular para la vibración específica, mientras que las intensidades de las

bandas RAMAN dependen del cambio de polarizabilidad asociado con la vibración. En consecuencia los enlaces que poseen un carácter iónico tienden a dar señales intensas de IR y los enlaces con un carácter covalente producen señales RAMAN intensas²².

Las muestras se analizaron bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente en un espectrómetro FT-RAMAN Nicolet, modelo 950; con un detector de Germanio y un láser Nd:YAG, en la región de frecuencia de 50 a 3500 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.3 Experimentos catalíticos

El equipo de reacción está construido básicamente de tubería de acero inoxidable de ¼ de pulgada (Figura 2.3). El reactor tubular de 30 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno se encuentra provisto de controladores automáticos de temperatura y presión. Para transportar el líquido hacia el reactor se utiliza una bomba XPER-CHROM modelo 400, que se encuentra en la parte inferior del equipo. La mezcla de hidrocarburo e hidrógeno es precalentada antes de llegar al reactor mediante una resistencia instalada en la línea de acceso. Una vez que se efectúa la reacción, el producto se transporta por gravedad a través de un condensador, para llegar después a un separador, en donde se separa el producto gaseoso por un conducto lateral que lleva a la zona de venteo, como se muestra en la Figura 2.3. El producto líquido pasa posteriormente a un colector de líquido, el cual se encuentra a presión atmosférica, permitiendo de esta forma la toma de la muestra líquida. El condensador utiliza agua de enfriamiento, la cual es suministrada por un recirculador instalado en un depósito de agua unido a un refrigerador. Además, el equipo cuenta con sensores electrónicos de presión, temperatura y controladores de flujo másico para el suministro de los gases. La temperatura se mide y controla haciendo uso de un termopar instalado en el interior del lecho catalítico.

Un experimento típico comenzó con el secado del catalizador en una estufa, a una temperatura aproximada de 110 °C, con el objeto de eliminar la humedad. Posteriormente se pesó la cantidad apropiada (aproximadamente 0.2-1 g), se diluyó y se depositó entre un soporte de material inerte (carborondum) dentro del reactor. Este soporte proporciona una mejor distribución del flujo de la carga antes de reaccionar con el catalizador. La dilución del catalizador (lecho catalítico de aproximadamente 6 ml) permite minimizar las variaciones de temperatura dentro del reactor. Una vez que se cargó el catalizador, se incrementó la presión hasta 500 psi y se hizo la prueba de hermeticidad con nitrógeno. Posteriormente se ajustó la presión a su valor de operación y al mismo tiempo se inició la activación del catalizador, introduciendo N_2 con un flujo de 200 ml/min. Paralelamente se incrementó la temperatura hasta 150 °C (2.5 °C/min) y se mantuvo por un periodo de 1 h. La activación permitió retirar el exceso de humedad presente en el catalizador.

Después del tratamiento con N_2 , los catalizadores bifuncionales se sometieron a un pre-tratamiento de reducción o sulfuración. Esto se realizó con la intención de estudiar el efecto del estado del componente metálico del catalizador en el proceso de hidroconversión selectiva. La sulfuración del catalizador se llevó a cabo con una mezcla de CS_2 (3.1% peso)/ciclohexano utilizando un flujo de líquido de 0.1 ml/min y un flujo de H_2 de 120 ml/min. La sulfuración se llevó a cabo durante un periodo de 4 h a una temperatura de $300^\circ C$, a la presión de operación del reactor. El tratamiento de reducción de los catalizadores se realizó a $400^\circ C$ para los catalizadores con Pt y a $450^\circ C$ para los catalizadores con Mo y Ni. Este tratamiento se realizó por un periodo de 4 h, utilizando un flujo de H_2 de 60 ml/min. Posteriormente se procedió a la etapa de reacción, para lo cual se ajustaron las condiciones de operación y se purgó la bomba de líquido con la carga sintética correspondiente.

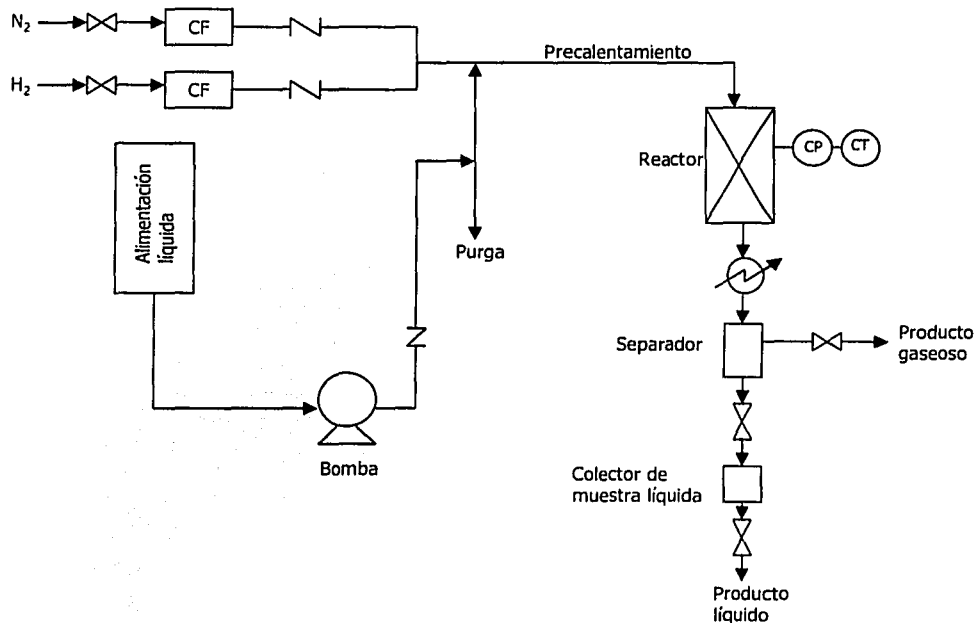


Figura 2.2. Esquema simplificado del equipo de reacción.

Sabiendo que los principales componentes de la gasolina FCC hidrotratada son las parafinas, aromáticos y cicloparafinas, las cargas sintéticas utilizadas en este estudio estuvieron constituidas por moléculas que tanto por su punto de ebullición como por su estructura química, presentan las características importantes de los componentes típicos de este corte. En la primera parte del estudio, se trabajó con una carga de n-heptano (70.7 % mol), benceno (15.6 % mol) y tolueno (13.3 % mol) ya que tanto las parafinas como los aromáticos son los compuestos presentes en mayor proporción en la gasolina. En la segunda etapa del estudio la carga al reactor consistió de una mezcla sintética con 62.3 % mol de n-heptano, 26.9 % mol de tolueno y 10.8 % mol de metilciclohexano. En experimentos complementarios se utilizaron tanto mezclas binarias de estos compuestos como las moléculas individuales. En los experimentos con los catalizadores pre-sulfurados, a estas mezclas modelo se les adicionó 150 ppm de azufre como CS₂ con el objeto de obtener el nivel de azufre típico del corte de gasolina FCC hidrotratada. Las características de los reactivos utilizados se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Características de los reactivos analíticos utilizados en las pruebas de actividad catalítica.

Reactivo	Proveedor	Pureza
n-heptano	Aldrich	99+%
Benceno	Aldrich	99+%
Metilciclohexano	Aldrich	99+%
Tolueno	Aldrich	99+%
Hidrógeno	Praxair	>99.9%
Nitrógeno	Praxair	>99.0%

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en el siguiente intervalo de condiciones de operación: Temperatura: 315-415 °C, Presión: 28 Kg/cm², LHSV: 1-10.0 h⁻¹ y relación hidrógeno/hidrocarburo: 2 mol/mol. Durante la reacción se efectuó el muestreo de líquido en intervalos de una hora, tomando paralelamente la lectura del volumen de líquido consumido en la bureta, con lo cual se determinó el rendimiento líquido, que corresponde a la fracción líquida (% peso) obtenida como producto de la reacción. Los resultados que se reportan en este estudio corresponden a condiciones de estado estacionario (> 3 h) donde no se detectó desactivación apreciable de los catalizadores.

2.4 Análisis cromatográfico de los productos de reacción

El producto líquido se analizó utilizando un cromatógrafo HP 5890 serie II equipado con un inyector automático (modelo 7673 GC/SFC) y un detector de ionización de flama. Las muestras gaseosas se inyectaron manualmente utilizando una jeringa especial para el muestreo de gases. Las características más importantes del cromatógrafo se describen en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Características del cromatógrafo de gases, columna cromatográfica y condiciones de operación.

Cromatógrafo		Columna cromatográfica	
Marca	Hewlett Packard	Marca	Hewlett Packard
Modelo	HP 5890 II	Modelo	HP-PONA
Detector	FID	Fase	100% Dimetilpolisiloxano
Horno	T programable	Longitud	50 m
Inyección	Inyector automático	Diámetro interno	0.2 mm
Interfase	A computadora	Espesor de película	0.5 μ m
Software	HP 3365 ChemStation		

Condiciones de operación	
Temperatura del detector	280 °C
Temperatura del inyector	250 °C
Flujo de helio en la columna	0.7 ml/min
Presión de He en la columna	28 psig
Relación de "split"	175:1
Flujo de H ₂	30 ml/min
Flujo de aire	460 ml/min
Flujo de N ₂	30 ml/min
Volumen de inyección	0.5 μ l
Programa de temperatura en el horno	i) 15 min a 35 °C ii) calentar a 1.5 °C/min hasta 70 °C iii) calentar a 3.0 °C/min hasta 130 °C iv) Permanecer en 130 °C por 10 min

La columna cromatográfica fue seleccionada tomando en cuenta las características de las muestras por analizar (polaridad, punto de ebullición etc.). Para el análisis de hidrocarburos comúnmente se utilizan columnas capilares de diferentes características, cuya polaridad es compatible con las mezclas de hidrocarburos que se analizarán en este estudio (no-polares). Para el análisis de las mezclas modelo y productos de reacción se empleó una columna HP-PONA, la cual ofrece el número de platos teóricos suficientes para separar con buena resolución los componentes de cortes de gasolina. Las características de esta columna se presentan en la Tabla 2.4.

Las condiciones de operación del cromatógrafo se fijaron tomando en consideración los valores recomendados por el fabricante del equipo y de referencias especializadas²³. También se realizó trabajo experimental adicional para establecer tanto el programa de temperatura del horno como las condiciones restantes que se muestran en la Tabla 2.4.

Con este método de análisis fue posible separar con buena resolución las mezclas de hidrocarburos que resultaron de los experimentos de reacción. En la Figura 2.3 se presenta un cromatograma típico que corresponde al producto líquido de la reacción de la mezcla modelo de n-heptano-Metilciclohexano-Tolueno. En esta Figura se pueden apreciar los picos correspondientes a los tres principales grupos de productos de reacción con esta mezcla sintética: i) Los ligeros disueltos en el líquido, constituidos básicamente por hidrocarburos de 3 y 4 átomos de carbono, ii) los isómeros C₅-C₇ formados principalmente por isoparafinas y cicloparafinas de 5, 6 y 7 átomos de carbono y iii) el grupo de aromáticos alquilados C₈+ formado en su mayor parte por aromáticos alquilados.

El balance de materia se complementa con el análisis de los productos gaseosos de la reacción, el cual se realizó bajo las mismas condiciones que para la muestra líquida. En la Figura 2.4 se presenta un análisis típico del producto gaseoso de reacción. En este cromatograma se puede apreciar que los principales productos presentes en el gas son el propano, n-butano y el isobutano con pequeñas cantidades de etano y productos más C₅ y C₆.

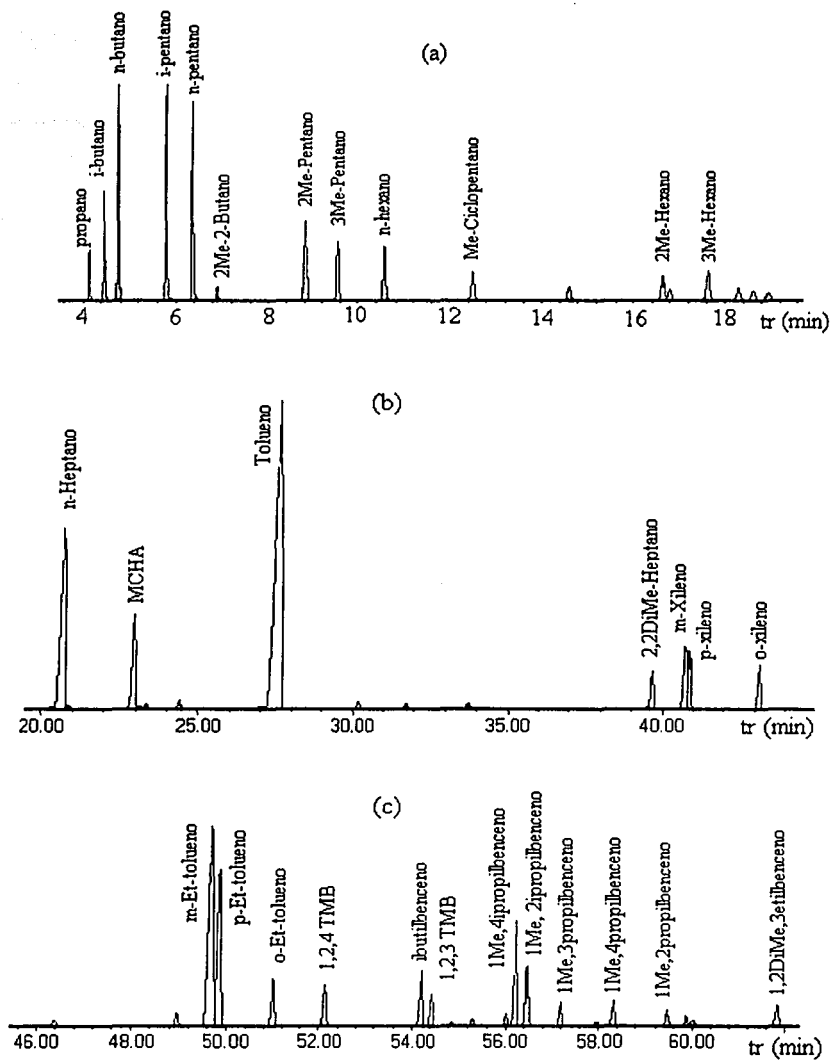


Figura 2.3 Cromatograma típico del producto líquido de reacción.

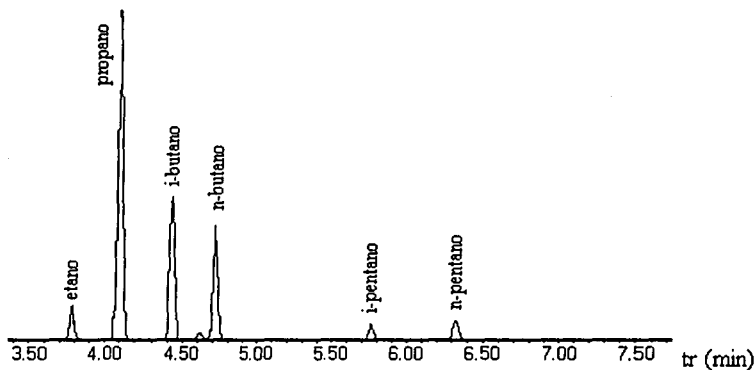


Figura 2.4 Cromatograma típico del producto de reacción gaseoso.

2.4.1 Identificación de los productos de reacción

La identificación de los productos de reacción se realizó utilizando estándares cromatográficos y espectrometría de masas.

Estándares cromatográficos

En este método se inyecta un componente puro o mezclas de componentes conocidos bajo el mismo programa de análisis de las muestras problema, posteriormente se determina su tiempo de retención y se genera una base de datos. Las muestras problema se comparan entonces contra la base de datos, de tal forma que un pico específico en el cromatograma se asigna a un componente determinado, si sus tiempos de retención coinciden.

En esta tesis se utilizó un estándar certificado PIONA constituido por n-parafinas, olefinas, isoparafinas, cicloparafinas y aromáticos que se encuentran en el intervalo de puntos de ebullición de la gasolina. El estándar se inyectó en repetidas ocasiones y con esto se asignó un tiempo de retención particular a cada uno de los hidrocarburos presentes en la mezcla. Con esta información se generó una base de datos, la cual se utilizó para la identificación de diferentes mezclas de composición desconocida.

A pesar de que el inyector automático permite tener reproducibilidad en las inyecciones, es común que se observen pequeñas variaciones en los tiempos de retención originados por cambios en los flujos, temperatura etc. , lo cual puede ser la causa de asignaciones incorrectas. Para minimizar este efecto se utilizó un tiempo de retención corregido, en el cual se normalizan los tiempos de retención utilizando una relación entre el tiempo de retención del componente desconocido, con el tiempo de retención de un compuesto de referencia anterior y uno superior en el cromatograma.^{31,33} La ventaja de este método es que se puede determinar el tiempo en el que aparecen los compuestos en el cromatograma con respecto a los hidrocarburos de referencia, ya que generalmente la relación que se guarda de un componente con los hidrocarburos de referencia se conserva, debido a que los componentes de referencia sufren el mismo corrimiento. Este método se corroboró en repetidas ocasiones utilizando el estándar certificado y también se empleó la técnica de espectrometría de masas para tener más certeza en la identificación de los compuestos desconocidos.

Espectrometría de masas

La técnica de espectrometría de masas permitió corroborar la presencia de algunos compuestos e identificar a otros que no se encontraban en la base de datos generada con estándares cromatográficos.

En un espectrómetro de masas las moléculas orgánicas se bombardean con un haz de electrones de alta energía, provocando la ionización y fragmentación de dichas moléculas. Posteriormente se separa la mezcla de iones resultante de acuerdo a su relación masa/carga (m/z) y se registra la abundancia relativa de cada fragmento iónico²⁴. Con esto se genera el espectro de masas, que es la gráfica de intensidad o abundancia de iones respecto a m/z .

La interpretación del espectro de masas permite en muchos casos la identificación directa de compuestos desconocidos.^{25,26} Actualmente existen diversas bases de datos que contienen los espectros de un gran número de compuestos puros. El procedimiento más común consiste en comparar el espectro del componente desconocido contra la base de datos; cuando dicho espectro coincide el de algún estándar presente en la base de datos, entonces se puede asignar una determinada estructura química al compuesto desconocido.

Para realizar estos análisis se dispone de un equipo HP GCD plus GI800B que consiste de un cromatógrafo de gases acoplado con un detector de ionización de electrones. En el cromatógrafo se separan los componentes de la mezcla y a continuación los hidrocarburos individuales se introducen a la cámara de ionización del detector. Posteriormente los fragmentos ionizados pasan por un filtro y finalmente llegan al analizador, el cual detecta la abundancia de cada ion basándose en la intensidad de su señal. Las características más importantes tanto del cromatógrafo como del detector se presentan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Características del cromatógrafo de gases con detector de masas.

Cromatógrafo de gases-Espectrómetro de masas	
Modelo	HP GCD plus GI800B
Detector	Ionización de electrones
Software	HP 3365 ChemStation
Base de datos	NIST MS Chemstation
Columna	HP-PONA
Condiciones de operación	
Temperatura del detector	280 °C
Temperatura del inyector	250 °C
Flujo de helio en la columna	0.7 ml/min
Presión de He en la columna	28 psig
Relación de split	175:1
Programa de temperatura	similar al del equipo HP 5890 II
Vacío en el detector	15-30 torr
Intervalo de masas	10-450 m/z

Un espectro de masas típico se presenta en la Figura 2.5. Se puede apreciar que tanto la posición de las señales como la intensidad corresponden con el espectro presente en la base de datos por lo que el espectro permite identificar al compuesto como 2-Metil-1-etilbenceno .

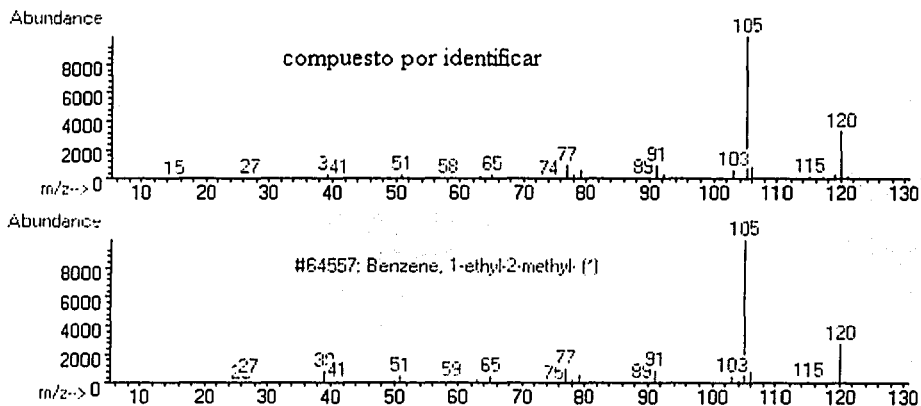


Figura 2.5 Identificación de un hidrocarburo utilizando su espectro de masas

2.4.2 Cuantificación de los productos de reacción

La cuantificación de los productos de reacción se realizó por la técnica de normalización de área utilizando factores de respuesta.²⁷⁻³⁰ El factor de respuesta (FR) es esencialmente un factor de corrección, el cual mide la respuesta de un compuesto dado a la unidad detectora²⁹. Por ejemplo para un detector de ionización de flama (FID), Dietz³¹, definió los factores de respuesta para varios compuestos de la siguiente forma:

$$FR_i = \frac{(\text{área} \cdot \text{del} \cdot \text{compuesto}_i)(\text{masa} \cdot \text{del} \cdot \text{estándar})}{(\text{masa} \cdot \text{del} \cdot \text{compuesto}_i)(\text{área} \cdot \text{del} \cdot \text{estándar})} \quad (2.1)$$

Tomando al n-heptano como compuesto estándar o de referencia, se le asignó un FR de 1.00. Los factores de respuesta utilizados en esta tesis se tomaron en su mayoría de diversos estudios reportados en la literatura.^{28, 29} Los factores de respuesta desconocidos se calcularon por un método teórico aproximado, mencionado por Domínguez²⁸.

La normalización de la masa calculada para cada componente individual, a partir del producto del área del cromatograma por su respectivo factor de respuesta, proporciona el porcentaje en masa (% w_i) de cada compuesto en la mezcla de reacción (ecuación 2.2).

$$\%w_i = \frac{(FR_i)(\text{área} \cdot \text{integrada} \cdot \text{para} \cdot \text{el} \cdot \text{componente}_i) \times 100}{\sum_{i=1}^{nc} (FR_i)(\text{área} \cdot \text{integrada} \cdot \text{para} \cdot \text{el} \cdot \text{componente}_i)} \quad (2.2)$$

El balance de materia se calcula entonces utilizando los porcentajes en masa para las muestras líquida y gaseosa. El balance de materia en "base carga" en realidad es un balance de materia global y se calcula tomando en cuenta el efecto de concentración de los productos en la muestra líquida. El balance se complementa con la composición de la fase gas, la cual se calcula sumando la masa de cada componente disuelto en el líquido a la masa del mismo componente presente en el gas. La composición en % masa se transforma posteriormente a % mol utilizando los pesos moleculares de cada componente de la mezcla.

2.4.3 Cálculo del RON

El número de octano de las mezclas de hidrocarburos se calculó utilizando un método cromatográfico reportado en la literatura^{32, 33}. En este método el cromatograma del producto líquido se divide en 32 grupos, haciendo la consideración de que los componentes de cada grupo poseen

características de ignición similares. Posteriormente se efectúa un análisis de regresión múltiple utilizando un polinomio de la forma:

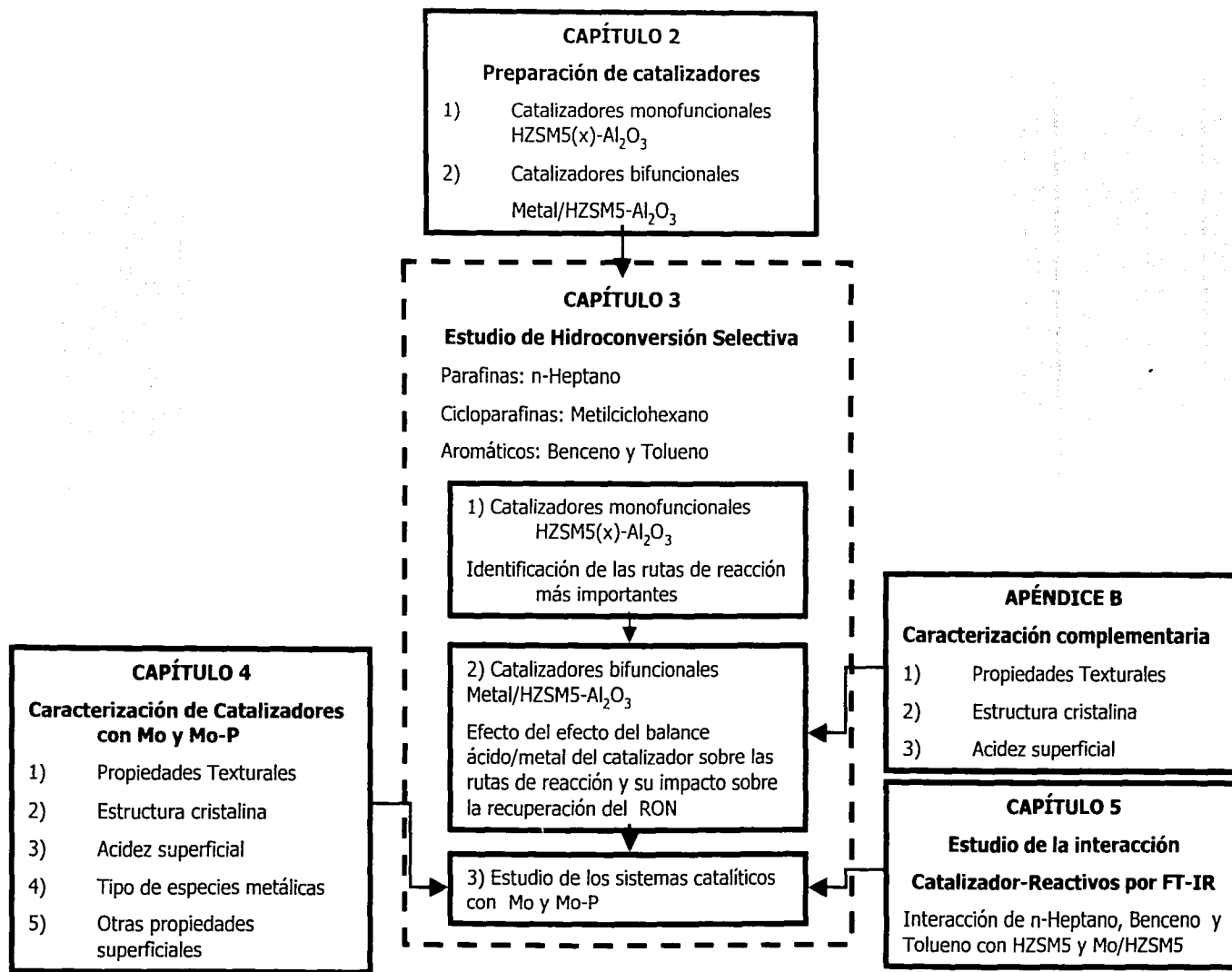
$$\text{RON} = \sum_{i=1}^{32} (b_i)x(\%W_i) \quad (2.3)$$

Los coeficientes del polinomio b_1, b_2, \dots, b_i se calcularon efectuando un análisis de regresión sobre un gran número de muestras de gasolina, a las cuales se les determinó el RON por un método estándar en un motor de combustión interna.

2.5 Descripción de la secuencia experimental del proyecto

En la Figura 2.6 se describen las etapas más importantes en el desarrollo experimental del proyecto. En primer término se realizó la preparación de los catalizadores tanto monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃, como bifuncionales Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃ (**Capítulo 2**).

En el **Capítulo 3** se presenta el estudio del proceso de hidroconversión selectiva, desde el punto de vista de su comportamiento catalítico. Para apoyar la interpretación de los resultados de actividad y selectividad entre diferentes formulaciones de catalizador, se tuvo que hacer uso de algunos de los resultados de caracterización, que se presentan posteriormente en el capítulo 4 o en el apéndice B. En la **sección 3.2** se analizó el comportamiento de los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃, sobre la actividad, selectividad y las rutas de reacción más importantes del proceso. Se estudió el efecto del contenido de zeolita (x) en los soportes HZSM5(x)-Al₂O₃ como ejemplo extremo de una relación ácido/metal grande (catalizadores monofuncionales) y como un punto de referencia. El análisis detallado de la distribución de productos para los hidrocarburos puros y sus mezclas, permitió establecer un esquema de reacción simplificado, el cual incorpora de forma cualitativa, las principales rutas de reacción y los procesos de transporte interno en los cristales de la zeolita. A continuación se estudió el efecto del balance ácido/metal de los catalizadores sobre la actividad, selectividad y las rutas de reacción más importantes del proceso (**sección 3.3**). El balance ácido/metal del catalizador se modificó con el tipo de metal (Ni, Mo, Pt), la carga metálica, y mediante el pre-tratamiento del catalizador (presulfuración o pre-reducción). Un análisis del comportamiento catalítico de las formulaciones mencionadas previamente, permitió seleccionar al sistema con Molibdeno para estudiarlo con mayor profundidad en los experimentos de hidroconversión selectiva (**sección 3.3**).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.6 Descripción de la secuencia experimental del proyecto

Los sistemas con molibdeno resultaron con propiedades catalíticas interesantes para la recuperación del RON de las mezclas modelo de gasolina. Además se encontró que la incorporación del molibdeno al catalizador monofuncional afectaba de manera importante sus propiedades fisicoquímicas, y esto tendría consecuencias importantes sobre su comportamiento catalítico. Por esta razón se decidió analizar con mayor detalle las propiedades fisicoquímicas de estas formulaciones de catalizador (**Capítulo 4**). Se estudiaron sus propiedades texturales, estructura cristalina de las fases presentes, propiedades ácidas, dispersión y localización del componente metálico en el catalizador. Adicionalmente se analizó por FT-IR la accesibilidad de los sitios ácidos de la zeolita a las moléculas modelo de hidrocarburo, así como el efecto de la incorporación del molibdeno sobre dichas interacciones (**Capítulo 5**). El estudio de caracterización permitió conocer mejor las propiedades fisicoquímicas de las formulaciones con molibdeno, y al mismo tiempo asociar algunas de sus principales características con los resultados de actividad y selectividad.

Referencias

- (1) Fitz C. W.; Rase H. F. Effects of phosphorous on nickel Molybdenum HDS/HDN catalysts of varying metals content. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* **1983**, 22, 40-44.
- (2) Iwamoto, R.; Grimblot, J. Influence of phosphorous on the properties of alumina-based hydrotreating Catalysts. *Advances in catalysis*, **2000**, 44, 417-503.
- (3) Anderson, J. R.; Pratt, K. C. *Introduction to Characterization and testing of catalysts*. Academic Press, **1985**.
- (4) Van Hooff, J. H. C.; Roelofsen, J. W. *Techniques of zeolite characterization*, en, Introduction to zeolite science and practice, *Stud. Surf. Sci. Catal.* V. 58, Elsevier, **1991**.
- (5) Lippens, B. C.; de Boer, J. H. *J. Catal.* **1965**, 4, 314
- (6) Rodríguez, G. M. *La difracción de los rayos X*. Alhambra, **1982**.
- (7) Delannay, F. *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker, N. Y. **1984**.
- (8) Richardson, J. T. *Principles of Catalyst Development*. Plenum Press, **1989**.
- (9) Wachs, I. E. *Characterization of Catalytic Materials*, Butterworth-Heinemann, **1992**.
- (10) Jones, A.; Mcnicol, B. *Temperature-Programmed Reduction for solid Materials Characterization*. Marcel Dekker, Inc. N.Y., **1986**.
- (11) Engelhardt, G. *Solid State NMR spectroscopy applied to zeolites*, en, Introduction to zeolite science and practice, *Stud. Surf. Sci. Catal.* V. 58, Elsevier, **1991**.
- (12) Farneth, W. E.; Gorte, R. J. Methods for Characterizing Zeolite Acidity. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 615-635.
- (13) Busca, G. The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction. *Catalysis Today*, **1996**, 27, 323-352.
- (14) Little, L. H. *Infrared spectra of adsorbed species*. Academic press, **1966**.
- (15) Hair, M. L. *Infrared Spectroscopy in surface chemistry*. Marcel Dekker Inc. New York, **1967**.

- (16) Lercher, J. A.; Gründling, C.; Eder-Mirth, G. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*, **1996**, *27*, 353-376.
- (17) Basini, L.; Cornaro, U.; Aragno, A. Prototropic Equilibria in Ammonia Adsorption-Desorption reactions on Aluminum- and Boron- Containing MFI- Type zeolites. *Langmuir*, **1992**, *8*, 2172-2177.
- (18) Martin, A.; Berndt, H.; Lohse, U.; Wolf, U. Effect of Si:Al Ratio and type of Binder on the Catalytic Properties of HZSM5 Catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*(8), 1277-1282.
- (19) Kung, M. C.; Kung, H. H. IR Studies of NH₃, Pyridine, CO and NO adsorbed on Transition Metal Oxides. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **1985**, *27*(3), 425-460.
- (20) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559-614.
- (21) Topsøe, N.; Topsøe, H. FTIR Studies of Mo/Al₂O₃ Based Catalysts. *Journal of Catalysis*, **1993**, *139*, 641-651.
- (22) Wachs, I. E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide Catalysts. *Catalysis Today*. **1996**, *27*, 437-455.
- (23) SUPELCO Inc. *Petroleum/chemicals Application Guide*, Bulletin 858B, **1996**.
- (24) Horwood, L. M.; Claridge, T. D. W. *Introduction to organic spectroscopy*. Oxford, **1997**.
- (25) McLafferty, F. W.; Turecek, F. *Interpretation of mass spectra*. University Science Books, **1993**.
- (26) Lee, T. A. *Mass Spectral Interpretation*. John Wiley and Sons, **1998**.
- (27) Miller, R. L.; Ettre, L. S.; Johansen, N. G. Quantitative analysis of hydrocarbons by structural group type in gasolines and distillates. III. Combined use of liquid and gas chromatography. *Journal of Chromatography*, **1983**, *264*, 19-32.
- (28) Domínguez Barrón, M. A. Análisis detallado de hidrocarburos en gasolinas y su confirmación por técnicas espectrométricas, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, **2000**.
- (29) Tong, H. Y.; Karasek, F. W. Flame ionization detector response factors for compound classes in quantitative analysis of complex organic mixtures. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2124-2128.
- (30) Katritzky, A. R.; Ignatchenko, E. S.; Barcock, R. A.; Lobanov, V. S. Prediction of gas chromatographic retention times and response factors using a general quantitative structure-property relationship treatment. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1799-1807.
- (31) Dietz, W. A. *J. Gas Chromatogr.* **1967**, *5*, 68
- (32) Walsh, R. P.; Mortimer, J. V. New way to test product quality. *Hydrocarbon Processing*, **1971**, September, 153.
- (33) Durand, J. P.; Boscher, Y.; Petroff, N. Automatic gas Chromatographic determination of gasoline components. Application to octane number determination. *Journal of Chromatography*, **1987**, *395*, 229-240.

Capítulo 3

Estudio catalítico del proceso de hidroconversión selectiva

3.1 Introducción.....	57
3.2 Catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	59
3.2.1 Experimentación preliminar.....	60
I. Resistencias difusionales externas.....	61
II. Resistencias difusionales internas.....	62
3.2.2 Reactividad de los hidrocarburos modelo y de sus mezclas.....	62
I. Componentes puros.....	63
I.1 Benceno y Tolueno.....	63
I.2 n-heptano.....	63
I.3 Metilciclohexano.....	68
II. Mezclas binarias.....	70
II.1 Tolueno-n-heptano.....	70
II.2 Metilciclohexano-n-Heptano.....	73
II.3 Tolueno-Metilciclohexano.....	75
III. Mezclas ternarias.....	76
3.2.3 Efecto de la concentración de zeolita.....	78
I. Actividad catalítica.....	78
II. Selectividad.....	79
III. Ganancia de RON, pérdida de líquido y ganancia de barril-octano.....	81
IV. Rutas probables de reacción para la hidroconversión selectiva de n-heptano-benceno-tolueno sobre catalizadores HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	82
V. Características relevantes de la distribución de productos.....	88
VI. Interpretación de las rutas probables de reacción en términos de un proceso de reacción en cadena.....	90

3.3 Catalizadores bifuncionales Metal/HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	92
3.3.1 Catalizadores Metal/alúmina.....	92
3.3.2 Catalizadores Metal/HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	94
I. Efecto del tipo de metal y de su contenido. Catalizadores pre-sulfurados.....	94
I.1 Ni/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃	95
I.2 Mo/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃	97
I.3 Pt/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃	98
I.4 Relaciones entre algunos productos de reacción importantes. Catalizadores Metal/HZSM5-Al ₂ O ₃ pre-sulfurados.	98
II. Efecto del pre-tratamiento del catalizador.....	99
II.1 Ni/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃ (pre-reducido).....	101
II.2 Mo/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃ (pre-reducido).....	101
II.3 Pt/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃ (pre-reducido).....	103
II.4 Relaciones entre algunos productos de reacción importantes. Catalizadores Metal/HZSM5-Al ₂ O ₃ pre-reducidos.	103
3.3.3. Comparación de catalizadores (Ni, Mo, o Pt)/HZSM5(x)-Al ₂ O ₃ pre-sulfurados y pre-reducidos.	104
3.4 Análisis del comportamiento de catalizadores con Mo y Mo-P.....	110
3.4.1 Actividad catalítica.....	110
3.4.2 Comparación de catalizadores (Mo o Mo-P)/HZSM5(20)-Al ₂ O ₃ pre-sulfurados.....	112
3.4.3 Ganancia de RON, Barril-Octano y pérdida de rendimiento líquido.....	114
3.5 Resumen de resultados.....	117
Referencias.....	123

3.1 Introducción

Una descripción simplificada de los principales eventos físicos y químicos que ocurren en el proceso de hidroconversión selectiva se presenta en la Figura 3.1 A. En el esquema propuesto para el catalizador se supone que los cristales de zeolita se encuentran distribuidos de forma homogénea sobre la matriz, la cual sirve también como medio de dilución de la zeolita. El metal puede estar distribuido sobre la matriz, pero también sobre la zeolita. La proporción de metal en cada sólido dependerá de varios factores entre ellos están, el tipo de precursor metálico, de su contenido y del método de incorporación. Las partículas de catalizador formarán entonces un sistema bi-disperso con macroporos asociados a la matriz de alúmina, mientras que los cristales de zeolita presentan un sistema microporoso característico. El funcionamiento del catalizador dependerá tanto de la concentración de sitios ácidos (asociados principalmente a la zeolita), como del número de sitios metálicos, en donde la cooperación de ambas funciones modificará la actividad y la selectividad de los catalizadores bifuncionales.

Los procesos de transporte también juegan un papel importante en el funcionamiento de estos catalizadores. Las resistencias difusionales internas se encuentran presentes como una característica particular en las cavidades de la zeolita y esto usualmente modifica la selectividad con respecto a la que se esperaría en sistemas macroporosos.

Los procesos elementales de reacción se desarrollan siguiendo los principios explicados previamente para catalizadores bifuncionales (capítulo 1). Para la conversión de n-heptano por ejemplo (Figura 3.1B), tanto los sitios ácidos como metálicos toman parte en el mecanismo bifuncional, y no sólo el número de sitios es importante, sino que su estructura, tipo de metal, carga metálica etc., afectarán su actividad y selectividad.

Esta breve descripción pone de manifiesto la complejidad involucrada en el proceso. Por lo tanto en esta tesis fue necesario adoptar una estrategia de análisis que permitiera entender el comportamiento de los sistemas catalíticos propuestos, en términos de la información que se deriva de un estudio de reacción. El análisis de estos resultados permitirá establecer los comportamientos típicos de cada sistema catalítico y comprender con mayor profundidad el comportamiento del proceso de hidroconversión selectiva.

Para facilitar la interpretación de los resultados experimentales de hidroconversión selectiva, y con esto hacer más clara la exposición de este capítulo, se consideró necesario incorporar algunos resultados de caracterización que se presentan más adelante en los capítulos 4 y 5.

En la sección 3.1 se presenta una breve descripción fenomenológica del proceso de hidroconversión selectiva.

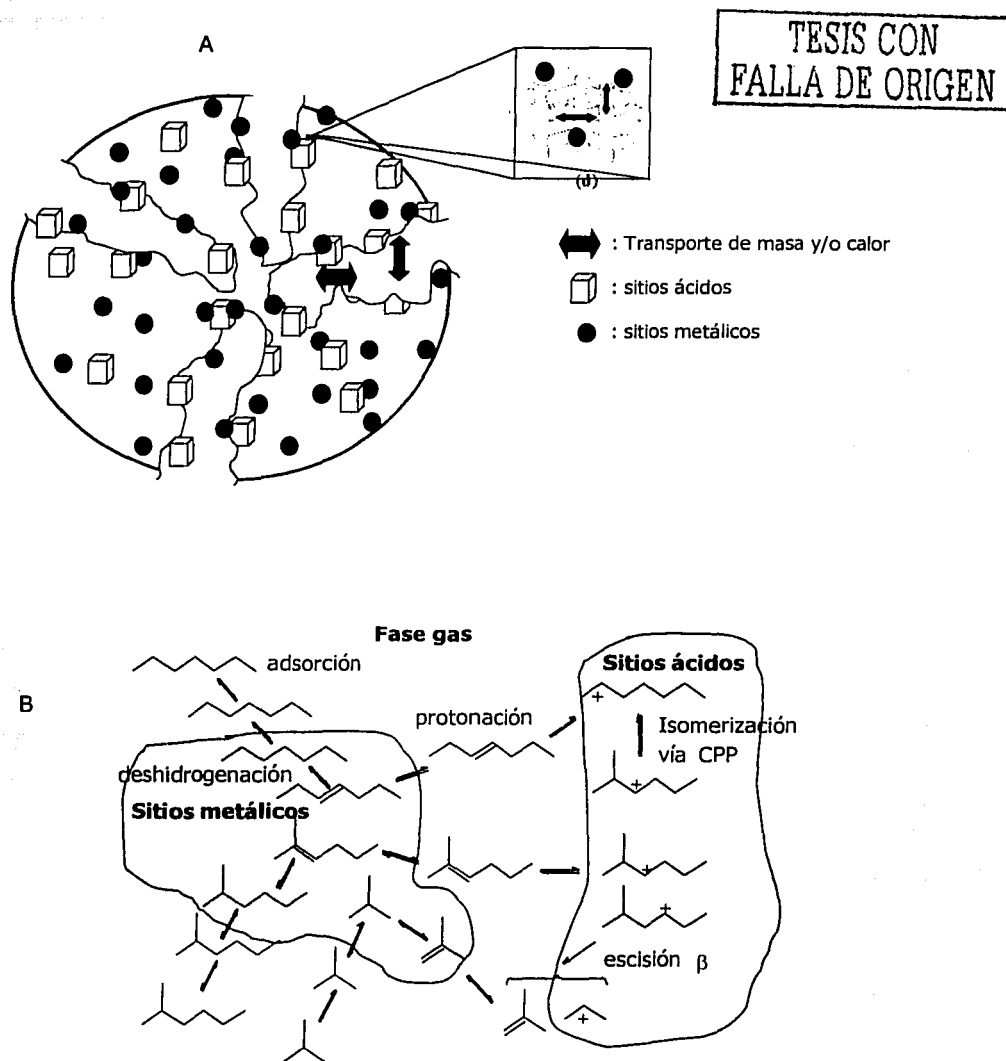


Figura 3.1 (A) Descripción fenomenológica simplificada del proceso de hidroconversión selectiva; (B) esquema de reacción propuesto por Thybaut et al.¹ para la hidrodesintegración de n-heptano.

En la sección 3.2 se analiza el comportamiento de los catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃ respecto a su actividad y selectividad en el proceso. Se realizaron experimentos catalíticos con los hidrocarburos puros, mezclas binarias y ternarias que se utilizan como reactivos en el estudio (n-heptano, Benceno, Tolueno, Metilciclohexano) con el fin de conocer los productos característicos de cada hidrocarburo modelo y estudiar sus interacciones. La información obtenida en esta parte del estudio se aprovechó para establecer los balances de materia en el sistema. De esta forma se definieron los parámetros que caracterizan el comportamiento de los catalizadores: conversión, selectividad, índice de captación e índice de isomerización + (dimerización-desintegración), así como la ganancia en RON, la ganancia en barril-octano y la pérdida de rendimiento líquido. El estudio de estos sistemas permitió establecer las rutas de reacción más importantes y comprender el funcionamiento del proceso de hidroconversión selectiva sobre catalizadores puramente ácidos.

En la sección 3.3 se estudian los catalizadores llamados bifuncionales, formulados con un componente metálico del grupo (Ni, Mo o Pt) sobre HZSM5(x)-Al₂O₃. El estudio de estas formulaciones se centró en el análisis de diversos factores que afectan su balance ácido/metal como son: el tipo y contenido de metal, el contenido de zeolita y el pre-tratamiento del catalizador. El análisis de estos factores permitió conocer con detalle el comportamiento catalítico característico de cada sistema y con esta información se seleccionó una formulación particular para profundizar más en su estudio.

En la sección 3.4 se amplió el estudio para formulaciones con Molibdeno y se analizó el comportamiento de catalizadores Mo-P/HZSM5(x)-Al₂O₃.

Finalmente en la sección 3.5 se presenta un breve resumen del capítulo y un análisis de los resultados más relevantes del estudio.

3.2 Catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃

En la primera parte de esta sección se definen las condiciones de operación para trabajar en ausencia de resistencias difusionales externas, verificar la estabilidad del catalizador y corroborar la reproducibilidad de los experimentos catalíticos. Además se realiza la estimación de la influencia de las resistencias difusionales internas en el proceso de hidroconversión selectiva. Enseguida se realiza un análisis detallado de la reactividad de los componentes puros y de sus mezclas binarias y ternarias, con el objeto de identificar sus productos característicos, y así poder esclarecer el origen de los productos observados. Al final de esta sección se estudia el efecto de la concentración de zeolita en los catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃ poniendo especial énfasis en el análisis de actividad y selectividad.

3.2.1 Experimentación preliminar

El tiempo de estabilización del catalizador, que representa el intervalo de tiempo desde $t=0$ min hasta $t=t$, después del cual no se presenta una desactivación apreciable del catalizador, se determinó en un experimento realizado por 10 h (Figura 3.2). Los resultados indicaron que después de 3 horas de reacción, la actividad del catalizador prácticamente permaneció constante. Los resultados que se presentan en la Tabla 3.1 y en el resto de la tesis, corresponden a un tiempo de reacción de 6 horas. La baja tendencia a la desactivación de los catalizadores es una característica asociada con la estructura porosa de esta zeolita, la cual minimiza la formación de precursores de carbón². Además a las condiciones de operación del estudio (alta presión parcial de hidrógeno) no se favorece la polimerización de fragmentos olefínicos, que usualmente son precursores de carbón en este tipo de procesos³.

Adicionalmente, experimentos sin catalizador indicaron la inexistencia de pérdida de producto líquido por arrastre, por lo cual la disminución del rendimiento líquido durante los experimentos de hidroconversión es atribuible únicamente a la producción de gases ligeros. Algunos experimentos se repitieron hasta por tres veces, con lo cual se pudo constatar la existencia de variaciones menores de 2% tanto en la conversión de n-heptano como en las determinaciones de rendimiento líquido.

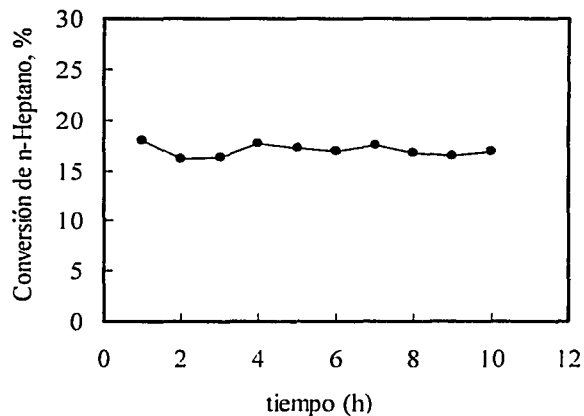


Figura 3.2 Conversión de n-heptano como función del tiempo de operación del catalizador. $T=355$ °C, $P=28$ kg/cm², $LHSV=10$ h⁻¹, y relación molar $H_2/HC=2$.

I. Resistencias difusionales externas

Para verificar la posible existencia de resistencias difusionales externas se llevaron a cabo experimentos de reacción utilizando el catalizador monofuncional HZSM5(20)-Al₂O₃ y n-heptano como carga al reactor. Se modificó la cantidad de catalizador (W_{cat}), manteniendo constante el tiempo de contacto W_{cat}/F_o mediante el cambio proporcional de los flujos de líquido e hidrógeno. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 355 °C, $P= 28 \text{ kg/cm}^2$, $LHSV= 2.6 \text{ h}^{-1}$, y una relación molar de $H_2/HC= 2$. En la Figura 3.3 se puede apreciar que al aumentar al doble y al triple los flujos de reactivos, se obtuvo una conversión de n-heptano de aproximadamente 50%, la cual prácticamente permaneció constante, por lo que en este intervalo de operación, estas resistencias se pueden considerar poco importantes.

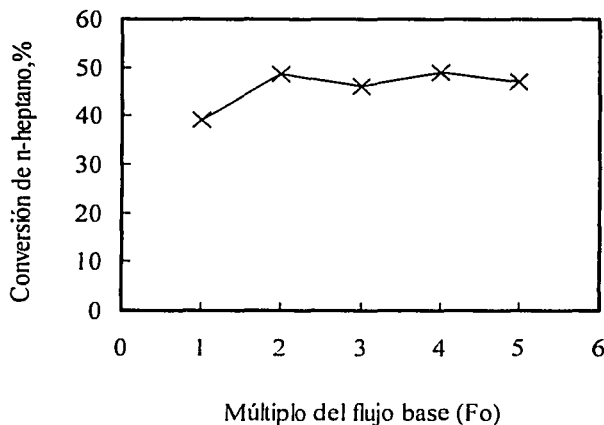


Figura 3.3 Verificación experimental de las resistencias externas: flujo base de hidrocarburo = 6 ml/h, flujo base de $H_2= 120 \text{ ml/min}$.

II. Resistencias difusionales internas

En el apéndice C se presentan los cálculos realizados para la estimación de la influencia de las resistencias internas en el proceso de hidroconversión selectiva. Los resultados que arrojan los criterios reportados en la literatura⁴⁻⁶ indicaron que las resistencias difusionales internas en los mesoporos del catalizador son de poca importancia en el proceso de hidroconversión selectiva. Con respecto a las resistencias internas en los microporos de la zeolita, el análisis realizado para la transformación de n-heptano sugiere que los procesos de transporte interno en los poros de la zeolita son de poca importancia. Esto aún cuando para la estimación se utilizó un dato de difusividad efectiva muy pequeño⁷ (1×10^{-8} cm²/s). Este resultado se debe tanto al diámetro crítico de la molécula lineal de n-heptano (menor de 5 Å)⁸, como al tamaño de cristal de la zeolita ($d_z = 3$ μm).

Cuando se revisó la importancia de las resistencias difusionales internas para la transformación del tolueno, tomando en este caso un valor de difusividad efectiva similar al que reporta Post⁷ para el benceno o p-xileno (10^{-7} cm²/s), los resultados indicaron que dichas resistencias también son de poca importancia en el proceso. En contraste, para el caso del o-xileno, el valor de difusividad efectiva reportado por Olson et al.⁹ es del orden de 10^{-10} cm²/s. Con este dato el número de Weisz⁴ tomó un valor relativamente grande ($\cong 6.15$) indicando que el proceso de difusión interna fue lento comparado con el proceso químico de la reacción. Por lo tanto, se espera que para los aromáticos alquilados de mayor peso molecular y para algunas isoparafinas y cicloparafinas con dos o más ramificaciones, las resistencias internas sean de mayor importancia. Como se anticipó en la introducción de esta tesis, las propiedades de selectividad de forma asociadas con la zeolita HZSM5, incluyendo las resistencias difusionales internas y las restricciones estéricas, serán de importancia en el proceso, modificando la actividad y selectividad de los catalizadores.

3.2.2 Reactividad de los hidrocarburos modelo y de sus mezclas

Como se mencionó anteriormente, la gasolina FCC hidrotratada contiene aproximadamente 70% de parafinas, 20% de aromáticos y 10% de cicloparafinas. Con el objeto de estudiar el comportamiento de una mezcla modelo constituida por este tipo de hidrocarburos, se seleccionaron moléculas que se encuentran dentro del intervalo de ebullición de la gasolina: parafinas: n-heptano; aromáticos: benceno y tolueno; cicloparafinas: metilciclohexano. Con cada una de estas moléculas en forma individual, y con sus mezclas binarias y ternarias, se realizaron experimentos de hidroconversión y posteriormente se analizaron sus características de actividad y selectividad.

I. Componentes puros

I.1 Benceno y Tolueno

A las condiciones de operación utilizadas en el estudio de reacción, el benceno presentó una reactividad baja hacia las reacciones de hidroconversión sobre el catalizador HZSM5(20)-Al₂O₃. Este comportamiento es originado por la gran estabilidad del anillo aromático de esta molécula. Sin embargo, los estudios por infrarrojo presentados en el capítulo 5 de esta tesis, mostraron que el benceno es capaz de interactuar fuertemente con los sitios de Brönsted internos y con los grupos silanol externos de la zeolita HZSM5. Por lo tanto es factible que esta molécula aromática logre penetrar a las cavidades de la zeolita e interactúe con los sitios ácidos de Brönsted, pero su transformación química se encuentra limitada sobre este catalizador ácido.

La reactividad del tolueno también fue muy baja sobre el catalizador HZSM5(20)-Al₂O₃, de hecho a 315 y 355 °C, la conversión de esta molécula fue de tan sólo 0.8% y 1.4%, respectivamente. Los productos principales fueron hidrocarburos ligeros y cantidades pequeñas de benceno y de xilenos. Estos resultados indican que las reacciones de dismutación del tolueno fueron poco favorecidas a las condiciones de operación del estudio. De hecho, el proceso para la producción de xilenos por medio de la dismutación de Tolueno¹⁰ sobre HZSM5, usualmente se lleva a cabo a temperaturas mayores de 400 °C. Los estudios por infrarrojo también presentaron evidencias de una fuerte interacción del tolueno con los sitios ácidos de la zeolita HZSM5 (ver capítulo 5). En este caso, la presencia del grupo metilo le proporciona un carácter más básico al anillo aromático y al mismo tiempo le da la posibilidad de llevar a cabo, aunque en menor grado, reacciones bimoleculares de dismutación.

I.2 n-Heptano

La reacción de n-heptano sobre este mismo catalizador a 315 y 355 °C, dio como resultado la distribución de hidrocarburos presentada en la Tabla 3.1. La conversión de n-heptano fue de 19 % a 315 °C y prácticamente se duplicó al incrementar la temperatura en 35 °C. Los productos principales fueron hidrocarburos saturados de 3 y 4 átomos de carbono, provenientes de la desintegración del n-heptano. En los grupos C₅, C₆ y C₇ se encontraron predominantemente parafinas, isoparafinas y cicloparafinas de 5, 6 y 7 átomos de carbono. Debido a que las relaciones C₅/C₂ y C₆/C₁ fueron en general muy altas, el origen de los productos C₅ y C₆ se le atribuyó a reacciones consecutivas de alquilación alifática-desintegración.⁹ Estas reacciones producen hidrocarburos ligeros, entre los que se

⁹ Este tipo de reacciones se han propuesto en diversos estudios^{11, 12} para explicar la formación de hidrocarburos C₅ y C₆ en las reacciones de hidroconversión de n-heptano. En el mecanismo de reacción denominado dimerización-desintegración, se produce la dimerización entre un ión carbenio y una olefina C₇ para posteriormente, por escisión β, generar diversos productos ligeros (<C₇) incluyendo a los hidrocarburos C₅ y C₆.

encuentran los isómeros de los grupos C₅ y C₆. Por otra parte, la producción de hidrocarburos pertenecientes a los grupos C₈, C₉, C₁₀, (formados principalmente por aromáticos alquilados) fue en general baja a 315 °C. A mayor temperatura (355 °C) las reacciones de ciclización y aromatización se vieron más favorecidas sobre este catalizador. Los productos más pesados (simbolizados como C₁₀₊) sólo se detectaron como trazas.

Tabla 3.1 Distribución de productos para la hidroconversión de n-heptano sobre el catalizador HZSM5(20)-Al₂O₃. T= 315 y 355 °C, P= 28 kg/cm², LHSV= 10 h⁻¹, y relación molar H₂/HC= 2.

Producto	% mol		Producto	% mol	
	315 °C	355 °C		315 °C	355 °C
Propano	10.43	19.02	2,2-Dimetilhexano	0.23	0.05
Propileno	0.10	0.25	2,3,4-Trimetilpentano	0.04	0.07
l-Butano	4.49	7.50	Tolueno	0.21	0.27
Butenos	0.45	0.78	Isoparafinas C ₈	0.22	0.48
n-Butano	5.30	9.37	Cicloparafinas C ₈	---	0.21
l-Pentano	1.04	2.52	Octenos	0.05	0.14
Pentenos	0.47	0.62	n-Octano	0.14	0.19
n-Pentano	2.21	4.06	Etilbenceno	---	0.06
2,3-Dimetilbutano	0.06	0.16	m-Xileno	0.05	0.15
2-Metilpentano	0.59	1.20	p-Xileno	---	0.20
3-Metilpentano	0.19	0.56	Isoparafinas C ₉	0.03	0.15
n-Hexano	1.14	1.71	Cicloparafinas C ₉	0.04	0.11
Hexenos	0.13	0.14	o-Xileno	---	0.05
2,2-Dimetilpentano	0.04	0.19	n-Propilbenceno	---	0.03
2,4-Dimetilpentano	0.03	0.05	m-Etiltolueno	---	0.15
Benceno	---	0.06	p-Etiltolueno	---	0.13
3,3-Dimetilpentano	0.02	0.02	1,3,5-Trimetilbenceno	---	0.03
2-Metilhexano	0.40	0.59	o-Etiltolueno	---	0.03
2,3-Dimetilpentano	0.06	0.15	1,2,4-Trimetilbenceno	---	0.06
3-Metilhexano	0.32	0.62	Parafinas C ₁₀	---	0.03
Dimetilciclopentanos	0.14	0.53	1,3-Dietilbenceno	---	0.03
3-Etilpentano	0.10	0.10	1-Metil-3-propilbenceno	---	0.04
Heptenos	0.01	0.02	1-Metil-4-propilbenceno	---	0.06
n-Heptano	70.74	46.13	No identificados	0.32	0.41
Metilciclohexano	0.21	0.52	TOTAL	100.00	100.00

Como se muestra en la Tabla 3.1 la producción de hidrocarburos ligeros se incrementó al aumentar la temperatura, lo cual es razonable si se considera que las reacciones de desintegración, por tener un carácter endotérmico, se favorecen a temperaturas altas. En esta tabla también se puede apreciar que la relación isobutano/n-butano ($iC_4/n-C_4$) presentó un valor de 0.8 para ambas temperaturas, indicando que la producción de n-butano se favorece ligeramente a conversiones altas ($> 19\%$) sobre el catalizador monofuncional. A partir del análisis sobre las posibilidades de desintegración del n-heptano (Figura 3.4), se encontró que la producción de n-butano se lleva a cabo principalmente por medio de la escisión β tipo C de los isómeros 2-Metilhexano, 3-Metilhexano y 2,3-Dimetilpentano^{13, 14}. Es probable entonces que la mayor generación de los isómeros mono-ramificados del n-heptano favorezca la producción de n-butano. El isobutano también fue un producto importante en este caso, lo que habla de que la desintegración de los isómeros bi-ramificados también contribuye a la producción de hidrocarburos ligeros.

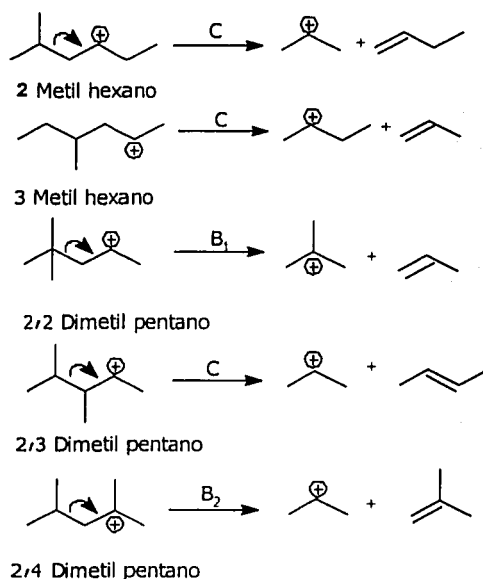


Figura 3.4. Posibilidades de desintegración de los isómeros mono-ramificados y bi-ramificados del n-heptano, considerando sólo iones carbenio secundarios y terciarios¹³.

Los isómeros del n-heptano más favorecidos fueron el 2-Metilhexano y el 3-Metilhexano. A 315 °C la relación $2MC_6/3MC_6$ fue de 1.25^a, lo cual coincide con estudios recientes, en donde se demostró, por medio de un estudio de dinámica molecular, que el isómero 2-Metilhexano se difunde más fácilmente dentro de los poros de las zeolitas ZSM-22 y ZSM-23, comparado con el 3-Metilhexano¹⁵. En la Tabla 3.2 también se puede apreciar que el porcentaje de isómeros bi-ramificados es bajo y que se encuentra alejado del equilibrio termodinámico. Este resultado se puede explicar por las restricciones estéricas y/o difusionales que impone la zeolita HZSM5 para la producción de isómeros multi-ramificados, pero también esto podría ser originado por la mayor rapidez de desintegración de los isómeros bi-ramificados¹⁶.

Tabla 3.2 Distribución normalizada de los isómeros del n-heptano, y sus valores de equilibrio^b.

Isómeros del n-heptano	% mol	% mol	Equilibrio ^a
	315 °C	355 °C	320 °C
2-Metilhexano	44.37	36.06	17.22
3-Metilhexano	35.60	37.42	21.27
2,2-Dimetilpentano	4.55	11.58	21.19
2,3-Dimetilpentano	7.07	9.28	26.71
2,4-Dimetilpentano	5.22	2.99	5.86
3,3-Dimetilpentano	3.19	2.67	7.75

^bDistribución de iso-heptanos al equilibrio reportados por Vazquez et al.¹⁴.

Se realizó un balance global de átomos de carbono en el sistema, con el objeto de conocer la distribución de moles de carbono en los diferentes grupos de productos. El número de moles de carbono antes de la reacción (nC_{tot}^o) debe de ser igual al número de moles después de la reacción (nC_{tot}).

$$\begin{aligned}
 nC_{tot}^o = nC_{tot} = nC_{C4-} + nC_{C5} + nC_{C6} + nC_{C7} + nC_{C8} + nC_{C9} + \\
 nC_{C10} + nC_{C10+} + nC_{reactivos}
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

^a La relación de $2MC_6/3MC_6$ es muy próxima a su valor de equilibrio (aproximadamente igual a uno) lo cual indica que la conversión entre estos dos isómeros es muy rápida, ya que el valor esperado de esta relación, considerando que ambos isómeros se producen únicamente vía un mecanismo de ciclopropano protonado, debería ser de 2/3 de acuerdo con Vazquez et al.¹⁴

Las moles totales de carbono después de la reacción se distribuyen sobre los 8 grupos de productos presentados en la Tabla 3.3. Con la intención de simplificar la interpretación de resultados, se definieron 3 subgrupos de productos, los cuales caracterizan de una forma global la selectividad del sistema. El primer subgrupo lo forman los productos ligeros C₄⁻, los cuales contribuyen básicamente a la pérdida de rendimiento líquido y no contribuyen al incremento del número de octano del producto. El segundo subgrupo (C₅-C₇) está formado por hidrocarburos C₅, C₆ y C₇, cuyos principales componentes son parafinas, isoparafinas y cicloparafinas, que tienen una aportación importante al incremento del número de octano. El subgrupo C₈⁺ está formado principalmente por aromáticos alquilados, y su aportación al incremento del número de octano también es importante.

Tabla 3.3 Balance en moles de átomos de carbono para la hidroconversión de n-heptano.

	Producto de reacción		
	carga	315 °C	355 °C
		% mol de carbono	
C ₄ ⁻		60.57	55.65
C ₅		15.35	15.45
C ₆		10.49	9.97
C ₇		8.23	9.01
C ₈		4.80	5.94
C ₉		0.57	3.16
C ₁₀		---	0.79
C ₁₀ ⁺		---	---
n-Heptano	6.994	5.61	4.02
nC _{total}	6.994	6.98	6.97
γ _c , %	----	5.37	9.91
Y _{i+dd} , %	----	34.06	34.44

En el sistema se debe cumplir que el número de moles de carbono del n-heptano transformado, debe de corresponder con las moles de los grupos C₄⁻, C₅-C₇ y C₈⁺. Haciendo uso de esta información, se definieron dos parámetros importantes del sistema reaccionante: el índice de captación y el índice de [isomerización+(dimerización-desintegración)]:

$$\text{Índice de captación (\%)}: \quad \gamma_c = \frac{nC_{\text{grupoC8+}}}{nC_{C4-} + nC_{C5-C7} + nC_{C8+}} \times 100 \quad (3.2)$$

Índice de [isomerización+(dimerización-desintegración)] (%):

$$\gamma_{i+dd} = \frac{n_{C_{\text{gniposC5-C7+}}}}{n_{C_{C4-}} + n_{C_{C5-C7}} + n_{C_{C8+}}} \times 100 \quad (3.3)$$

Ambos parámetros proporcionan una medida de la forma en que se distribuyen las moles de átomos de carbono del n-heptano transformado. γ_c proporciona una medida del porcentaje de n-heptano aprovechado para formar aromáticos alquilados, principalmente, mientras que γ_{i+dd} es una medida de la importancia relativa de las reacciones de isomerización y dimerización-desintegración del n-heptano. El porcentaje restante ($100 - \gamma_c - \gamma_{i+dd}$) corresponde a las moles de carbono presentes como productos ligeros (γ_L). Para este caso particular, en vista de que no existen aromáticos presentes en la carga, las moles de aromáticos que aparecen como productos se consideran como fragmentos captados. Más adelante se modificará esta definición para adaptarlas a las cargas con compuestos aromáticos.

Para la hidroconversión de n-heptano, la captación de fragmentos fue de 5% a 315 °C y esta se duplicó a 355 °C. Esta se produjo por medio de reacciones de ciclización-aromatización que conducen a compuestos aromáticos alquilados, lo cual se vio favorecido a temperaturas altas. La producción de hidrocarburos C₅-C₇ también fue importante y γ_{i+dd} se mantuvo en un valor aproximadamente constante de 34% a ambas temperaturas. En este caso la selectividad hacia productos ligeros predominó sobre los grupos restantes. Del total de moles de carbono que se transformaron, aproximadamente el 60% apareció como productos ligeros y el 40 % restante como productos C₅-C₇.

I.3 Metilciclohexano

Cuando la reacción se realizó utilizando metilciclohexano como carga, las conversiones fueron menores, comparadas con la reacción del n-heptano (Tabla 3.4). La ruptura de los enlaces carbono-carbono de los iones alquil-carbenio cíclicos se caracteriza por ser una reacción lenta, lo cual se ha explicado en términos de una orientación poco favorecida de los orbitales moleculares durante la etapa de escisión β^{17} . A 315 °C sólo se convirtió 2.7 % del metilciclohexano alimentado, y los productos principales fueron hidrocarburos ligeros C₄-. A 355 °C se obtuvo una conversión de 8.8 %, siendo los productos principales hidrocarburos ligeros e isómeros del metilciclohexano. Con este reactivo, la isomerización, seguida de la desintegración del metilciclohexano y la producción de hidrocarburos C₅-C₇, fueron las reacciones dominantes. También es interesante notar que el rendimiento de heptanos fue bajo, indicando que después de la apertura del anillo, la desorción de los iones alquil-carbenio

resultantes fue una etapa lenta. Esto les permitió llevar a cabo reacciones consecutivas de desintegración para producir fragmentos pequeños, principalmente C₃ y C₄. De hecho a 315 °C los principales productos de desintegración fueron el propano y el isobutano (isobutano/n-butano=3.2), lo cual coincide con los resultados reportados por Weitkamp et al.¹⁸ utilizando un catalizador de Pt/HZSM5. A 355 °C, además de las reacciones de isomerización, apertura del anillo y desintegración, estuvo presente, aunque en menor proporción, la formación de aromáticos C₈+, indicando que las reacciones secundarias como la ciclización y aromatización también se llevan a cabo a estas condiciones.

Tabla 3.4 Distribución de productos para la hidroconversión de metilciclohexano sobre el catalizador HZSM5(20)-Al₂O₃.^a

Producto	% mol 315 °C	% mol 355 °C	Producto	% mol 315 °C	% mol 355 °C
Propano	1.39	3.77	t-1,2-Dimetilciclopentano	0.04	0.10
i-Butano	0.42	0.57	Olefinas C ₇	---	0.12
butenos	---	0.02	Heptanos	0.23	0.13
n-Butano	0.13	1.33	Metilciclohexano	97.29	91.21
i-Pentano	---	0.11	Etilciclopentano	0.07	0.28
n-Pentano	---	0.37	Parafinas C ₈	---	0.23
n-Hexano	---	0.06	Tolueno	0.08	0.14
Metilciclopentano	---	0.19	n-Propilciclopentano	---	0.05
Ciclohexano	---	0.06	1,3,5-Trimetilciclohexano	---	0.06
1,1-Dimetilciclopentano	---	0.01	Alquil-aromáticos C ₈ +	---	0.16
c-1,3-Dimetilciclopentano	0.14	0.36	No identificados	0.12	0.41
t-1,3-Dimetilciclopentano	0.09	0.26	TOTAL	100.00	100.00

^aLas condiciones de operación de los experimentos fueron T= 315 y 355 °C, P= 28 kg/cm², LHSV= 10 h⁻¹, y relación molar H₂/HC= 2.

Como se menciona en la literatura¹⁸ la isomerización tipo B del metilciclohexano presenta un efecto muy marcado de selectividad de forma. La baja producción de los isómeros 1,1-Dimetilciclopentano y 1,2-Dimetilciclopentano (Tabla 3.5) es el resultado de restricciones estéricas en los poros de la zeolita HZSM5. Además, las diferencias que pudieran presentar estas cicloparafinas en su difusividad efectiva, también pueden contribuir a la baja producción observada experimentalmente, comparados con los isómeros 1,3-Dimetilciclopentanos. Ambos factores finalmente podrían explicar las diferencias

observadas en la composición de los isómeros del metilciclohexano con respecto a sus valores de equilibrio (Tabla 3.5).

Tabla 3.5 Distribución normalizada de los isómeros del metilciclohexano, y sus valores de equilibrio^a.

Isómeros del Metilciclohexano	% mol	% mol	Equilibrio ^a
	315 °C	355 °C	327 °C
Etilciclopentano	19.81	27.89	15.03
1,1-Dimetilciclopentano	1.63	1.17	14.70
c-1,2-Dimetilciclopentano	---	---	5.88
t-1,2-Dimetilciclopentano	10.96	10.03	26.96
c-1,3-Dimetilciclopentano	41.90	35.20	22.89
t-1,3-Dimetilciclopentano	25.70	25.71	14.54

^aDistribución de equilibrio reportada por Weltkamp et al.¹⁸.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II. Mezclas binarias

En las Tablas 3.6-3.9 se presenta la distribución de productos para la hidroconversión de las mezclas binarias Tolueno/n-heptano, MCHA/n-heptano y Tolueno/MCHA.

II.1 Tolueno/n-heptano

Con esta mezcla la conversión de n-heptano disminuyó 7.7% y 6.45% a 315 y 355 °C, respectivamente, con respecto a la reacción del n-heptano (Tabla 3.6). Todo parece indicar que la menor concentración de este reactivo en la mezcla de reacción afectó su rapidez de transformación. Además, la conversión de Tolueno aumentó de forma considerable con respecto a la hidroconversión de esta molécula individual, siendo de 20% a 315 °C y de 35 % a 355 °C.

La producción de aromáticos alquilados se incrementó 3 % mol a 315 °C, mientras que los productos ligeros disminuyeron aproximadamente 8% mol, con respecto a la reacción del n-heptano (Tabla 3.6). En este caso, la captación de fragmentos fue de 11 % a 315 °C, principalmente debido a

reacciones de alquilación del tolueno^a. Un balance de anillos aromáticos indicó la escasa producción de nuevos aromáticos durante la reacción, por lo que la mayor proporción de los fragmentos producidos durante la desintegración del n-heptano se aprovecharon para formar grupos alquilo en los productos C₈+. Con esta mezcla, aproximadamente 30 % de moles de carbono del n-heptano que se transformó, fueron hidrocarburos del grupo C₅-C₇.

Como se aprecia en la Tabla 3.7 la distribución normalizada de los isómeros del n-heptano sigue un comportamiento similar al que se discutió previamente para la reacción de n-heptano. Con la incorporación del tolueno a la mezcla de reacción, se abre una nueva ruta de reacción en el sistema, permitiendo a los iones carbenio pequeños, principalmente C₃+ reaccionar con el tolueno de la fase gas, produciendo una cantidad apreciable de isopropil-toluenos y n-propiltoluenos. También se detectaron a los isómeros de los xilenos y etiltoluenos, aunque en menor proporción. Como se mencionó anteriormente, estos aromáticos alquilados se producen durante la hidroconversión del n-heptano vía reacciones de ciclización y aromatización. La composición de equilibrio de estos dos grupos de alquil-aromáticos se muestra en la Tabla 3.7, donde se puede apreciar que la producción de p-xileno y p-etiltolueno exceden sus composiciones de equilibrio. Esto es una consecuencia de la mayor difusividad efectiva de estos productos, comparados con los isómeros orto- y meta-⁵⁻⁷

En esta tabla también se puede apreciar que las relaciones iC₄/n-C₄ e iC₅/n-C₅ se aproximaron a sus valores de equilibrio, mientras que la relación iC₆/n-C₆ lo excedió. Este último resultado probablemente se deba a una forma de desintegración favorecida, en la ruta de (dimerización-desintegración) del n-heptano, la cual produciría principalmente los isómeros 2- y 3- metilpentanos.

Los resultados anteriores indican que las reacciones de alquilación del tolueno se favorecieron con el incremento de la concentración de aromáticos. Esto debido a que la reacción de alquilación aromática ocurre por un mecanismo bimolecular, donde los reactivos son un aromático y un ion alquil-carbenio proveniente de la desintegración del n-heptano. Además, las restricciones estéricas en los poros de la zeolita limitaron la formación de productos pesados C₁₀+, y los efectos de selectividad de forma se hicieron presentes al incrementar la selectividad hacia los isómeros para-xileno y para-etiltolueno.

^a El índice de captación se definió en este caso como el número de moles de carbono presentes en los grupos alquilo adicionadas a los compuestos aromáticos originales, dividido entre el número de moles de carbono del n-heptano transformado, multiplicado por cien.

Tabla 3.6 Distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla n-heptano-Tolueno sobre el catalizador HZSM5(20)-Al₂O₃.^a

Producto	% mol		Producto	% mol	
	315 °C	355 °C		315 °C	355 °C
Propano	6.21	16.81	3-Etilpentano	0.07	0.07
Propileno	0.21	0.15	Olefinas C ₇	---	0.15
i-Butano	2.98	5.99	n-heptano	56.99	37.77
n-Butano	3.04	7.04	Tolueno	21.76	17.60
Butenos	0.30	0.51	n-octano	0.08	0.11
i-Pentano	0.68	1.52	Isoparafinas C ₈	0.10	0.25
n-Pentano	1.58	2.57	Cicloparafinas C ₈	---	0.14
Olefinas C ₅	0.18	0.34	Etilbenceno	---	0.04
2,2-Dimetilbutano	---	0.01	m-Xileno	0.05	0.14
Ciclopentano	---	0.02	p-Xileno	---	0.18
2,3-Dimetilbutano	---	0.10	o-Xileno	---	0.05
3-Metilpentano	0.12	0.32	n-Propilbenceno	---	0.04
n-Hexano	0.78	1.04	m-Etiltolueno	0.06	0.40
Olefinas C ₆	---	0.15	p-Etiltolueno	0.10	0.34
2,2-Dimetilpentano	0.03	0.01	1,2,3-Trimetilbenceno	0.28	0.47
Metilciclopentano	---	0.13	1-Metil-4-i-propilbenceno	0.90	0.61
2,4-Dimetilpentano	0.02	0.03	1-Metil-3-propilbenceno	0.46	1.01
Benceno	---	0.08	1-Metil-4-propilbenceno	0.53	0.70
3,3-Dimetilpentano	0.01	0.02	1-Metil-2-propilbenceno	---	0.05
2-Metilhexano	0.26	0.34	1,2-Dimetil-3-etilbenceno	---	0.13
2,3-Dimetilpentano	0.04	0.09	n-Undecano	0.23	0.16
Cicloparafinas C ₇	1.12	0.80	1,2,3,4-Tetrametilbenceno	0.27	0.33
3-Metilhexano	0.21	0.35	No identificados	0.35	0.84
			TOTAL	100.00	100.00

^aComposición de la carga (% mol): n-heptano (72.68 %), Tolueno (27.11%). Las condiciones de operación de los experimentos fueron T= 315 y 355 °C, P= 28 kg/cm², LHSV= 10 h⁻¹, y relación molar H₂/HC= 2.

Tabla 3.7 Distribución normalizada de isoheptanos y algunas relaciones de productos para la hidroconversión de la mezcla n-heptano-Tolueno.

Producto	% mol		Equilibrio
	315 °C	355 °C	
<i>Isoheptanos</i>			
2-Metilhexano	45.62	40.49	17.22 ^a
3-Metilhexano	36.84	41.66	21.27
2,2-Dimetilpentano	5.26	1.19	21.19
2,3-Dimetilpentano	7.02	10.71	26.71
2,4-Dimetilpentano	3.51	3.57	5.86
3,3-Dimetilpentano	1.75	2.38	7.75
TOTAL	100.0	100.0	100.0
iC ₄ /n-C ₄	0.98	0.85	1.4 ^b
IC ₅ /n-C ₅	0.42	0.59	0.34 ^c
IC ₆ /n-C ₆	0.15	0.41	2.5 ^c
Xilenos	meta	---	39.19
	para	---	48.19
	orto	---	12.62
Etiltoluenos	meta	35.33	54.04
	para	64.67	45.96
	orto	---	7.0

^aDistribución de iso-heptanos al equilibrio reportados por Vazquez et al.¹⁴

^bRelación de equilibrio reportada por Lugstein et al.¹⁹

^cRelaciones de equilibrio reportadas por Gatica²⁰.

^dDistribución de xilenos al equilibrio reportados por Hanson y Engel²¹.

^eDistribución de etiltoluenos al equilibrio reportados por Olah y Molnar²²

II.2 Metilciclohexano/n-heptano

Con la mezcla binaria MCHA/nC₇ se obtuvo una conversión de n-heptano de 25% a 315°C (Tabla 3.8), que es 4% menor a la obtenida con la mezcla de n-heptano-Tolueno. Este resultado puede explicarse por posibles efectos de adsorción competitiva, originados por la mayor basicidad del tolueno, comparado con el Metilciclohexano. La distribución de productos no cambió significativamente con respecto a la reacción del n-heptano. De hecho, la distribución normalizada de los isómeros bi-ramificados del n-heptano también sufrió desviaciones con respecto a sus valores de equilibrio, efecto previamente asociado con los efectos de selectividad de forma de la zeolita HZSM5. Adicionalmente, a esta temperatura se produjo una pequeña cantidad de aromáticos alquilados, producto de reacciones

de ciclización y aromatización. Esto dio como resultado una captación de fragmentos de 1% a 315 °C. Con esta mezcla, al igual que para la reacción de n-heptano o metilciclohexano, los productos de importancia para el incremento del número de octano se encontraron en el grupo C₅-C₇.

Tabla 3.8 Distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla n-heptano-Metilciclohexano sobre el catalizador HZSM5(20)-Al₂O₃.

Producto	% mol 315 °C	Producto	% mol 315 °C
Propano	5.51	Etilciclopentano	0.08
Propileno	0.09	Tolueno	0.64
I-Butano	2.61	n-octano	0.13
Butenos	0.33	Isoparafinas C ₈	0.33
n-Butano	4.22	Octenos	0.09
I-Pentano	1.07	Cicloparafinas C ₈	0.17
n-Pentano	2.57	Etilbenceno	---
2-Metilpentano	0.58	m-Xileno	0.10
3-Metilpentano	0.20	p-Xileno	0.20
n-Hexano	1.11	o-Xileno	0.05
Metilciclopentano	0.12	Isoparafinas C ₉	---
Benceno	---	Cicloparafinas C ₉	0.12
Ciclohexano	0.25	2,6-Dimetiloctano	0.03
2-Metilhexano	0.39	n-Propilbenceno	0.05
2,3-Dimetilpentano	0.05	m-Etiltolueno	0.13
3-Metilhexano	0.34	p-Etiltolueno	0.17
2,4-Dimetilpentano	0.03	1,3,5-Trimetilbenceno	0.05
3,3-Dimetilpentano	0.02	o-Etiltolueno	0.05
1,1-Dimetilciclopentano	0.01	Parafinas C ₁₀	0.09
c-1,3-Dimetilciclopentano	0.10	1,2,4-Trimetilbenceno	0.06
t-1,3-Dimetilciclopentano	0.09	c-1-Metil-4-isopropilciclohexano	0.04
3-Etilpentano	0.08	C ₁₁	0.05
t-1,2-Dimetilciclopentano	0.08	1,3-Dietilbenceno	0.04
Heptenos	0.09	1-Metil-3-propilbenceno	0.07
n-Heptano	58.03	1-Metil-4-propilbenceno	0.11
Metilciclohexano	18.73	No identificados	0.45
		TOTAL	100.00

^aComposición de la carga (% mol): MCHA (22.86%)-n-heptano (77.01%). Las condiciones de operación de los experimentos fueron T= 315 °C, P= 28 kg/cm², LHSV= 10 h⁻¹, y relación molar H₂/HC= 2.

II.3 Tolueno/Metilciclohexano

La distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla MCHA-Tolueno se presenta en la Tabla 3.9. La distribución de productos es similar a la que se obtuvo en la hidroconversión del MCHA. Se puede notar que se produce un pequeño porcentaje de aromáticos alquilados (< 1% mol) entre los que se encuentran los xilenos, etil-toluenos y propil-toluenos. A diferencia de la mezcla de n-heptano-Tolueno, la producción de aromáticos C₉+ resultó poco significativa con esta mezcla. Esto tiene que ver con la menor producción de fragmentos olefínicos, debido tanto a la menor concentración de MCHA en la carga (43 % mol) como a su menor reactividad, comparado con el n-heptano.

Tabla 3.9 Distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla Metilciclohexano-Tolueno sobre el catalizador HZSM5(20)-Al₂O₃.^a

Producto	% mol 315 °C	% mol 355 °C	Producto	% mol 315 °C	% mol 355 °C
Propano	5.03	8.28	Etilciclopentano	---	0.02
i-Butano	---	0.01	2,3,4-Trimetilpentano	0.01	0.02
n-Butano	0.02	0.06	Tolueno	51.87	51.34
i-Pentano	0.01	0.05	2-Metil-3-etilpentano	---	0.01
n-Pentano	0.01	0.03	3-Metilheptano	0.01	0.01
Metilciclopentano	---	0.01	n-Octano	0.01	0.01
Benceno	---	0.02	Etilbenceno	---	0.01
3,3-Dimetilpentano	---	0.01	m-Xileno	0.00	0.02
Ciclohexano	0.08	0.01	p-Xileno	---	0.02
c-1,3-Dimetilciclopentano	---	0.03	m-Etiltolueno	0.01	0.03
t-1,3-Dimetilciclopentano	---	0.02	p-Etiltolueno	0.01	0.02
3-Etilpentano	---	0.01	1,2,3-Trimetilbenceno	0.01	0.02
Olefinas C ₇	---	0.01	1-Metil-3-propilbenceno	0.02	0.05
n-Heptano	0.97	0.27	1-Metil-4-propilbenceno	0.01	0.03
t-2-Hepteno	---	0.01	1,2,3,4-Tetrametilbenceno	0.01	0.01
Metilciclohexano	41.91	39.56	TOTAL	100.00	100.00

^aComposición del a carga (% mol): MCHA (22.86 %), n-heptano (77.01 %). Las condiciones de operación de los experimentos fueron T= 315 y 355 °C, P= 28 kg/cm², LHSV= 10 h⁻¹, y relación molar H₂/HC= 2.

III. Mezclas ternarias

En la Tabla 3.10 se compara la distribución de productos por grupos para la hidroconversión selectiva de las dos mezclas ternarias utilizadas en este estudio: n-heptano-benceno-tolueno (n-C₇-Bz-Tol) y n-heptano-metilciclohexano-Tolueno (n-C₇-MCHA-Tol). A una conversión similar de n-heptano, la distribución de productos no cambió significativamente para ambas mezclas, sin embargo su proporción en los productos de reacción si se modificó apreciablemente.

Los porcentajes para los grupos de productos C₅-C₇ y C₈+ disminuyeron 1.7 % y 1% mol respectivamente para la mezcla de n-C₇-MCHA-Tol, mientras que la producción de ligeros fue similar para ambas mezclas (14% mol). Con la mezcla de n-C₇-Bz-Tol, los aromáticos alquilados C₉ se produjeron en una mayor proporción (2% mol). Este resultado es una consecuencia de la mayor reactividad del benceno hacia las reacciones de alquilación. En este caso, la producción de n-propilbenceno, e isopropilbenceno se incrementó significativamente (2% mol), indicando que la alquilación de este aromático procede principalmente mediante la captación de fragmentos olefínicos C₃^o. La mayor reactividad del benceno, comparado con el tolueno, se explica por las restricciones difusionales menos drásticas en los poros de la zeolita HZSM5 (ver el apéndice C).

Debido a la mayor concentración de Tolueno en la mezcla n-C₇-MCHA-Tol la producción de los isómeros propil-toluenos se incrementó 0.6% mol, con respecto a la mezcla de n-C₇-Bz-Tol. De hecho, estos alquil-aromáticos fueron los productos principales dentro del grupo C₈+, indicando nuevamente que las olefinas C₃^o son más reactivas hacia las reacciones de alquilación, comparadas con el resto de los productos olefínicos.

Para la mezcla n-C₇-Bz-Tol, los índices de captación (γ_C) e isomerización (γ_{i+dd}) fueron mayores en 2.4 % y 8% respectivamente. A estas condiciones aproximadamente 15 % de las moles de átomos de carbono, del n-heptano que reaccionó en la mezcla n-C₇-Bz-Tol, se incorporaron a los anillos del benceno y del tolueno; mientras que 31% terminaron como isoparafinas y cicloparafinas de los grupos C₅-C₇.

En términos prácticos, los resultados anteriores se reflejan en una mayor ganancia en barril-octano para la mezcla n-C₇-Bz-Tol (3.2 unidades), lo cual indica que la reactividad de las mezclas afecta apreciablemente la recuperación del número de octano en el proceso. Claramente, los índices γ_C y γ_{i+dd} representan una medida de la selectividad del proceso, hacia hidrocarburos valiosos como son los aromáticos alquilados, isoparafinas y cicloparafinas de alto número de octano. Por lo tanto para lograr una mayor ganancia en barril-octano se requiere incrementar los valores de ambos índices.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.10 Distribución de los productos principales para la hidroconversión de las mezclas ternarias: n-Heptano-Benceno-Tolueno y n-Heptano-MCHA-Tolueno^a

Productos	n-C ₇ -Tol-Bz	n-C ₇ -Tol-MCHA
	% mol	
C ₄ -	13.81	14.30
C ₅	2.55	1.84
C ₆	1.38	0.87
C ₇	0.91	0.45
C ₈	0.33	0.15
C ₉	2.37	0.49
C ₁₀	1.70	2.29
C ₁₀ ⁺	0.33	0.74
n-heptano	53.71	48.36
Benceno	11.76	---
MCHA	---	9.16
Tolueno	11.15	21.35
Total	100.00	100.00
X _{nC7}	19.45	17.29
X _{Bz}	20.18	---
X _{MCHA}	---	9.86
X _{Tol}	11.09	15.37
Y _C , %	14.7	12.31
Y _{l+dd} , %	30.9	22.91
ΔRON	8.3	5.63
ΔRL, %	4.7	5.6
ΔBO	6.7	3.46

^aComposición de las mezclas modelo (% mol): n-heptano (70.66 %)-benceno (15.62 %)-Tolueno (13.29 %) y n-heptano (62.25 %)-MCHA (10.82 %)-Tolueno (26.86 %).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.3 Efecto de la concentración de zeolita

En esta sección se estudia el efecto de la concentración de zeolita en los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃, sobre la actividad y selectividad del proceso de hidroconversión selectiva, utilizando una mezcla modelo de n-Heptano (70.66 % mol)-Benceno (15.62 % mol)-Tolueno (13.29 % mol).

I. Actividad catalítica

En la Figura 3.5 se presenta la conversión de reactivos como función del contenido de zeolita en los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃. La muestra con 0 % de zeolita no presentó conversión significativa de los reactivos de la carga sintética, a las condiciones de operación del estudio (315 °C y 28 kg/cm²). En contraste, la incorporación de zeolita en el catalizador (0 a 30 % peso), dio como resultado un incremento gradual en la transformación de los tres reactivos de la carga. A conversiones altas o con altos contenidos de zeolita se aprecia claramente el siguiente orden de conversión: n-heptano>benceno>tolueno. En este caso la conversión de los aromáticos resultó significativa, debido a la reacción de estos compuestos (que se comportan como bases de Lewis) con productos o intermediarios de la reacción del n-heptano. También se aprecia que el tolueno, siendo intrínsecamente más reactivo (debido a que es más básico) que el benceno, reacciona en menor proporción sobre estos catalizadores. Esto se debe a que el tolueno presenta mayores restricciones estéricas para su transporte en el interior de los poros de la zeolita, como ha sido reportado también en otros estudios²³.

La conversión de los tres reactivos sigue una tendencia creciente al aumentar el contenido de zeolita en el catalizador HZSM5(x)-Al₂O₃. Este comportamiento es muy similar al efecto del tiempo de residencia, lo cual es razonable si se considera que el peso de zeolita aumenta gradualmente en el catalizador. En esta figura se aprecia que a medida que la conversión de n-heptano aumenta, la rapidez de reacción para los tres reactivos disminuye. Las gráficas para el Benceno y Tolueno siguen un comportamiento típico de las reacciones equilibradas, mientras que con el n-heptano la rapidez de reacción resulta todavía significativa^a con 30 % de zeolita (alta conversión) lo cual se debe a que este reactivo se transforma principalmente vía desintegración.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

^a La rapidez de reacción en la Figura 3.5 se puede apreciar por la pendiente de las graficas de conversión contra el porcentaje de zeolita, ya que el % de zeolita será proporcional al tiempo de contacto (W_{cat}/F_0).

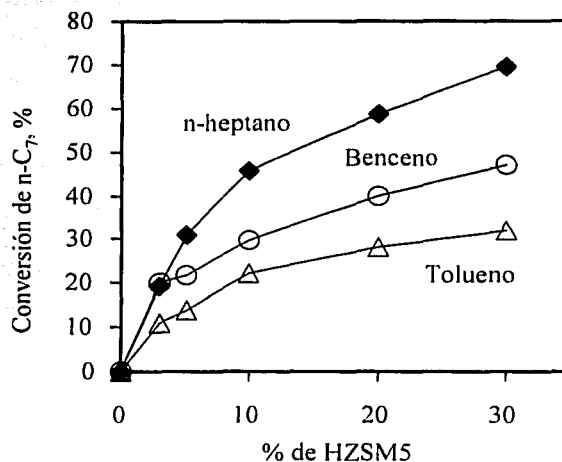


Figura 3.5 Efecto del contenido de zeolita en los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃ sobre la conversión de reactivos.

II. Selectividad

La Figura 3.6 presenta la distribución de los productos de reacción (en moles de átomos de carbono) como función de la conversión de n-heptano. Los productos ligeros consisten principalmente de hidrocarburos C₃ y C₄. Los grupos C₅, C₆ y C₇ están formados principalmente por n-parafinas, isoparafinas y cicloparafinas. En contraste, los componentes más abundantes de los grupos C₈, C₉, C₁₀ y C₁₀+ son aromáticos alquilados.

A conversiones bajas, aproximadamente 40 % de las moles de carbono que se transforman, terminan como productos ligeros. A conversiones mayores la desintegración secundaria del grupo C₅-C₇ causa un incremento adicional de la selectividad hacia ligeros. El grupo C₈+ presenta un máximo a conversiones cercanas a 20 % y posteriormente decrece a un valor aproximado de 30%. Posibles limitaciones termodinámicas impiden un incremento adicional en la producción de aromáticos alquilados.

Los índices γ_{i+dd} y γ_c que son una medida de la selectividad hacia los grupos C₅-C₇ y C₈+, respectivamente (Figura 3.7) muestran que inicialmente, la transformación del n-heptano se lleva a cabo por medio de reacciones de isomerización y desintegración, esta última produciéndose como una reacción consecutiva. Por ello, el valor de γ_{i+dd} a conversiones cercanas a cero tiende a 100, mientras

que el valor de γ_c tiende a cero. Esto implica que para la alquilación de aromáticos, es un requisito indispensable la desintegración previa del n-heptano hacia productos C_3 y C_4 . La alquilación aromática ocurre una vez que se han producido olefinas pequeñas en las etapas iniciales del mecanismo de reacción. A medida que la conversión de n-heptano se incrementa, el índice γ_{i+dd} disminuye, como consecuencia de las reacciones consecutivas de desintegración de los grupos C_5-C_7 . A conversiones altas, el esquema de reacción es más complicado y algunas reacciones secundarias como la alquilación alifática, dismutación, ciclización/aromatización o la de-alquilación de aromáticos, empiezan a tomar mayor importancia.

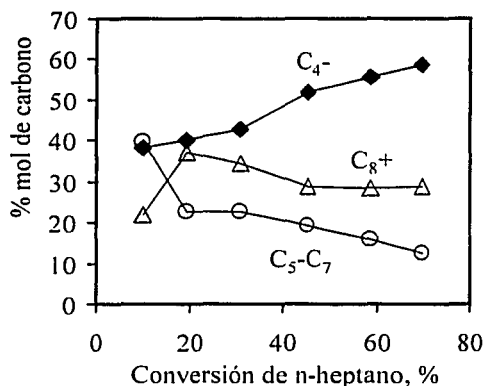


Figura 3.6 Distribución de las moles de carbono en los grupos de productos: (◆) C_4^- , (○) C_5-C_7 , (Δ) C_8^+ .

Para analizar la forma en que se distribuyen las moles de carbono en los diferentes grupos de productos, se definió la selectividad basada en un balance de átomos de carbono de la siguiente forma:

$$SC_j = \frac{n_{Cj}}{\sum_{i=1}^n n_{Ci}} \times 100$$

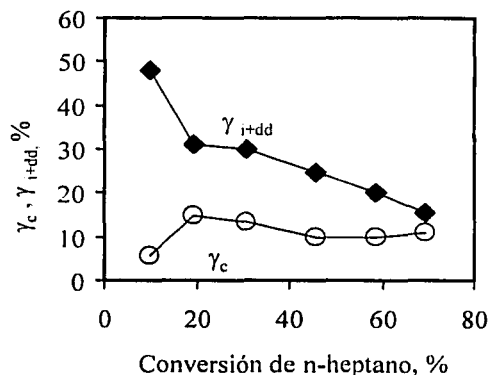
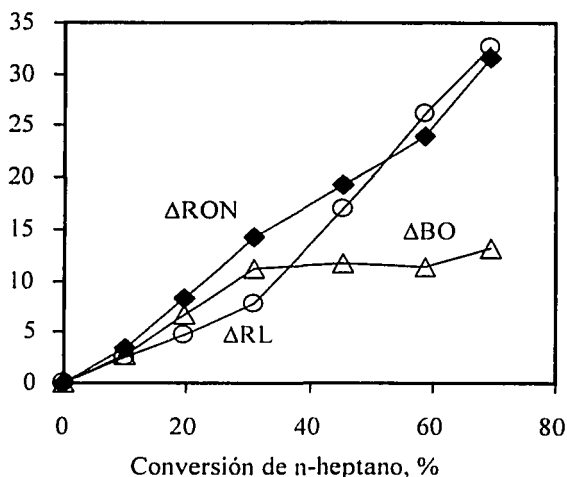


Figura 3.7 γ_c (○) y γ_{i+dd} (◆) en función de la conversión de n-heptano.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

III. Ganancia en RON, pérdida de líquido y ganancia en barril-octano.

La Figura 3.8 muestra los resultados de ΔRON , ΔBO y ΔRL^a en función de la conversión de n-heptano. Como se explica en el capítulo 2, el número de octano (RON) fue calculado utilizando un método cromatográfico reportado en la literatura^{24, 25}. El RON inicial de la carga sintética fue de 24.9 unidades para la mezcla de n-Heptano-Benceno-Tolueno, y como se aprecia en esta figura, la ganancia en RON del producto líquido de reacción se incrementa gradualmente con la conversión de n-heptano. A conversiones bajas, las reacciones de isomerización, desintegración primaria y alquilación dominan en el proceso y por lo tanto la ganancia de RON supera la pérdida de rendimiento líquido. Por el contrario, a conversiones altas las reacciones de desintegración secundaria empiezan a ser más importantes, provocando un incremento de la producción de ligeros y un decremento de la ganancia en RON. Esto origina que la ganancia de barril-octano tenga un valor casi constante a conversiones de n-heptano mayores de 30%. Este comportamiento es el resultado de los cambios de selectividad previamente descritos, relacionados con la competencia entre las reacciones de desintegración y las reacciones de isomerización y alquilación de aromáticos, que generan productos de RON alto.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.8 Ganancia en RON, pérdida de rendimiento líquido y ganancia en barril-octano, en función de la conversión de n-heptano.

^a La ganancia en RON y la ganancia en barril-octano representan la diferencia entre sus valores en el producto de reacción líquido y la carga, mientras que la pérdida de líquido es el % peso de líquido que se transformó en productos ligeros C_4^- .

IV. Rutas probables de reacción para la hidroconversión selectiva de n-Heptano-Benceno-Tolueno sobre catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃.

En esta sección se hace un análisis de las rutas probables de reacción que explican el origen de los productos más importantes del proceso de hidroconversión selectiva de la mezcla modelo de n-heptano-Benceno-Tolueno. Para esto se hace uso de la información bibliográfica existente sobre los mecanismos de transformación de hidrocarburos sobre catalizadores ácidos y de los resultados de este estudio. Posteriormente se propone un esquema de reacción en cadena que incluye los procesos de transporte interno, el cual permite interpretar el funcionamiento global del proceso de hidroconversión selectiva sobre catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃.

Reacciones de iniciación

En la literatura es ampliamente aceptado que la conversión de hidrocarburos sobre catalizadores ácidos procede a través de la química del ion carbonio/carbenio^{22, 26-28}. Sin embargo todavía existe controversia sobre las etapas iniciales del mecanismo de desintegración catalítica de n-parafinas sobre catalizadores ácidos. La protólisis de las n-parafinas por sitios ácidos de Brønsted, se ha propuesto para explicar las reacciones iniciales de desintegración de las parafinas sobre diferentes tipos de catalizadores ácidos.^{22,29} En este mecanismo, el cual fue inicialmente propuesto por Haag y Dessau³⁰ se forma un ion carbonio penta-coordinado, seguido de una etapa de disociación, la cual produce un alcano o hidrógeno molecular y un ion carbenio adsorbido en la superficie del catalizador. Una vez formados, los iones carbenio primarios pueden reaccionar por varias rutas, que finalmente producirán la mezcla compleja de productos observada experimentalmente.

Isoparafinas

Una ruta de reacción importante es la isomerización de los iones carbenio C₇₊ a través del intermediario ciclopropano protonado (CPP)^{26, 31}. De acuerdo con este mecanismo existen cuatro formas posibles de isomerización, las cuales dependen del tipo de ion carbenio reaccionante³². Por ejemplo, un ion carbenio secundario producido por la protonación de hepteno, puede ramificarse vía la isomerización tipo B para producir el 2-metilhexano o 3-metilhexano, dependiendo de la posición de la carga positiva. Otra posibilidad es la isomerización tipo A del ion carbenio metil-hexilo el cual producirá principalmente 2-metilhexano o 3-metilhexano. De acuerdo con la distribución de productos experimental, la formación de los dos isómeros antes mencionados fue favorecida sobre estos catalizadores (Figura 3.12). Adicionalmente se produjeron pequeños porcentajes de isómeros bi-

ramificados, sin embargo los porcentajes de estos isómeros fueron significativamente menores que los mono-ramificados (Figura 3.12) sugiriendo un efecto de selectividad de forma de la zeolita HZSM5³³.

Como se muestra en las Figuras 3.10 y 3.11, la producción de isoparafinas C₅ y C₆ como el isopentano, el 2-metilpentano y el 3-metilpentano también fue importante sobre estos catalizadores. En vista de que la producción de metano y etano fue muy baja, la ruta de reacción que podría explicar la aparición de estos productos es la dimerización-desintegración o alquilación alifática-desintegración¹¹. Como resultado de esta ruta, además de los productos C₅ y C₆, se obtienen fragmentos C₃ y C₄³⁴. Por lo tanto ambas rutas, isomerización vía CPP y (dimerización-desintegración) fueron importantes en la producción de isoparafinas C₅-C₇.

Productos ligeros (C₄-)

Los productos ligeros totales presentados en la Figura 3.9 incluyen a todos los hidrocarburos C₄ o de menor peso molecular, los cuales prevalecerán en la fase gas del producto de reacción. En este grupo, el propano, isobutano y n-butano se produjeron en mayor proporción. También se encontraron pequeñas cantidades de propileno y de butenos. Otros productos ligeros como el etano y etileno se generaron sólo como trazas.

De acuerdo con los mecanismos de reacción propuestos en la literatura^{31, 32}, la desintegración de las n-parafinas sobre catalizadores ácidos debe ser precedido por al menos una etapa de isomerización, la cual producirá los iones carbenio ramificados (secundarios o terciarios). En el análisis sobre las posibilidades de desintegración del n-heptano^{13, 14} se encontró que la producción de n-butano se lleva a cabo principalmente por medio de la escisión β tipo C de los isómeros 2-Metilhexano, 3-Metilhexano y 2,3-Dimetilpentano. Además, la alta producción de isobutano sugirió que la desintegración de los isómeros bi-ramificados también puede ser importante en este proceso.

A conversiones bajas, los productos ligeros se producen principalmente por reacciones de protólisis, sin embargo a medida que la conversión se incrementa, las reacciones antes mencionadas de escisión β junto con las reacciones bimoleculares de (alquilación alifática-desintegración) se vuelven más importantes, debido a la alta concentración de iones carbenio en la superficie del catalizador.

Como se aprecia en las Figuras 3.10-3.12 la generación de algunos productos C₅-C₁₀ sigue un comportamiento típico de reacciones consecutivas; por lo tanto el incremento de la producción de ligeros a conversiones altas de n-heptano, es el resultado de reacciones de desintegración secundarias de productos incluidos en el grupo C₅-C₇.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

n-Parafinas

Las parafinas lineales encontradas en el producto de reacción fueron principalmente de la fracción C₅-C₁₀. El n-pentano se produjo en cantidades mayores de 2 % peso, seguido por el n-hexano (aproximadamente 1% peso), mientras que el n-octano y el n-decano se formaron en porcentajes menores de 1 % peso.

Los productos C₅ y C₆ parecen ser el resultado de la desintegración primaria del n-heptano, sin embargo es probable que exista una contribución importante de las reacciones de dimerización-desintegración. Las reacciones entre hidrocarburos de la fase gas y iones carbenio adsorbidos en la superficie del catalizador (reacciones llamadas también alquilación alifática) producirá moléculas más grandes que la carga. Estos iones carbenio grandes pueden arreglarse por desplazamientos de hidruro y de grupos metilo, y finalmente por etapas sucesivas de escisión-β y transferencia de hidruro, producirá la mezcla compleja de productos, incluyendo hidrocarburos no esperados como los C₅, C₆, parafinas C₈+ y algunos productos pesados C₁₀+.

Olefinas

El porcentaje de olefinas en los productos de reacción fue en general bajo (<1% mol). Usualmente las olefinas se consideran como intermediarios de reacción y no precisamente como productos. Entre las olefinas más abundantes se encontraron el propileno, los butenos, 2-metil-2-buteno y los heptenos. La composición de la carga, las condiciones de operación y la composición del catalizador determinaran el porcentaje de olefinas producidas durante el proceso de hidroconversión⁵⁵. En ausencia de una función hidrogenante fuerte (Pt o Pd) es difícil que se establezca el equilibrio entre olefinas y parafinas, por lo tanto la cantidad de olefinas será menor a su correspondiente composición de equilibrio.

Cicloparafinas

Entre los productos más importantes de este grupo se encontraron el metilciclopentano, dimetilciclopentano, etilciclopentano, metil-etilciclopentano y propilciclopentano (Figuras 3.10-3.13). Sin embargo, la proporción de cicloparafinas fue baja, con respecto a las isoparafinas del mismo número de átomos de carbono, lo cual indica que las reacciones de ciclización fueron lentas comparadas con las reacciones de isomerización o de transferencia de hidruro.

De acuerdo con algunos estudios reportados en la literatura^{29, 35}, las reacciones de ciclización involucran un mecanismo denominado "la víbora devorando su propia cola", donde un ion carbenio suficientemente largo es atacado por su propio centro de carga, en una reacción de protonación. Esto

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

puede producirse por la formación de un ion carbonio, si la "cola" es saturada, o por la formación de un ion carbenio, si la "cola" contiene un doble enlace.

Aromáticos alquilados

Los grupos C_8 , C_9 y C_{10} están formados principalmente por aromáticos alquilados, los cuales contribuyen de una forma importante a la ganancia de RON del producto de reacción (Figuras 3.13-3.15). Estos productos provienen principalmente de reacciones entre los aromáticos (benceno y tolueno) y los fragmentos olefínicos formados durante la desintegración del n-heptano.

Como se aprecia en la Figura 3.13, el etilbenceno y los isómeros orto, meta y para-xilenos, son los productos principales del grupo C_8 , y pudieron haberse formado por medio de reacciones de ciclización-aromatización de fragmentos C_8 . La distribución normalizada de xilenos se aproxima a sus valores de equilibrio a conversiones altas de n-heptano, mientras que a conversiones bajas se favorece la producción del isómero para-. Este resultado se explica por los efectos de selectividad de forma de la zeolita HZSM5, que muestran una selectividad muy marcada hacia el isómero para, como consecuencia de su mayor difusividad efectiva. La isomerización de etilbenceno es poco probable que ocurra sobre un catalizador puramente ácido como en este caso.³⁶

El n-propilbenceno y el isopropilbenceno son los componentes principales del grupo C_9 indicando que los iones carbenio C_3+ son más reactivos que los iones C_4+ para las reacciones de alquilación aromática. En la Figura 3.14 se aprecia que el isopropilbenceno se forma rápidamente, sin embargo su concentración alcanza un máximo valor y posteriormente es consumido en una reacción consecutiva. Este comportamiento se explica por una reacción de isomerización consecutiva de la cadena lateral del isopropilbenceno, que produce n-propilbenceno. Este mecanismo se ha explicado en un estudio previo, donde se analizan las rutas de transformación del isopropilbenceno sobre catalizadores zeolíticos³⁷. Adicionalmente, en otro trabajo independiente se ha comprobado que esta reacción es termodinámicamente factible.³⁸

Otros productos importantes de este grupo son los isómeros orto, meta y para-etiltoluenos y los trimetilbencenos, cuya producción se incrementa con la conversión y tienen su origen en las reacciones de alquilación, transalquilación y dismutación.

La alquilación de benceno por los iones carbenio n-butilo e isobutilo dio como productos n-butilbenceno e isobutilbenceno; mientras que la alquilación de tolueno por los iones carbenio C_3+ produjo Metil-n-propilbencenos y Metil-isopropilbencenos. Estos hidrocarburos constituyen los principales productos del grupo C_{10} , como se puede apreciar en la Figura 3.15.

El grupo $C_{10}+$ esta formado principalmente por productos pesados, como los naftalenos e indanos (Figura 3.16).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

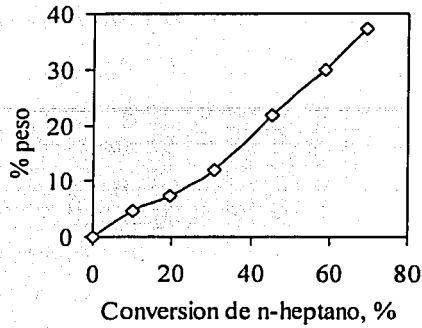


Figura 3.9 Productos ligeros totales (C₄-).

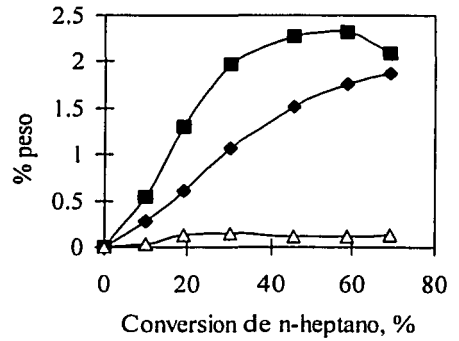


Figura 3.10 Productos principales del grupo C₅.
(◆) Isopentano, (■) n-Pentano, (Δ) 2-Metil-2-buteneno.

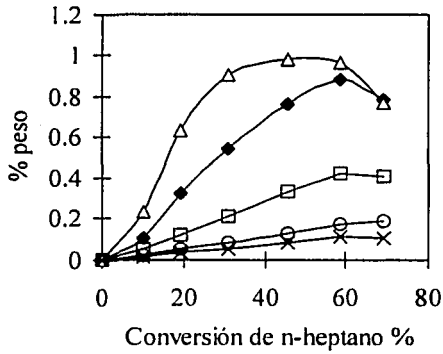


Figura 3.11 Productos principales del grupo C₆.
(◆) 2-Metilpentano, (□) 3-Metilpentano, (Δ) n-Hexano, (X) 2,3-Dimetilbutano, (O) Metilciclopentano.

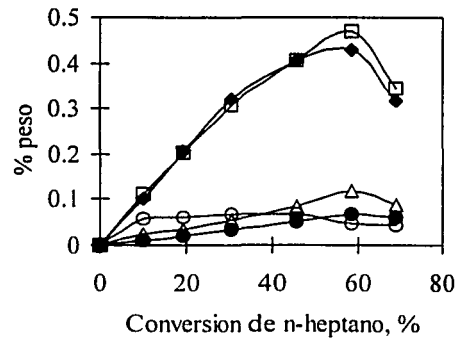


Figura 3.12 Productos principales del grupo C₇.
(◆) 2-Metilhexano, (□) 3-Metilhexano, (Δ) 2,3-Dimetilpentano, (O) 3-Etilpentano, (●) Etilciclopentano.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

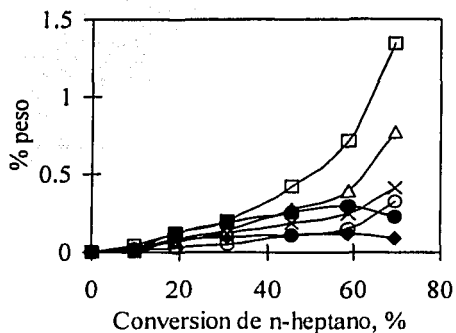


Figura 3.13 Productos principales del grupo C_8 . (□) Etilbenceno, (Δ) m-Xileno, (×) p-Xileno, (○) o-Xileno, (●) Metilheptanos, (◆) Cicloparafinas C_8 .

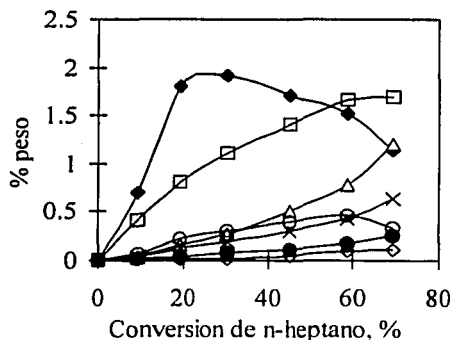


Figura 3.14 Productos principales del grupo C_9 . (◆) Isopropilbenceno, (□) n-Propilbenceno, (Δ) m-Etiltolueno, (×) p-Etiltolueno, (◇) o-Etiltolueno, (●) 1,3,5-Trimetilbenceno, (○) 1,2,4-Trimetilbenceno.

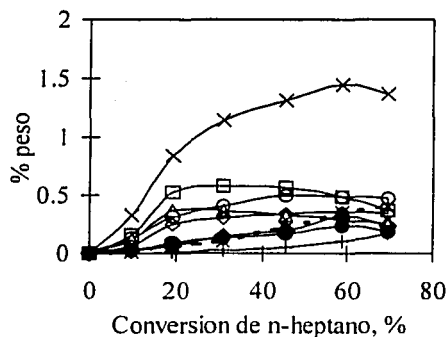


Figura 3.15 Productos principales del grupo C_{10} . (◆) Isobutilbenceno, (□) n-Decano, (Δ) 1-Metil-4-Isopropilbenceno, (×) Metil-n-Propilbencenos, (○) n-Butilbenceno, (●) 1,2-Dimetil-3-Etilbenceno, (◇) Tetrametilbencenos, (+) 1,3-Dietilbenceno, (*) Dimetil-Etilbencenos.

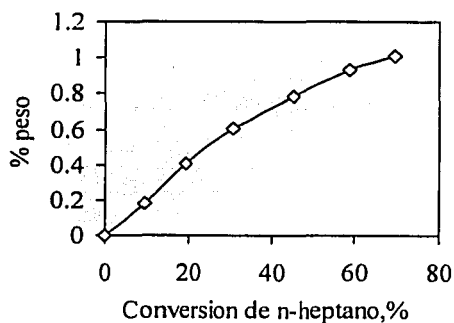


Figura 3.16. Productos pesados C_{10+} .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V. Características relevantes de la distribución de productos

En la Tabla 3.11 se analizan algunas relaciones importantes entre los principales productos de la hidroconversión selectiva de n-C₇-Bz-Tol en función de la conversión de n-heptano. Este análisis permite resaltar algunas características importantes del proceso:

1) A conversiones bajas de n-heptano (<10%) la relación iC₄/n-C₄ es mayor de uno, indicando que la desintegración de los isómeros dimetil-pentanos por medio del mecanismo de escisión β tipo B, predomina sobre la escisión β tipo C de los isómeros metil-hexanos.

2) La alta proporción de isoheptanos mono-ramificados con respecto a los bi-ramificados (Figura 3.12), es el resultado de las propiedades de selectividad de forma de la zeolita HZSM5. Probablemente tanto las restricciones estéricas como los procesos de transporte en sus cavidades, limiten la producción de estos hidrocarburos.

3).- Debido al carácter consecutivo de la desintegración del n-heptano, a conversiones bajas la isomerización del n-heptano predomina, sin embargo a conversiones altas las reacciones de desintegración empiezan a ser más importantes.

4) El predominio de productos saturados (parafinas) sobre los insaturados (olefinas) a conversiones altas de n-heptano (>2%), es el resultado de la alta capacidad de transferencia de hidruro de la zeolita HZSM5.

5) Los valores altos de las relaciones C₃/C₂ y C₆/C₁ (ya que C₁ y C₂ aparecen sólo como trazas) indican que a las condiciones de operación del estudio, las reacciones de alquilación alifática-desintegración son importantes en el proceso de hidroconversión selectiva. A diferencia de la desintegración mediante escisión-β, que produce fragmentos C₃ y C₄ y por lo tanto pérdida de rendimiento líquido, el mecanismo bimolecular produce fragmentos C₅ y C₆ los cuales contribuyen de forma importante al incremento del RON del producto líquido.

6) La baja relación cicloparafinas/C₄- (0.06-0.01) indica que las reacciones de ciclización fueron lentas respecto a las reacciones de desintegración.

7) Los isómeros p-xileno y p-etiltolueno excedieron su composición de equilibrio a conversiones de n-heptano < 30%, posiblemente debido a la selectividad de forma de la zeolita HZSM5, que favorece la

difusión de estos isómeros en el interior de sus poros. A conversiones > 30%, la distribución normalizada de xilenos y etiltoluenos se aproximó a sus valores de equilibrio, indicando que la conversión entre sus respectivos isómeros empieza a ser importante a estas condiciones.

8) La alta relación propilbencenos/butilbencenos y la baja producción de poli-alquilados y productos pesados son el resultado de los efectos estéricos impuestos por la zeolita HZSM5.

Tabla 3.11 Relaciones de productos para la hidroconversión selectiva de n-heptano-Benceno-Tolueno sobre HZSM5(x)-Al₂O₃, a diferentes conversiones de n-heptano (T= 315 °C).

Conversión de n-heptano, %		0.75	2.04	9.9	30.8	Equilibrio
C ₃ /C ₄		0.32	0.39	0.91	0.94	---
iC ₄ /nC ₄		2.12	1.80	1.04	0.79	1.4 ¹⁹
iC ₅ /nC ₅		0.34	0.26	0.56	0.54	0.34 ²⁰
iC ₆ /nC ₆		---	0.22	0.78	0.89	2.5 ²⁰
Olefinas/Parafinas		1.63	0.34	0.04	0.03	---
C ₅ +C ₆ /C ₄ -		2.18	0.53	0.34	0.26	---
Aquilados/C ₄ -		1.39	0.82	0.21	0.29	---
isoheptanos/C ₄ -		1.01	0.37	0.07	0.03	---
	m	---	---	43.16	45.86	52.7 ²
Xilenos	p	---	---	56.83	38.17	23.5
	o	---	---	0	15.96	23.8
	m	---	---	46.95	58.08	66.0 ²²
etiltoluenos	p	---	---	53.04	41.91	27.0
	o	---	---	0	0	7.0
Isopropiltoluenos/n-propiltoluenos		1.46	0.99	0.35	0.50	---
isopropilbenceno/n-propilbenceno		2.82	1.81	1.66	1.72	---

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VI Interpretación de las rutas probables de reacción en términos de un proceso de reacción en cadena

El comportamiento químico del proceso de hidroconversión selectiva de la mezcla modelo de n-heptano/benceno/tolueno sobre catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃, se puede describir por medio de una serie de reacciones complejas cuyas etapas básicas son la iniciación, la propagación y la terminación. En la Figura 3.17 se representa de una forma esquemática la operación de este proceso. Las reacciones de iniciación a través del mecanismo de protólisis del n-heptano, producirá los primeros iones carbenio, los cuales son las especies intermediarias en este proceso. Los iones carbenio adsorbidos en la superficie del catalizador llevarán a cabo diversas *reacciones de propagación*, en las cuales se generan nuevos iones carbenio que continúan con el proceso en cadena. Las reacciones de propagación más importantes en el proceso fueron: escisión-β, isomerización, alquilación aromática, alquilación alifática y la ciclización de fragmentos olefínicos. La etapa de *terminación* en el mecanismo monofuncional se produce principalmente por medio de reacciones de transferencia de hidruro³¹.

Además de los procesos químicos que ocurren en el interior de la zeolita, los procesos de transporte interno y restricciones estéricas dentro de sus cristales, modifican la distribución de productos usualmente encontrada en los estudios de química ácida en solución^{15, 16}. Diversas evidencias de estos efectos se apreciaron en el estudio de hidroconversión con la mezcla de nC₇/Bz/Tol, por ejemplo la mayor producción de los isómeros para- de los xilenos y etiltoluenos, así como la baja producción de isoheptanos bi-ramificados, son una consecuencia de estos efectos. La estimación de la importancia de las resistencias internas en el proceso (apéndice C) sugiere que tales efectos son importantes, principalmente para las moléculas más voluminosas, como los aromáticos alquilados. Los problemas de transporte interno también pueden estar presentes tanto para los reactivos como para los productos a medida que la conversión aumenta y los efectos de contra-difusión toman mayor importancia (Gates³⁹). Por esta razón en la Figura 3.17 se muestra de forma esquemática, la presencia de estos efectos para el transporte de reactivos y productos en los cristales de la zeolita HZSM5.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

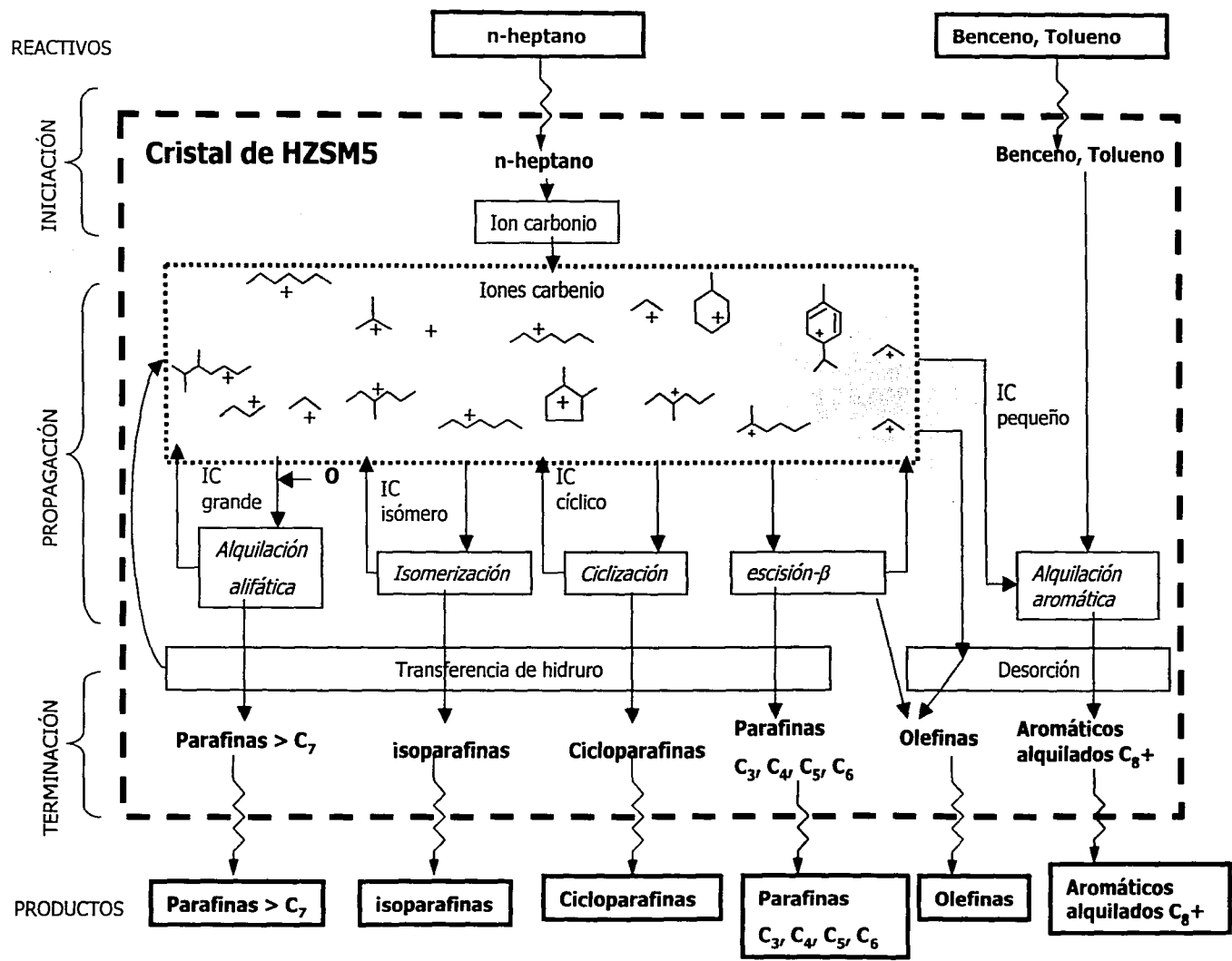


Figura 3.17. Esquema propuesto para la hidroconversión selectiva de n-heptano-benceno-tolueno sobre catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃.

3.3 Catalizadores bifuncionales Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃

El estudio de esta sección se dividió en dos partes:

i).- Primero, se trata de discernir si la matriz del catalizador (alúmina), participa activamente en las reacciones de hidroconversión. El comportamiento catalítico de la alúmina y de diferentes formulaciones Metal/Al₂O₃ se evaluó a 315 °C.

ii).- Una vez que se estudió el papel de la alúmina en el proceso de hidroconversión selectiva, se analizó el efecto del balance ácido/metal de los catalizadores sobre la actividad y selectividad del proceso. El balance ácido/metal de los catalizadores se modificó: 1) utilizando tres metales de diferente capacidad hidrogenante (Ni, Mo o Pt), 2) cambiando el contenido de metal, y 3) cambiando las condiciones de pre-tratamiento del catalizador (pre-sulfuración o pre-reducción).

El estado del metal puede cambiar debido al ambiente que prevalece dentro del reactor, lo cual dependerá de la configuración del proceso. En un sistema de cascada (los lechos de hidrodesulfuración y de hidroconversión sobrepuestos en un mismo reactor), la corriente de gases amargos (H₂S y NH₃) generada en la etapa de hidrodesulfuración, pasará directamente al lecho de hidroconversión, causando la sulfuración del catalizador. En cambio, si la corriente de gases amargos se reemplaza por una corriente de hidrógeno, es probable que el catalizador opere en un estado parcialmente reducido. Por esta razón se estudiaron las condiciones de pre-tratamiento de sulfuración y reducción, con lo cual se espera una modificación del balance ácido/metal del catalizador.

El análisis de los factores antes mencionados permitirá conocer el comportamiento catalítico de cada sistema y con esta información, se seleccionará una formulación que permita profundizar en su estudio.

3.3.1 Catalizadores Metal/alúmina

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De acuerdo con el mecanismo clásico bifuncional, la función metálica promueve las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, mientras que la función ácida promueve los arreglos estructurales de los hidrocarburos. La alúmina posee propiedades ácidas, y es probable que en presencia de una función metálica, este material presente alguna actividad para las reacciones de hidroconversión selectiva.

Los resultados de la Tabla 3.12 indican que a $T=315\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P=28\text{ kg/cm}^2$, todos los catalizadores sin zeolita presentan una baja actividad en las reacciones de hidroconversión de la carga sintética (isomerización, desintegración, alquilación etc). Esto confirma la hipótesis de que la acidez de Brønsted aportada por la zeolita es indispensable para llevar a cabo las reacciones de hidroconversión, que finalmente darán como resultado un aumento del RON de la carga sintética.

El catalizador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ sometido a un pretratamiento de reducción presentó la mayor actividad para la hidrogenación de los aromáticos. Los rendimientos de ciclohexano y metilciclohexano con este catalizador fueron de 76 y 59%, respectivamente. En contraste, el catalizador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ pre-sulfurado perdió parcialmente sus propiedades de hidrogenación y sólo promovió la desintegración del n-heptano hacia productos ligeros.

La actividad de hidrogenación del Ni sometido a un pre-tratamiento de reducción fue menor que la del Pt, y sólo con altos contenidos de Ni (3.5%), se obtuvo una actividad semejante a la del Pt (0.3%).

El catalizador con Mo (3%) sometido a un pre-tratamiento de reducción, no presentó actividad apreciable para la hidrogenación de los aromáticos. De acuerdo con los resultados de TPR (capítulo 4) la temperatura necesaria para reducir completamente a las especies de Mo fue mayor de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que, bajo las condiciones de reducción utilizadas en estas pruebas ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$) es probable que las especies de Mo se encuentran sólo parcialmente reducidas. El mismo catalizador, sometido a un pre-tratamiento de sulfuración, también resultó poco activo para la hidrogenación, pero la generación de ligeros fue aproximadamente 6% mayor que para el catalizador reducido. Adicionalmente, con este catalizador se observaron productos $\text{C}_5\text{-C}_7$ y C_8^+ . En este caso, las especies de Mo, al ser sometidas a un proceso de sulfuración, generan grupos Mo-SH, los cuales tienen características ácidas similares a los sitios ácidos de Brønsted y pudiendo participar en las reacciones de hidroconversión⁴⁰.

En esta sección se puede concluir que la alúmina no participa de forma importante en las reacciones de hidroconversión de la mezcla sintética en las condiciones de operación del presente estudio. En presencia de una función metálica fuerte (Pt o Ni, pre-reducidos) se promueven únicamente las reacciones de hidrogenación de los aromáticos y la desintegración del n-heptano. En contraste, los catalizadores sulfurados presentan sólo una actividad baja para las reacciones de desintegración.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.12 Comportamiento de catalizadores Metal/ Al_2O_3 sometidos a un pretratamiento de reducción (c) o sulfuración (b).

	Metal(x%)/ Al_2O_3						
	Ni(1)	Ni(1)	Ni(3.5)	Mo(3)	Mo(3)	Pt(0.3)	Pt(0.3)
% peso	(b)	(c)	(c)	(b)	(c)	(b)	(c)
Activación							
C_4^- , % peso	1.00	4.6	5.5	7.1	1.4	5.1	5.3
$^aY_{\text{CHA}}$, %	-----	-----	76.1	-----	-----	8.3	76.2
$^bY_{\text{MCHA}}$, %	-----	0.2	64.6	-----	-----	9.6	58.6
X_{Bz} , %	---	---	76.2	6.9	2.1	8.6	76.1
X_{nC7} , %	1.2	6.5	5.6	6.6	0.6	5.2	5.8
X_{Tol} , %	0.2	3.5	65.1	8.3	3.7	10.0	58.8

$$^aY_{\text{CHA}} = (\text{mol CHA/mol}^{\text{p}} \text{Bz}) \times 100$$

$$^bY_{\text{MCHA}} = (\text{mol MCHA/mol}^{\text{p}} \text{Tol}) \times 100$$

3.3.2 Catalizadores Metal/HZSM5(x)- Al_2O_3

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En las secciones previas de este capítulo se estudió el comportamiento de los catalizadores HZSM5(x)- Al_2O_3 y Metal/ Al_2O_3 . Con el estudio de estos catalizadores fue posible concluir que a las condiciones de reacción utilizadas, la alúmina no participa de forma importante en las reacciones de hidroconversión selectiva. En contraste, la actividad de los catalizadores monofuncionales ácidos HZSM5(x)- Al_2O_3 se incrementó progresivamente con el contenido de zeolita.

La incorporación de una función metálica a los catalizadores monofuncionales HZSM5(x)- Al_2O_3 , permitirá analizar el efecto de la relación ácido/metál sobre su actividad y selectividad. En esta sección se estudia: i) el efecto del tipo de metal (Ni, Mo o Pt), ii) el efecto de la carga metálica y iii) el efecto del pre-tratamiento del catalizador (pre-sulfuración o pre-reducción).

I. Efecto del tipo de metal y de su contenido. Catalizadores pre-sulfurados

En esta sección se analiza el efecto de la carga metálica (Ni, Mo, Pt) en formulaciones Metal/HZSM5(x)- Al_2O_3 sobre la actividad y selectividad del proceso de hidroconversión selectiva. Debido a que la actividad intrínseca de los metales que se utilizan en el estudio difieren

apreciablemente, el porcentaje utilizado en cada caso corresponde a valores típicos reportados en la literatura^{14,19,41}: 1, 3.5 % peso de Ni; 3, 10 % peso de Mo y 0.3, 0.5 % peso de Pt, respectivamente.

En la Tabla 3.13 se presentan los resultados de actividad y selectividad y la distribución de productos por grupos de catalizadores Metal/HZSM5(10)-Al₂O₃ pre-sulfurados con diferente carga metálica. En la segunda columna se tiene como referencia al catalizador monofuncional HZSM5(10)-Al₂O₃.

1.1 Ni/HZSM5(10)-Al₂O₃

La incorporación de la función metálica (Ni) al catalizador monofuncional originó una disminución de la conversión de los reactivos, lo cual se acentuó al incrementar la carga metálica. El cambio más notable se presentó para la conversión del n-heptano, que disminuyó 10% cuando se incorporó 3.5 % de níquel al catalizador monofuncional. Estos cambios de actividad, pueden estar asociados a las modificaciones de acidez que se observaron en los experimentos de TPD (apéndice B). La incorporación de níquel al catalizador monofuncional originó una disminución de la acidez de los catalizadores, lo cual está de acuerdo con resultados publicados en la literatura.^{42,43} El precursor de Ni es Ni(NO₃)₂, que al ser disuelto en H₂O produce iones Ni²⁺ los cuales pueden llevar a cabo reacciones de intercambio iónico con los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita, de la forma representada a continuación^{44,45}:



Este intercambio iónico, que ocurre de forma parcial durante la impregnación del Ni, dio como resultado una disminución de la acidez de los catalizadores, debido a que algunos sitios ácidos de Brønsted fueron intercambiados.

Estos cambios de acidez también originan modificaciones de la selectividad del catalizador. Al aumentar la carga de Ni de 1 a 3.5 % peso, el índice de captación disminuyó aproximadamente 1% para ambas cargas metálicas, con respecto al catalizador monofuncional. En contraste, γ_{1+dd} prácticamente no se modificó. Como resultado de las modificaciones antes mencionadas en actividad y selectividad, tanto la ganancia de RON como de barril-octano disminuyeron como consecuencia de la incorporación de Ni al catalizador monofuncional.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.13 Efecto de la carga de metal con catalizadores Metal(x%)/HZSM5(10)-Al₂O₃ pre-sulfurados (T= 315 °C).

	Metal(x%)/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃						
	sin metal	Ni(1)	Ni(3.5)	Mo(3)	Mo(6)	Pt(0.3)	Pt(0.5)
<i>% mol</i>							
C ₄ ⁻	44.23	39.12	37.80	43.63	39.54	43.16	53.98
C ₅	4.14	3.58	3.64	5.10	4.24	1.76	1.73
C ₆	2.24	2.00	1.99	2.68	2.54	1.04	0.88
C ₇	1.36	0.94	1.22	1.27	0.81	1.36	1.57
C ₈	0.90	0.63	0.58	0.99	0.28	0.11	0.13
C ₉	2.66	2.65	2.36	3.37	2.35	0.85	0.55
C ₁₀	2.06	2.02	1.77	2.49	1.42	0.41	0.24
C ₁₀ ⁺	0.93	0.43	0.64	0.94	0.20	0.00	0.00
Bz	7.57	7.73	8.28	8.43	10.01	9.99	9.95
n-C ₇	26.53	32.96	33.58	22.71	28.82	31.83	21.90
Tol	7.38	7.94	8.15	8.38	9.77	9.49	9.08
<i>Conversión, %</i>							
X _{nC7}	52.72	43.04	42.35	59.56	49.29	42.60	57.32
X _{Bz}	38.97	39.59	35.69	33.93	20.31	18.49	12.31
X _{Tol}	30.09	27.06	25.64	22.78	8.59	9.05	5.94
Y _C , %	8.21	7.76	7.45	9.73	6.56	1.92	1.05
Y _{l+ddr} , %	20.57	19.82	21.31	22.80	22.12	14.07	11.84
iC ₄ /nC ₄	0.89	0.90	0.89	0.87	0.97	1.11	1.05
C ₅ +C ₆ /C ₄ ⁻	0.14	0.14	0.14	0.18	0.17	0.06	0.05
Alquilados/C ₄ ⁻	0.15	0.14	0.14	0.17	0.11	0.03	0.02
2-MC ₆ /3-MC ₆	0.98	1.05	1.00	0.99	1.00	1.00	0.93
Isoheptanos,	0.78	0.60	0.69	0.88	0.69	1.04	1.18
<i>% mol</i>							

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

1.2 Mo/HZSM5(10)-Al₂O₃

Cuando se incorporó Mo al catalizador monofuncional, los cambios en actividad y selectividad fueron más drásticos comparados con los resultados obtenidos con el catalizador con Ni. Los resultados se presentan en las columnas 5 y 6 de la Tabla 3.13. Comparado con el catalizador monofuncional, el catalizador con 3% de Mo presentó un incremento de 7% en la conversión de n-heptano. De acuerdo con los resultados de caracterización (capítulo 4), la incorporación de Mo en cantidades relativamente bajas no afecta significativamente las propiedades texturales del catalizador ni la estructura cristalina de la zeolita. Adicionalmente, la caracterización por FT-IR nos indica que, después de la impregnación y calcinación, las especies de Mo se localizan preferentemente sobre la fase de alúmina. Estas especies de Mo, después de ser sulfuradas, dan origen a grupos Mo-S-H los cuales presentan características ácidas similares a los sitios de Brönsted; produciendo una señal en la región de los grupos hidroxilo de los espectros FT-IR⁴⁰. El proceso de sulfuración del Mo, propuesto en la literatura, ocurre por medio de la sustitución de átomos de oxígeno presentes en las muestras oxidadas por átomos de S, dando lugar a diversas especies, como se muestra en la Figura 3.19. De acuerdo con esta información, el incremento de actividad del catalizador Mo(3)/HZSM5(10)-Al₂O₃ proviene de la participación del metal en el mecanismo bifuncional y probablemente, aunque en menor grado, de los sitios ácidos aportados por los grupos Mo-S-H asociados al molibdeno.

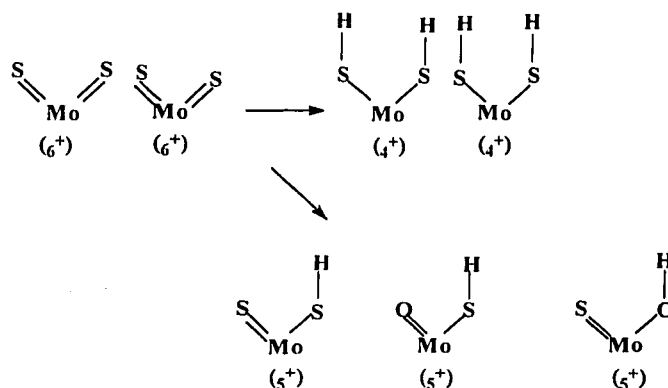


Figura 3.19 Tipos de especies sulfuradas de Mo en el sistema Mo/Alúmina⁴⁶

Un incremento adicional en el contenido de Mo (6% en peso) originó un decremento de la actividad de este catalizador, comparado con el catalizador que contiene 3% de Mo. Las conversiones de benceno y tolueno también decrecieron aproximadamente 14%, lo cual causó una disminución de 3% del índice de captación, con respecto al catalizador Mo(3%). De acuerdo con los resultados de caracterización presentados en el capítulo 4 (propiedades texturales, DRX y TPR), al incrementar el contenido de Mo se forman cristales de MoO_3 , que bloquean parcialmente las cavidades del catalizador, provocando una disminución de su volumen de poro. En este caso, dichas especies de Mo causaron restricciones estéricas adicionales en los poros de la zeolita, haciendo difícil la reacción de alquilación de los aromáticos y disminuyendo con esto el índice de captación. Este punto se analiza en detalle en el capítulo 5 por medio de un estudio por FT-IR de la interacción de los hidrocarburos modelo con diferentes catalizadores.

I.3 Pt/HZSM5(10)- Al_2O_3

Como se aprecia en las dos últimas columnas de la Tabla 3.13, una característica común de los catalizadores con Pt es su alta selectividad hacia productos ligeros (> 80%) y su baja selectividad hacia aromáticos alquilados C_8+ . Sin embargo, el aumento del contenido de Pt no incrementó significativamente la selectividad hacia los isómeros del n-heptano, lo que indica que a pesar de que el balance ácido/metal disminuyó como consecuencia del aumento del número de sitios metálicos, la baja actividad de hidrogenación-deshidrogenación del platino sulfurado no facilitó la ruta de isomerización del n-heptano. Como resultado, el índice de captación disminuyó a valores inferiores de 2%, mientras que γ_{i+dd} disminuyó aproximadamente 10% con respecto al catalizador monofuncional. Estos resultados ponen en evidencia que el Pt pre-sulfurado es capaz de hidrogenar a las olefinas pequeñas que sirven como reactivos en las reacciones de alquilación, disminuyendo con esto su reactividad e incrementando al mismo tiempo la selectividad hacia productos ligeros.

I.4 Relaciones entre algunos productos de reacción importantes. Catalizadores Metal/HZSM5- Al_2O_3 pre-sulfurados.

En la parte inferior de la Tabla 3.13 se presentan algunas relaciones importantes entre productos de la hidroconversión de la mezcla de n-C₇-Bz-Tol sobre los catalizadores Metal/HZSM5- Al_2O_3 pre-sulfurados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La relación $iC_4/n-C_4$ sólo fue ligeramente mayor de la unidad para los catalizadores con Pt, mientras que para el resto de los catalizadores dicha relación fue cercana a la unidad. Es probable que a los niveles de conversión del estudio, tanto la escisión β tipo B de los isómeros bi-ramificados, como la escisión β tipo C de los isómeros mono-ramificados sean de importancia en la producción de isobutano y n-butano, respectivamente.

La relación 2-MC₆/3-MC₆ fue cercana a su valor de equilibrio para todos los catalizadores estudiados en esta sección, indicando que la reacción de desplazamiento del grupo metilo entre ambos isómeros es una etapa rápida.

Otra característica relevante de los catalizadores con Pt es la baja producción de hidrocarburos C₅, C₆ y de aromáticos alquilados C₈+. Con estos catalizadores, la función metálica relativamente alta (Pt pre-sulfurado) promueve la rápida desorción de los iones carbenio, limitando de esta forma las reacciones de alquilación aromática y alifática.

La capacidad hidrogenante del Pt pre-sulfurado permite sólo un ligero incremento de la producción de isómeros del n-heptano. En este caso la producción de un mayor porcentaje de isoheptanos se encuentra limitado por la ausencia de una función hidrogenante más fuerte.

II. Efecto del pre-tratamiento del catalizador

En esta sección se estudian las modificaciones en actividad y selectividad que se producen con catalizadores pre-reducidos y se comparan contra los resultados presentados en la sección anterior, empleando los catalizadores pre-sulfurados. Como se discutió antes, industrialmente el proceso de hidroconversión selectiva puede llevarse a cabo en presencia de cantidades variables de H₂S, por lo que el estado del metal puede cambiar de un catalizador sulfurado a uno parcialmente reducido. Por otro lado, el estado del componente metálico durante la reacción dependerá, entre otros factores, del pre-tratamiento que se le proporcione al catalizador antes de realizar el experimento de hidroconversión. El pre-tratamiento de sulfuración o reducción produce especies metálicas sulfuradas o reducidas, respectivamente, las cuales actúan como los componentes hidrogenantes de los catalizadores bifuncionales.

En la Tabla 3.14 se presenta la distribución de productos por grupos para la reacción de la carga sintética con diferentes catalizadores pre-reducidos. Se compara el comportamiento del catalizador monofuncional HZSM5(10)-Al₂O₃, contra los catalizadores bifuncionales: Ni(3.5)/HZSM5(10)-Al₂O₃, Mo(3)/HZSM5(10)-Al₂O₃ o Pt(0.3)/HZSM5(10)-Al₂O₃. Antes de la reacción los catalizadores bifuncionales se sometieron a un tratamiento de reducción a 450 °C con H₂.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.14 Efecto del pretratamiento de reducción sobre la distribución de productos de hidroconversión selectiva sobre catalizadores Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃. (T= 315 °C)

	Metal(x%)/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃				
	sin metal	Ni(3.5)	Mo(3)	Pt(0.3)	Pt(0.3)*
<i>% mol</i>					
C ₄ -	44.23	39.60	37.50	61.50	74.66
C ₅	4.14	3.74	4.21	0.41	1.47
C ₆	2.24	2.31	1.83	5.84	1.02
C ₇	1.36	1.42	0.91	8.89	0.84
C ₈	0.90	0.23	0.93	0.02	0.87
C ₉	2.66	1.37	3.23	0.00	1.34
C ₁₀	2.06	1.01	2.31	0.00	0.84
C ₁₀ +	0.93	0.24	0.97	0.00	0.45
Bz	7.57	9.19	7.71	2.73	4.83
n-C ₇	26.53	32.05	32.13	17.47	7.98
Tol	7.38	8.83	8.26	3.13	5.70
<i>Conversión, %</i>					
X _{nC₇} , %	52.73	43.62	45.35	64.71	82.25
X _{Bz} , %	38.98	26.92	40.68	75.08	51.40
X _{Tol} , %	30.09	17.41	25.30	66.35	32.61
Y _C , %	8.21	3.53	11.06	---	2.90
Y _{i+dd} , %	20.57	23.02	20.43	32.96	6.94
iC ₄ /nC ₄	0.89	0.93	0.84	1.28	1.01
C ₅ +C ₆ /C ₄ -	0.14	0.15	0.16	0.10	0.03
Alquillados/C ₄ -	0.15	0.07	0.19	<0.01	0.04
2-MC ₆ /3-MC ₆	0.98	1.00	1.26	0.96	0.86
Isoheptanos, % mol	0.78	0.92	0.54	4.83	0.48

*Catalizador Pt(0.3)/HZSM5(30)-Al₂O₃

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En uno de los primeros experimentos el catalizador monofuncional se sometió a un pre-tratamiento de sulfuración a 300 ° C con objeto de corroborar si dicho tratamiento afectaba la actividad ácida del catalizador. Los resultados de reacción indicaron que tanto la actividad del catalizador como la selectividad fueron similares, comparados con los resultados que se obtuvieron cuando el catalizador se sometió a un pre-tratamiento con N₂ (método de activación). Estos resultados indican que el pre-tratamiento de sulfuración no tiene un efecto importante sobre la actividad ácida de la zeolita HZSM5.

II.1 Ni/HZSM5(10)-Al₂O₃ (pre-reducido)

Los resultados de los experimentos de hidroconversión con el catalizador Ni(3.5)/HZSM5(10)-Al₂O₃ (segunda columna de la Tabla 3.14), muestran una disminución de las conversiones de los reactivos con respecto al catalizador monofuncional, lo cual puede estar asociado con la disminución de la acidez fuerte de este catalizador, observada en los estudios de TPD (apéndice B).

Con este catalizador la captación de fragmentos disminuyó 5% mientras que γ_{i+dd} se incrementó 3%. En este caso, el pre-tratamiento del catalizador permitió reducir parcialmente algunas especies de Ni. Esto promovió la hidrogenación de las olefinas pequeñas y al mismo tiempo facilitó la ruta de isomerización del n-heptano.

En resumen, para el catalizador con Ni la mayor diferencia entre ambos pre-tratamientos radica en la diferente capacidad de hidrogenación del sulfuro de níquel y del Ni reducido. Esto afecta directamente el balance ácido/metal del catalizador, y en el caso particular del pre-tratamiento de sulfuración, se obtiene un catalizador con características más parecidas a las del catalizador monofuncional.

II.2 Mo/HZSM5(10)-Al₂O₃ (pre-reducido)

Los catalizadores que contienen Mo presentaron un comportamiento catalítico relativamente diferente a los catalizadores con Ni o Pt pre-reducidos. La conversión del n-heptano decreció aproximadamente 7%, comparado con el catalizador monofuncional. Con este catalizador la captación de fragmentos olefínicos se incrementó 3%, lo cual resulta interesante, ya que simultáneamente la eficiencia de isomerización se mantuvo en 20%.

De acuerdo con los resultados de caracterización por TPR (ver el capítulo 4), el Mo en este catalizador se encuentra principalmente como especies polimerizadas de molibdeno y relativamente bien disperso sobre la superficie del catalizador. Su reducción total ocurre a temperaturas mayores de 500 °C, por lo cual es poco factible que en las condiciones de reducción de este estudio, se encuentren

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

presentes especies de Mo metálico. El proceso de reducción de las especies de Mo ocurre de acuerdo al siguiente esquema (Figura 3.20).

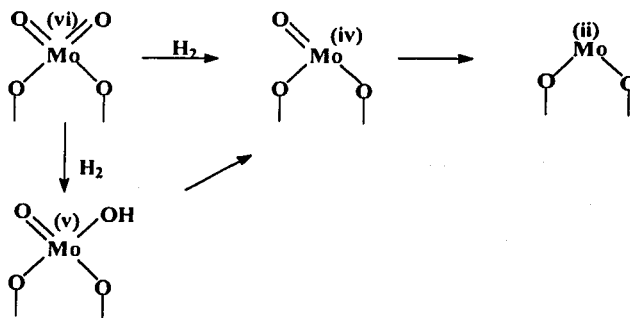


Figura 3.20 Esquema propuesto para el proceso de reducción de la fase Mo en el catalizador Mo/Alúmina⁴⁷.

De los resultados previos se deduce que a las condiciones del pre-tratamiento sólo se logran reducir parcialmente algunas especies de Mo. De hecho, el primer pico de reducción en el termograma presenta un máximo cerca de 450 °C, por lo cual es probable que a estas condiciones sólo se lleve a cabo la primera etapa de reducción del Mo. De acuerdo con investigaciones previas, los grupos OH presentes en estas especies poseen propiedades ácidas, que posiblemente les permiten intervenir en las reacciones de hidroconversión.^{48, 49}

En resumen, con ambos pre-tratamientos el catalizador con 3% de Mo presenta características de selectividad similares. En el caso de los catalizadores sulfurados, una fracción de los átomos superficiales de oxígeno son reemplazados por azufre durante la sulfuración, generando tanto los grupos Mo-S-H como las vacancias de azufre en las especies de Mo. La mayor actividad observada con el catalizador pre-sulfurado se debe a que dicho tratamiento ocurre con mayor facilidad en las condiciones utilizadas, en tanto que la reducción de las especies de Mo resulta difícil y sólo es factible una reducción parcial de dichas especies.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.3 Pt/HZSM5(10)-Al₂O₃ (pre-reducido)

Con el catalizador Pt(0.3)/HZSM5(10)-Al₂O₃ pre-reducido la conversión de los tres reactivos se incrementó de forma importante: benceno (36%), n-heptano (12%) y tolueno (36.3%), comparado con el catalizador monofuncional. Con este catalizador γ_c fue prácticamente igual a cero, mientras que γ_{i+dd} aumentó 12% con respecto al catalizador monofuncional. Debido a que las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación son rápidas sobre este catalizador, una vez formados los iones carbenio sec-heptilo estos se desorben y posteriormente se hidrogenan sobre los sitios metálicos, favoreciendo la ruta de isomerización del n-heptano. Simultáneamente, la alta actividad de hidrogenación de este catalizador provoca la saturación de los fragmentos olefínicos C₃ y C₄, los cuales son los más reactivos para las reacciones de alquilación. En este caso, la alta actividad de hidrogenación del Pt pre-reducido origina la saturación parcial de los aromáticos de la carga y la desintegración del n-heptano por el mecanismo bifuncional. El incremento del contenido de zeolita a 30 % desplaza el balance ácido/metal del catalizador hacia la función ácida, permitiendo obtener cantidades importantes de alquilados, como se aprecia en la última columna de la Tabla 3.14.

II.4 Relaciones entre algunos productos de reacción importantes. Catalizadores Metal/HZSM5-Al₂O₃ pre-reducidos.

En la Tabla 3.14 se presentan algunas relaciones importantes entre los productos de la hidroconversión de la mezcla de n-C₇-Bz-Tol sobre catalizadores Metal/HZSM5-Al₂O₃ pre-reducidos.

El pre-tratamiento de reducción provee a los catalizadores con Pt (principalmente) de una función hidrogenante suficientemente fuerte, lo cual facilitó la operación del mecanismo bifuncional de conversión de hidrocarburos.

En incremento notable de la producción de isómeros del n-heptano es la característica que hace evidente la cooperación entre las funciones ácida y metálica del catalizador Pt(0.3)/HZSM5(10)-Al₂O₃ pre-reducido. Esto coincide con los estudios de Giannetto et al.³⁴ quienes encontraron un incremento notable de la selectividad hacia los isómeros del n-heptano sobre catalizadores PtHY, a medida que el balance metal/ácido del catalizador se incrementaba.

También es importante destacar que la relación $iC_4/n-C_4$ fue 1.3 para el catalizador con Pt, indicando que la escisión β tipo B de los isómeros bi-ramificados fue la ruta de desintegración favorecida, debido a la mayor producción de dichos isómeros con este catalizador.

Como en el caso de los catalizadores pre-sulfurados con Pt, la baja producción de hidrocarburos C₅, C₆ y de aromáticos alquilados, es atribuida a la alta capacidad hidrogenante de la función metálica, la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

cual promueve la rápida desorción de los iones carbenio, limitando de esta forma las reacciones de alquilación tanto aromática como alifática.

3.3.3. Comparación de catalizadores (Ni, Mo, o Pt)/HZSM5(x)-Al₂O₃ pre-sulfurados y pre-reducidos.

En las Figuras 3.21 a-c, se presenta la distribución de los principales grupos de productos en función de la conversión de n-heptano para los catalizadores Metal/HZSM5(10)-Al₂O₃. Como referencia se tiene al catalizador monofuncional HZSM5(10)-Al₂O₃ (línea continua), cuyos datos se obtuvieron modificando el tiempo de residencia en el reactor (W_{cat}/F_0). En el análisis que a continuación se presenta se resume el comportamiento de los catalizadores bifuncionales en términos de su balance ácido/metal, un parámetro cualitativo que caracteriza el comportamiento de los catalizadores.

Balance ácido/metal alto

Debido a su baja capacidad hidrogenante, los catalizadores de Ni pre-sulfurados se asemejaron en su comportamiento catalítico a los catalizadores monofuncionales, por lo tanto fueron ubicados en esta categoría. Estos catalizadores fueron menos activos, inclusive comparados con el catalizador monofuncional, lo cual es el resultado de la baja capacidad hidrogenante de este metal, ligado a una ligera disminución de la acidez (ver el apéndice B). La producción de isómeros C₅-C₇ y alquilados C₈+ también sufrió un ligero decremento, como resultado de una menor concentración de sitios ácidos (Figuras 3.21b y 3.21c). Estas características dieron como resultado una ganancia de barril-octano ligeramente inferior a la que se obtuvo con el catalizador monofuncional (Figura 3.22b). El catalizador pre-reducido con Ni mostró un incremento en su capacidad hidrogenante, resultado que se infiere de una mayor actividad para la hidrogenación de olefinas pequeñas, lo cual afectó la producción de aromáticos alquilados C₈+ y, por lo tanto, la ganancia de barril-octano (Figura 3.22b).

Balance ácido/metal bajo



El catalizador con Pt pre-reducido fue el único que presentó un comportamiento bifuncional típico como resultado de su balance ácido/metal bajo. Este catalizador mostró la mayor actividad catalítica, resultado de la operación de un mecanismo bifuncional para la transformación de n-heptano. Con este catalizador prácticamente se suprimió la ruta de desintegración bimolecular del n-heptano, como consecuencia de la alta actividad de hidrogenación del Pt reducido, lo que promovió la rápida desorción de los iones carbenio, limitando las reacciones de (dimerización-desintegración) y causando una menor

producción de hidrocarburos C_5 y C_6 . La producción de alquilados C_8+ también se redujo de forma importante con este catalizador. Como consecuencia γ disminuyó drásticamente (Figura 3.22a), debido a la hidrogenación prácticamente total de las olefinas pequeñas. Otra característica importante de este sistema es la presencia del Pt reducido en el catalizador favorece la producción de isómeros del n-heptano. Esto es una consecuencia de la operación del mecanismo bifuncional clásico de isomerización de parafinas. Con este catalizador también se obtuvo una ganancia apreciable del RON, lo cual se debió principalmente a los productos de isomerización (Figura 3.22b).

Los catalizadores pre-sulfurados con Pt perdieron parcialmente sus propiedades hidrogenantes y fueron menos activos con respecto al catalizador pre-reducido. Además, estos catalizadores promovieron la producción de ligeros, y al mismo tiempo la producción de hidrocarburos C_5 - C_6 y de alquilados (C_8+) fue afectada apreciablemente. Como resultado de estos cambios, la ganancia de barril-octano para los catalizadores pre-sulfurados con Pt cayó a valores cercanos a cero (Figura 3.22b).

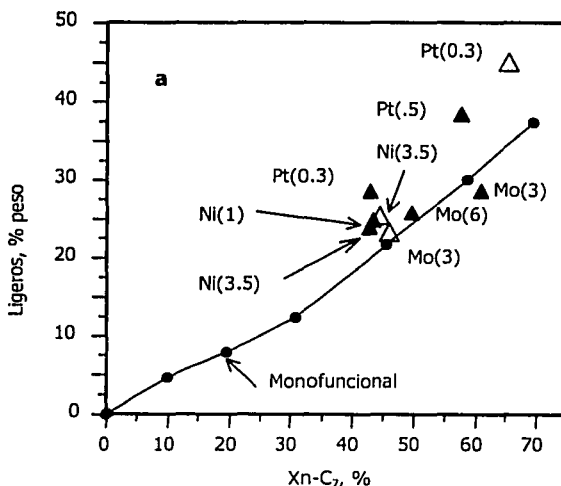


Figura 3.21a Productos ligeros en función de la conversión de n-heptano. Catalizadores Metal/HZSM5(10)- Al_2O_3 , (Δ) catalizadores pre-reducidos, (\blacktriangle) catalizadores pre-sulfurados ($T=315^\circ C$).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

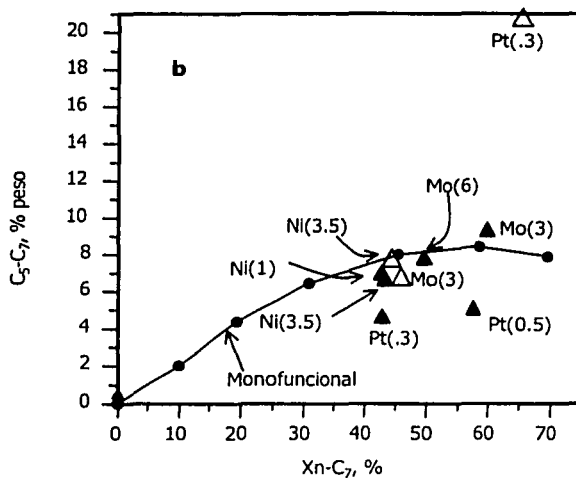


Figura 3.21b Productos C_5-C_7 en función de la conversión de n-heptano. Catalizadores Metal/HZSM5(10)- Al_2O_3 , (Δ) catalizadores pre-reducidos, (\blacktriangle) catalizadores pre-sulfurados ($T=315^\circ C$).

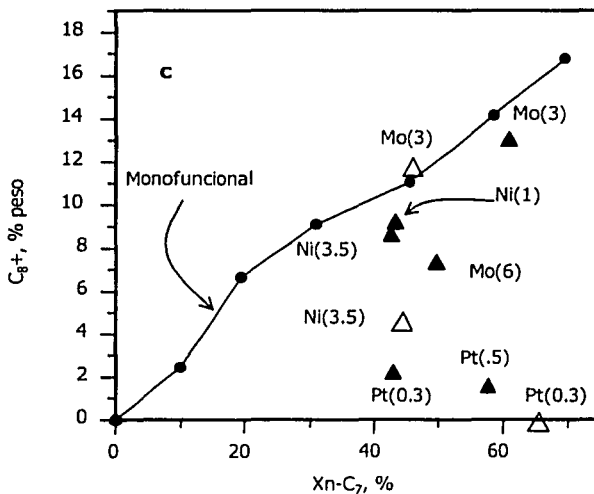


Figura 3.21c Productos C_8+ en función de la conversión de n-heptano. Catalizadores Metal/HZSM5(10)- Al_2O_3 , (Δ) catalizadores pre-reducidos, (\blacktriangle) catalizadores pre-sulfurados ($T=315^\circ C$).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Balance ácido/metal intermedio

Los catalizadores con Mo presentaron un comportamiento catalítico más parecido al de los catalizadores con un balance ácido/metal alto, pero con un carácter más hidrogenante que los catalizadores con Ni, por esta razón se decidió ubicarlos en ese grupo.

El catalizador pre-sulfurado con 3% de Mo presentó un aumento importante de su actividad catalítica, comparado con el catalizador monofuncional. Esta característica se asocia principalmente con la actividad de hidrogenación-deshidrogenación de la fase sulfurada de Mo que promueve el mecanismo bifuncional de hidroconversión. Por otra parte, los catalizadores con Mo mostraron una producción de ligeros menor comparada con el catalizador monofuncional o con los catalizadores que contienen Ni o Pt. Adicionalmente, la generación de productos C_5-C_7 fue ligeramente mayor a la que se obtuvo con el catalizador monofuncional (Figura 3.21b), mientras que la producción de alquilados decreció ligeramente. Existe evidencia de que las especies de Mo catalizan las reacciones de isomerización de hidrocarburos⁴⁷, por lo que el incremento en la producción de estos hidrocarburos puede estar asociado con dichas especies. Como consecuencia de la mayor actividad catalítica, la menor producción de ligeros, y la mayor generación de productos C_5-C_7 la ganancia en barril-octano para este catalizador fue la más alta, comparado con formulaciones equivalentes de Ni o Pt (Figura 3.22b).

Con un mayor contenido de Mo (6% peso) la actividad del catalizador disminuyó con respecto al catalizador Mo(3), y en forma paralela la producción de alquilados sufrió un decremento importante.

El catalizador Mo(3) pre-reducido fue menos activo comparado con el mismo catalizador pre-sulfurado. No obstante, la generación de isómeros C_5-C_7 y de alquilados C_8+ fue comparable con el catalizador monofuncional. La ganancia de barril-octano con este catalizador fue mayor entre los catalizadores pre-reducidos, aunque ligeramente inferior con respecto al catalizador monofuncional.

En la Figura 3.22b se resume el comportamiento de diferentes catalizadores en términos de la ganancia en RON (Δ RON), la pérdida de líquido (Δ RL) y la ganancia en barril-octano (Δ BO). Tomando como referencia al catalizador monofuncional, el incremento de barril-octano requiere: i) mejorar la actividad del catalizador, ii) disminuir la producción de ligeros e incrementar simultáneamente la producción de isómeros (C_5-C_7), y aromáticos alquilados (C_8+). Un catalizador que cumple simultáneamente con estas características permite trabajar a temperaturas bajas, controlando la desintegración y obteniendo una mejora del rendimiento líquido, así como una mayor ganancia en RON debido al incremento de productos C_5-C_7 y C_8+ .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

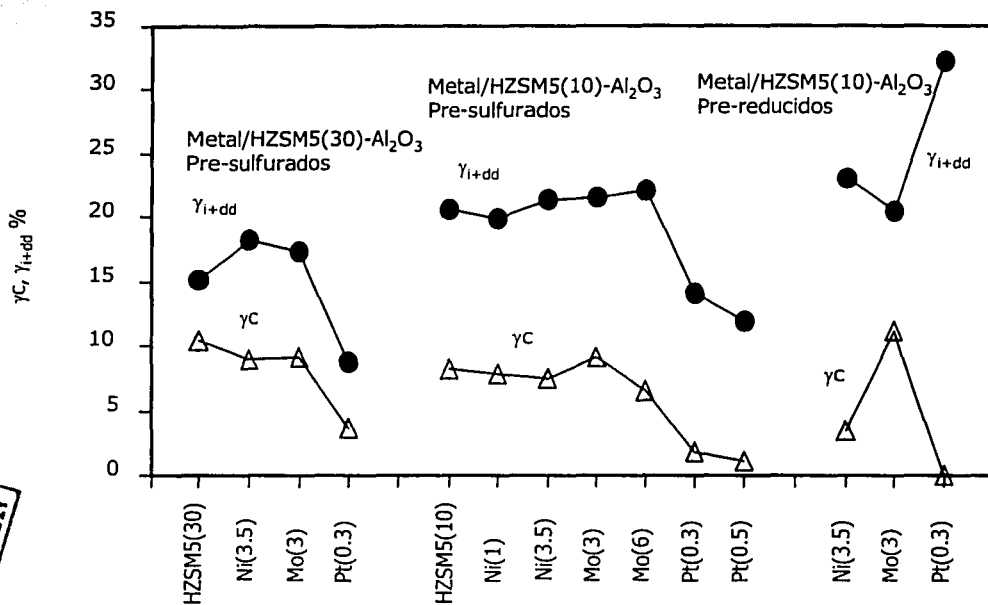


Figura 3.22a γ_C (Δ) y γ_{I+dd} (●) para diferentes formulaciones de catalizador

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

El catalizador con bajo contenido de Mo ($\leq 3\%$ peso) presentó un incremento de actividad catalítica, con una menor producción de ligeros y un ligero incremento en la generación de isómeros C₅-C₇. Como consecuencia, la ganancia de BO fue mayor, tanto con los sistemas pre-sulfurados como pre-reducidos. La menor generación de aromáticos alquilados, tiene un efecto negativo sobre la ganancia de BO, el cual se magnifica al aumentar el contenido de Mo. A partir de estos resultados, surgió la hipótesis de que la menor producción de alquilados C₈+ con los catalizadores con Mo, se debe a que una fracción de los sitios ácidos internos de la zeolita no es accesible a las moléculas de reactivos, debido a impedimentos estéricos causados por las especies de Mo.

Con el análisis previo resulta claro que es necesario profundizar más en el estudio sobre el comportamiento catalítico de las formulaciones con Mo. El aumento del contenido de Mo afecta negativamente sus propiedades catalíticas, lo cual pudiera estar relacionado con los cambios en las propiedades fisicoquímicas que sufre el catalizador después de la incorporación del metal. Por esta razón en el capítulo 4 se presenta un estudio de caracterización para estos sistemas, cuyo fin es poder dar una descripción suficientemente completa del catalizador en términos de sus propiedades

fisicoquímicas. En la siguiente sección se ampliará el estudio de reacción para los catalizadores con Mo, y en el capítulo 4 se abordará el estudio de caracterización para estos catalizadores.

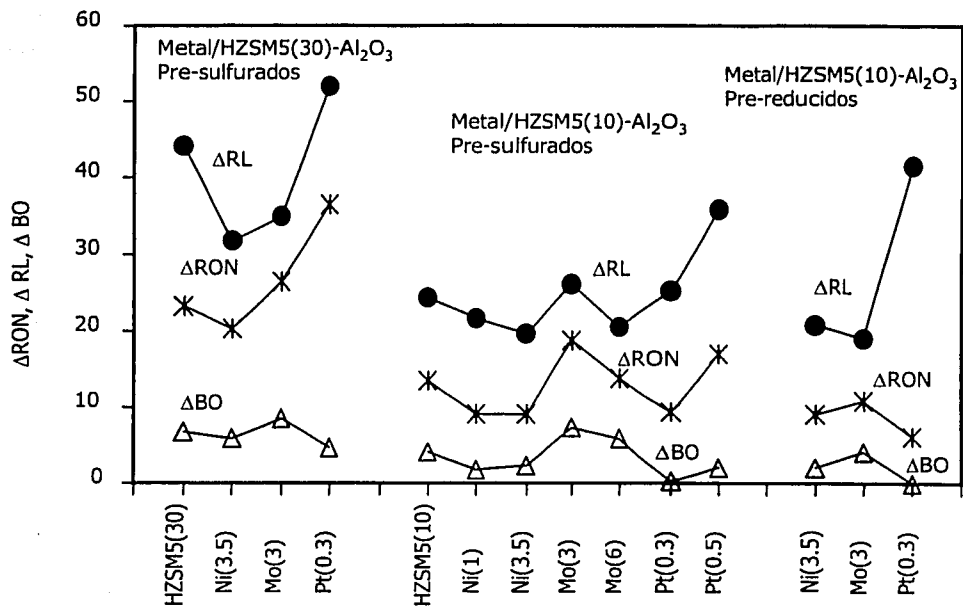


Figura 3.22b Δ RON (*), Δ RL (●) y Δ BO (Δ) para diferentes formulaciones de catalizador

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.4 Análisis del comportamiento de catalizadores con Mo y Mo-P

Los resultados del estudio anterior mostraron que el contenido de molibdeno en los catalizadores bifuncionales es un factor que modifica drásticamente tanto la actividad como la selectividad del proceso de hidroconversión. Debido a esto, se analizó con mayor detalle el comportamiento catalítico de las formulaciones con diferente contenido de Mo (1% a 9% peso) impregnado sobre un soporte HZSM5(20)-Al₂O₃.

Adicionalmente, con el objeto de mejorar la dispersión del Mo, se incorporó H₃PO₄ a la solución impregnante de heptamolibdato de amonio. De investigaciones previas^{41,50} se sabe que la solubilidad del heptamolibdato de amonio se mejora con la incorporación de ácido fosfórico a dicha solución, debido a la formación de los complejos fosfomolibdatos. Por lo tanto, en esta parte del estudio se espera que la adición de ácido fosfórico a la solución impregnante mejore la dispersión del Mo y con esto la actividad y selectividad del catalizador. Para realizar este análisis se comparó el comportamiento catalítico de dos muestras con Mo(6)-P(1.5)/HZSM5(20)-Al₂O₃ y Mo(3)-P(1.5)/HZSM5(20)-Al₂O₃ con muestras equivalentes sin fósforo. La carga sintética utilizada en estos experimentos consistió de n-heptano (62.25 % mol), MCHA (10.82 % mol) y Tolueno (26.86 % mol). Las condiciones de operación para estos experimentos fueron: T= 315 °C, P= 28 kg/cm², LHSV= 10 h⁻¹ y relación H₂/HC= 2 mol/mol.

3.4.1 Actividad catalítica

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 3.23 se presentan los resultados de conversión para los reactivos de la carga sintética en función del contenido de Mo del catalizador. La conversión de tolueno aumentó inicialmente y posteriormente siguió una tendencia decreciente a medida que el contenido de Mo aumentaba. Con 3% de Mo las conversiones de n-heptano y MCHA se incrementaron significativamente y decrecieron para los catalizadores con 6% y 9% de Mo. El Mo en porcentajes bajos tuvo un efecto benéfico sobre la actividad del catalizador, sin afectar en gran medida sus propiedades fisicoquímicas.

Estos cambios en la actividad catalítica se pueden explicar con base en los resultados de caracterización presentados en el capítulo 4. Al depositar cantidades pequeñas de Mo, este se dispersa bien sobre la superficie del catalizador, generando especies de Mo tetraédrico, lo cual se confirma por TPR y RAMAN. Las especies sulfuradas de Mo aportan sitios de hidrogenación-deshidrogenación al catalizador, los cuales intervienen en el mecanismo de hidroconversión. Esto ocurre principalmente en las etapas de iniciación y terminación del proceso. Con un mayor porcentaje de Mo (6% y 9%) la actividad ya no se incrementa, sino que por el contrario decrece, lo cual puede explicarse mediante los argumentos siguientes (ver capítulo 4):

- 1) El área superficial y volumen de poro decrecen para estos catalizadores, lo que indica que existe un bloqueo parcial de los poros del catalizador por las especies de Mo.
- 2) La distribución de especies de Mo también se modifica en este caso, formándose cristales de MoO_3 y especies poliméricas de Mo, lo cual se confirma por TPR y Ft-RAMAN.
- 3) Los estudios por IR indican que con altas cargas de Mo (6%) las especies de Mo preferentemente se depositan sobre la superficie externa de la zeolita, restringiendo la difusión de los reactivos (principalmente de los aromáticos) al interior de las cavidades de la zeolita (capítulo 5).

Por otra parte, la incorporación simultánea de molibdeno y fósforo a los catalizadores disminuyó su actividad catalítica, con respecto a los catalizadores sin fósforo. Como se discutirá posteriormente (capítulo 4) la incorporación de fósforo causa una disminución de la acidez fuerte del catalizador y un incremento de la acidez media y débil, lo cual puede explicar la menor actividad de estos materiales.

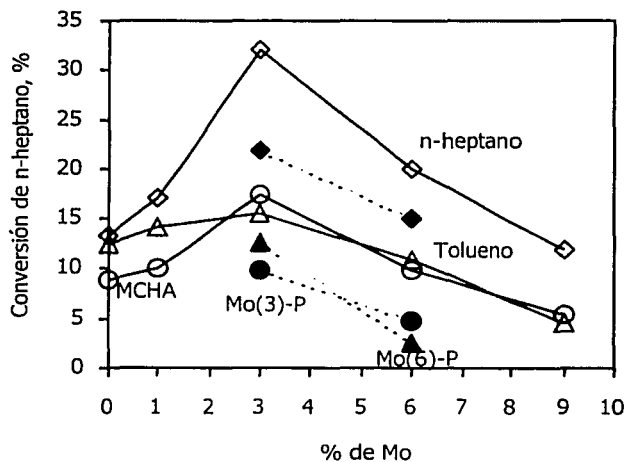


Figura 3.23 Efecto del contenido de Mo sobre la conversión de (◊) n-heptano, (○) MCHA, (Δ) tolueno. Los símbolos rellenos corresponden a los catalizadores con fósforo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.4.2 Comparación de catalizadores (Mo o Mo-P)/HZSM5(20)-Al₂O₃ pre-sulfurados.

Tomando como referencia al catalizador monofuncional HZSM5(20)-Al₂O₃ (línea continua de la Figura 3.24) el análisis de la distribución de productos a la misma conversión de n-heptano, arrojó las tendencias que se describen a continuación:

Los catalizadores con bajo contenido de Mo (1 y 3% peso) produjeron una menor cantidad de ligeros y una mayor cantidad de productos C₅-C₇, comparados con el catalizador monofuncional HZSM5(20)-Al₂O₃, confirmando los resultados de la sección previa. Como resultado de la mayor producción de hidrocarburos C₅-C₇ y la menor producción de ligeros, la ganancia de barril-octano para estos sólidos también se incrementó con respecto al catalizador monofuncional (Figura 3.25).

Los catalizadores con alto contenido de Mo (6 y 9% peso) presentaron un menor índice de captación, siendo más notable para el sólido con 9% de Mo, el cual mostró una ganancia de barril-octano menor, como se aprecia en la Figura 3.25. Esto posiblemente se debe a las restricciones estéricas inducidas por las especies de Mo en las cavidades de la zeolita, que afectarían de manera importante las reacciones de alquilación del tolueno (ver capítulo 5). En general, el comportamiento de estas muestras coincide con los resultados analizados en la sección anterior para la muestra con 6% de Mo.

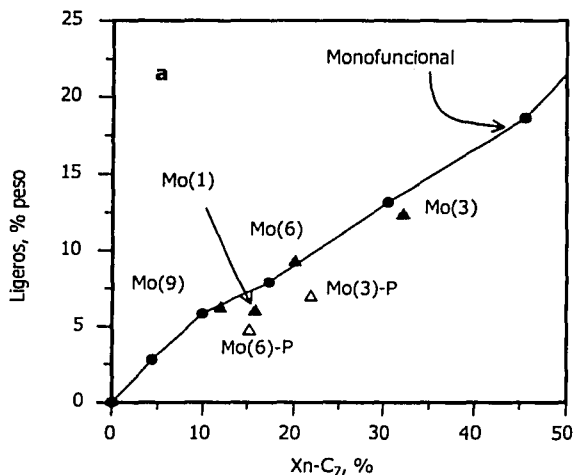


Figura 3.24a Productos ligeros en función de la conversión de n-heptano. (▲) Catalizadores pre-sulfurados Mo/HZSM5(20)-Al₂O₃, (Δ) catalizadores pre-sulfurados Mo-P/HZSM5(20)-Al₂O₃.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La incorporación de 1.5% de fósforo a los catalizadores con 3 y 6% de Mo dio como resultado una menor producción de ligeros (Figura 3.25a), efecto que se asocia con la disminución de la acidez fuerte de estos catalizadores (capítulo 4). Con estos catalizadores, la producción de hidrocarburos C_5-C_7 aumentó de forma importante y por lo tanto también γ_{1+dd} . Es probable que un mecanismo alterno de isomerización sobre las especies de Mo, se encuentre operando sobre estos catalizadores, como ha sido observado en otros estudios⁴⁷. La producción de compuestos C_8+ también disminuyó para el catalizador Mo(6)-P, efecto que posiblemente se encuentre asociado con las modificaciones de las propiedades texturales del catalizador (capítulo 4).

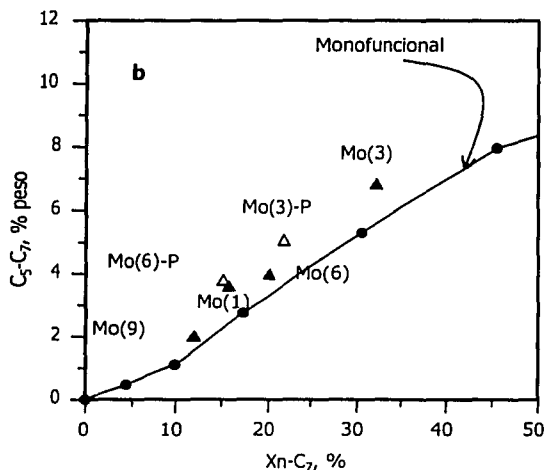


Figura 3.24b Productos C_5-C_7 en función de la conversión de n-heptano. (\blacktriangle) Catalizadores pre-sulfurados Mo/HZSM5(20)- Al_2O_3 , (Δ) catalizadores pre-sulfurados Mo-P/HZSM5(20)- Al_2O_3 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

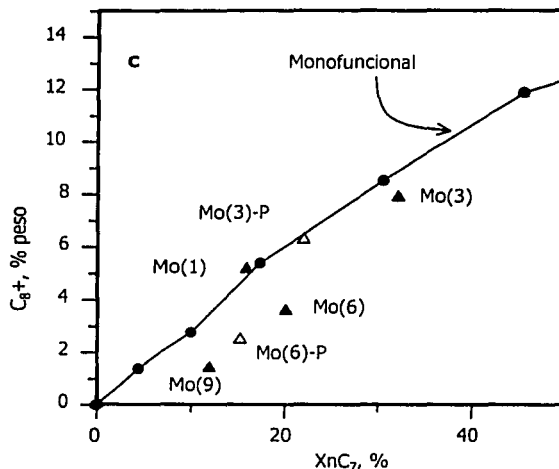


Figura 3.24c Productos C₈+ en función de la conversión de n-heptano. (▲) Catalizadores pre-sulfurados Mo/HZSM5(20)-Al₂O₃, (Δ) catalizadores pre-sulfurados Mo-P/HZSM5(20)-Al₂O₃.

3.4.3 Ganancia en RON, ganancia en barril-octano y pérdida de rendimiento líquido.

Como se aprecia en la Figura 3.25, tanto el Δ RON como el Δ RL presentan un máximo para los catalizadores con 3% de Mo. Por su parte, los catalizadores con fósforo sufrieron una ligera disminución de su Δ RON, sin embargo en forma paralela la pérdida de producto líquido disminuyó en un mayor porcentaje, lo que finalmente provocó una mejora en el Δ BO. Este comportamiento es una característica importante de los catalizadores con fósforo, ya que permiten obtener una ganancia de RON moderada, manteniendo un alto rendimiento líquido.

Los factores que parecen contribuir a este resultado son: i) la mejor dispersión de las especies de Mo (ver los resultados de FT-IR de NO presentados en el capítulo 4) lo cual permite incrementar la producción de hidrocarburos C₅-C₇ y ii) los cambios de acidez de los catalizadores. La caracterización por TPD y FT-IR de amoniaco adsorbido mostraron una disminución de la acidez "fuerte" para los catalizadores con fósforo, así como un incremento de la acidez media y débil. La disminución del número de sitios ácidos fuertes permite reducir la desintegración del n-heptano, mientras que los sitios

de acidez media todavía son capaces de llevar a cabo reacciones de isomerización. Ambos resultados tienen un efecto positivo sobre la ganancia de barril-octano.

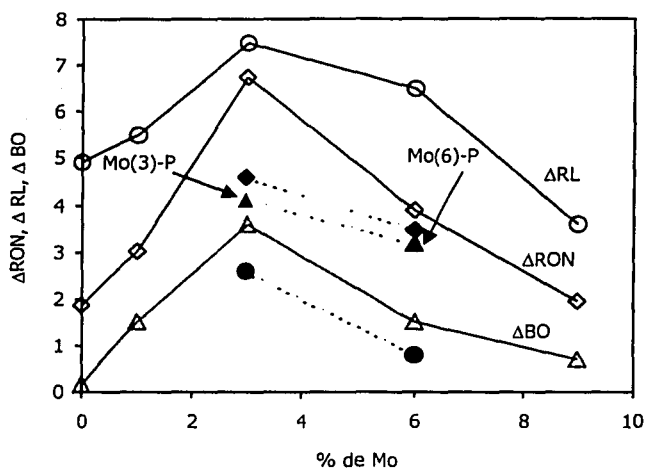
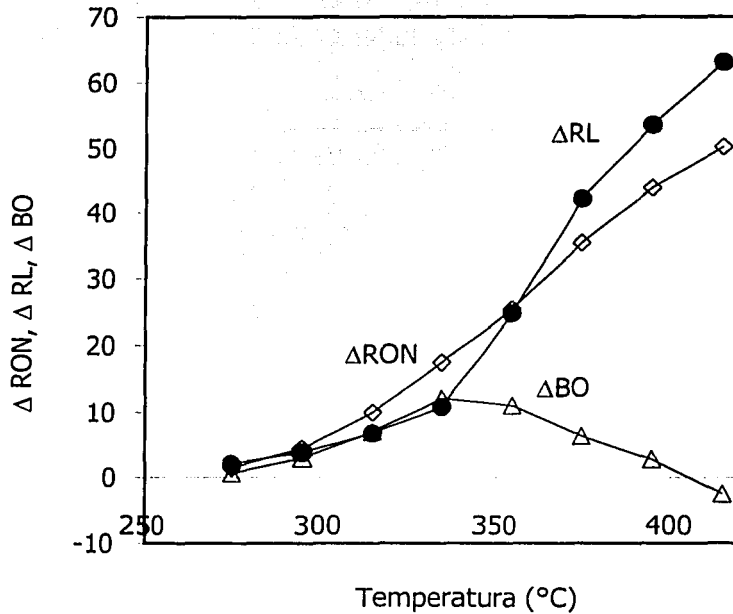


Figura 3.25 Efecto del contenido de Mo sobre el (○) RON, (○) RL, (△) BO. Los símbolos rellenos corresponden a los catalizadores con fósforo.

Es importante resaltar que los valores relativos de los parámetros Δ RON, Δ RL y Δ BO se pueden controlar por medio de la temperatura, como se aprecia en la Figura 3.26. A temperaturas bajas las reacciones de isomerización y alquilación se favorecen termodinámicamente sobre las reacciones de desintegración, y por lo tanto la ganancia de RON prevalece sobre la pérdida de líquido. Como resultado se tiene un incremento gradual en el barril-octano, llegando a ser de aproximadamente 10 unidades a 335 °C. A mayor temperatura el Δ RON continúa aumentando, sin embargo la pérdida de rendimiento líquido domina en esta zona, lo cual ocasiona que el Δ BO disminuya a temperaturas altas ($T > 350$ °C). En la zona de alta temperatura las reacciones de desintegración se favorecen termodinámicamente, mientras que las reacciones de hidroconversión como la isomerización y alquilación se encuentran limitadas, el resultado final es un decremento para la ganancia de BO en esta zona de operación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3.26 Efecto de la temperatura sobre el (◊) ΔRON, (●) ΔRL, (Δ) ΔBO

En resumen, con la incorporación de porcentajes bajos de Mo (1-3%) se mejora la actividad del catalizador monofuncional. Porcentajes mayores de Mo (6 y 9%) causan modificaciones en las propiedades texturales del catalizador, y al mismo tiempo una menor dispersión del Mo (capítulo 4). Esto provoca una disminución tanto de la actividad catalítica como de la selectividad hacia el grupo C_{8+} . La incorporación de fósforo al catalizador permite obtener una menor producción de ligeros, lo cual finalmente origina un rendimiento líquido más alto y, por lo tanto, en una mayor ganancia de barril-octano.

Los cambios de actividad y selectividad antes mencionados se relacionan con las modificaciones de las propiedades fisicoquímicas del catalizador, las cuales ocurren de forma paralela durante la etapa de preparación. Por un lado, la incorporación del ácido fosfórico a la solución impregnante permite solubilizar mejor al heptamolibdato de amonio, lo cual da como resultado una mayor dispersión de las especies de Mo (FT-IR de NO). Un cambio adicional de las propiedades de los catalizadores con

fósforo, es la disminución de su acidez fuerte y el incremento de su acidez media y débil (TPD y FTIR de NH_3), lo que puede estar asociado con la menor producción de ligeros. Este último punto es particularmente importante, ya que estos resultados sugieren que la adición de fósforo permite disminuir la producción de ligeros sin sacrificar la recuperación del RON.

3.5 Resumen de resultados

En esta última sección del capítulo se hace un resumen sobre el comportamiento de los catalizadores Metal/HZSM5(x)- Al_2O_3 en el proceso de hidroconversión selectiva de hidrocarburos. Se presentan los resultados más relevantes del estudio y se hace una generalización del comportamiento de estos sistemas.

Catalizadores monofuncionales HZSM5(x)- Al_2O_3

De acuerdo con la información bibliográfica previa y de los resultados obtenidos en el estudio de hidroconversión, se propuso un esquema de reacción por grupos donde se incorporan las características de reacción más importantes del proceso de hidroconversión selectiva. Para la mezcla modelo de n- C_7 /MCHA/Tol, el n-heptano y el MCHA se transforman por medio de reacciones consecutivas, produciendo primeramente isómeros (con una y dos ramificaciones). Posteriormente estos isómeros se transforman vía reacciones de desintegración tanto monomolecular (mediante escisión β) como bimolecular (mediante dimerización-desintegración) para producir hidrocarburos C_3 , C_4 , C_5 y C_6 . Las olefinas $\text{C}_3^=$ y $\text{C}_4^=$ posteriormente reaccionan con aromáticos de la fase gas para producir los alquil-aromáticos, principalmente del grupo C_{10} . En este esquema también se hacen evidentes, de forma cualitativa, los procesos de transporte en el interior de los poros de los cristales de la zeolita.

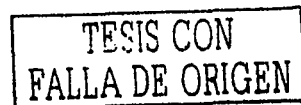
El estudio referente al efecto del contenido de zeolita en catalizadores HZSM5(x)- Al_2O_3 , indicó que existe una correspondencia entre el incremento de la conversión de reactivos y el aumento del contenido de zeolita de los catalizadores HZSM5(x)- Al_2O_3 , lo cual coincide con el aumento gradual de la intensidad de la banda de infrarrojo asignada a los sitios Brönsted de la zeolita. La acidez aportada por la zeolita resultó indispensable para catalizar las reacciones hidroconversión ya que la alúmina no promueve de forma importante estas reacciones.

A concentraciones bajas de zeolita ($\leq 10\%$) o conversiones bajas de reactivos, predominan las reacciones de isomerización de parafinas, desintegración primaria, alquilación alifática y aromática. A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

conversiones altas, la selectividad hacia ligeros se incrementa notablemente, debido a reacciones de desintegración secundaria. Como resultado global se observó un efecto opuesto entre el RON y el rendimiento líquido, por lo cual el barril-octano inicialmente se incrementa y después toma un valor aproximadamente constante.

Efecto del tipo de metal y pre-tratamiento del catalizador



Los catalizadores pre-sulfurados con Ni presentaron un comportamiento catalítico muy similar a los catalizadores monofuncionales. Su actividad decrece ligeramente como resultado de la disminución de su acidez. Por su parte, el pre-tratamiento de reducción aumenta la capacidad hidrogenante del catalizador, siendo capaz de hidrogenar un gran porcentaje de los aromáticos de la carga. Con este último catalizador, la selectividad hacia ligeros e isómeros del n-heptano se incrementa de forma importante, mientras que la producción de aromáticos alquilados disminuye drásticamente.

Los catalizadores pre-sulfurados con Pt presentaron una alta selectividad hacia ligeros y una baja selectividad hacia aromáticos alquilados. Además, el Pt sulfurado no presentó suficiente actividad catalítica para facilitar la ruta de isomerización del n-heptano. En contraste, el tratamiento de reducción incrementa drásticamente la capacidad hidrogenante del Pt, dando un catalizador con características bifuncionales e incrementando la capacidad de isomerización del n-heptano, así como la hidrogenación de los aromáticos. Con este catalizador la ganancia de RON se logra básicamente por medio de la generación de isómeros del n-heptano.

El catalizador pre-sulfurado con bajo contenido de Mo (3%) presentó un incremento importante de su actividad catalítica, un aumento en la producción de isómeros C₅-C₇ y una disminución de la producción de ligeros. Estos catalizadores tanto en su estado pre-sulfurado como pre-reducido presentaron la mayor ganancia en barril-octano comparados con formulaciones equivalentes de Ni o Pt.

El tratamiento de reducción no modificó significativamente sus propiedades catalíticas, con respecto al catalizador monofuncional. Esto posiblemente se debe a que la reducción del Mo ocurre a mayor temperatura (>500 °C), de acuerdo con los resultados de TPR.

Efecto de la carga de metal

El aumento del contenido de Ni disminuye ligeramente la conversión de reactivos e incrementa la selectividad hacia ligeros. Al disminuir el número de sitios ácidos de Brønsted disponibles para la reacción, la actividad del catalizador se afectó negativamente.

El aumento del contenido de Pt (pre-sulfurado) no modificó significativamente la selectividad hacia los isómeros del n-heptano, lo que indica que, a pesar de que el balance ácido/metal disminuyó como consecuencia del aumento del número de sitios metálicos, la baja actividad de hidrogenación-deshidrogenación del platino sulfurado no permitió facilitar la ruta de isomerización del n-heptano. Esto dio como resultado que la captación disminuyera a valores inferiores de 2%, mientras que γ_{i+dd} disminuyó aproximadamente 10% con respecto al catalizador monofuncional.

El incremento de la carga de Mo (de 3 a 6% en peso) causó un decremento de la actividad de este catalizador, comparado con el catalizador que contiene 3% de Mo. De acuerdo con los resultados de caracterización (DRX y TPR), al incrementar la carga de Mo se forman especies de MoO_3 , las cuales bloquean parcialmente las cavidades del catalizador, provocando una disminución de su volumen de poro total y volumen de microporo. En este caso, dichas especies de Mo pueden causar restricciones estéricas adicionales en los poros de la zeolita, acentuando las resistencias difusionales y haciendo difícil la reacción de alquilación de los aromáticos; disminuyendo finalmente la captación de fragmentos olefínicos por parte de los reactivos aromáticos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Comportamiento de catalizadores con Mo y Mo-P

La incorporación de porcentajes bajos de Mo (1-3%) mejora la actividad del catalizador monofuncional, decrece la producción de ligeros, e incrementa la generación de productos $\text{C}_5\text{-C}_7$. Por lo tanto la ganancia en barril-octano para este catalizador fue la más alta, comparado con formulaciones equivalentes de Ni o Pt. Con contenidos altos de molibdeno (6 y 9%) se modifican las propiedades texturales del catalizador y la dispersión del metal también se ve afectada. Esto provoca una disminución de la actividad catalítica y de la selectividad hacia el grupo C_8+ .

La incorporación de 1.5% de fósforo a los catalizadores con 3 y 6% de Mo mejora la dispersión del Mo, y causa la disminución de la acidez fuerte del catalizador. Esto da como resultado una menor producción de ligeros y un incremento de la producción de hidrocarburos $\text{C}_5\text{-C}_7$. Como resultado de estas modificaciones la ganancia en barril-octano para los catalizadores con Mo-P mostró un incremento, comparado con muestras equivalentes sin fósforo.

Efecto del balance ácido/metal del catalizador sobre las principales rutas de reacción

Los resultados anteriores muestran que el sistema de reacciones que se llevan a cabo durante la hidroconversión de la carga sintética es muy complejo. El balance entre las funciones ácida y metálica del catalizador puede modificar substancialmente las rutas de reacción dominantes en este sistema, y generar cambios importantes en la selectividad del proceso. Esto afecta directamente tanto la recuperación del número de octano, como el rendimiento del producto líquido. Las propiedades de selectividad de forma de la zeolita HZSM5 también son importantes en el proceso, modificando las características de actividad y selectividad de los catalizadores.

En la Figura 3.27 se presenta un esquema simplificado de las rutas probables de reacción que ocurren durante el proceso de hidroconversión de la carga sintética (n-heptano-benceno-tolueno). Los procesos de transporte en este esquema se representan por medio de flechas en forma de "zig-zag". Como se mencionó anteriormente, el sistema complejo de reacciones se puede interpretar mediante un sistema de reacciones en cadena, con sus respectivas etapas de: iniciación, propagación y terminación.

Iniciación

Las reacciones de iniciación tienen como objetivo principal la generación de los iones carbenio intermediarios de reacción. Estas reacciones pueden darse por dos rutas, conocidas como *ruta bifuncional clásica* y la *protólisis* o ruta ácida. La primera se lleva a cabo en presencia de una función hidrogenante fuerte como es el caso del platino reducido [secuencia (1)→(2)]. En los sitios metálicos se lleva a cabo la deshidrogenación del n-heptano para dar como producto la olefina $C_7=$ que posteriormente se protona sobre los sitios ácidos de la zeolita, para dar como producto un ion carbenio secundario sec-heptilo C_7^+ . La ruta de protólisis se lleva a cabo exclusivamente sobre los sitios ácidos de la zeolita [secuencia (3)→(4)] vía protonación del n-heptano, para formar un ión carbonio penta-coordinado. Posteriormente se libera una molécula de hidrógeno y se produce el ión carbenio sec-heptilo C_7^+ .

Propagación

En este esquema las reacciones de propagación tienen como característica común la participación de un ion carbenio al que llamaremos *precursor* y como producto se obtiene otro ion carbenio de características generalmente diferentes al ion carbenio precursor. En algunos casos también se obtiene una especie molecular (parafina, olefina etc.) como producto adicional de las reacciones de propagación.

Una vez que los intermediarios de reacción (iones carbenio sec-heptilo C_7^+) se encuentran adsorbidos en la superficie del catalizador, estos pueden seguir varias rutas de reacción, la más

probable es la isomerización vía un intermediario del tipo ciclopropano protonado [secuencia (5)→(6)]. El resultado de esta isomerización debe ser una especie más estable, preferentemente un ion carbenio metil-hexilo terciario o secundario. Esta reacción de isomerización del ion carbenio lineal C_7^+ es un ejemplo claro de las reacciones de propagación, en donde solo se produce un arreglo estructural de ion carbenio precursor. También es factible que se lleven reacciones de isomerización consecutivas, para producir isómeros con más de una ramificación.

Si no existe una función hidrogenante fuerte y por lo tanto el tiempo de residencia de los iones carbenio es relativamente alto, el ion carbenio metil-hexilo puede proseguir con la cadena de reacciones y llevar a cabo reacciones de desintegración (*escisión β tipo C*) sobre los sitios ácidos del catalizador¹⁹. Los productos de esta reacción de propagación serán una olefina y un ion carbenio adsorbido, generalmente de 3 o 4 átomos de carbono (7). Si como resultado de las reacciones de desintegración se producen iones carbenio C_3^+ adsorbidos en los sitios ácidos del catalizador y el tiempo de residencia es suficientemente largo, estos iones pueden a su vez reaccionar con una molécula de benceno o tolueno para producir aromáticos propilbenceno o propiltolueno (12). Otras reacciones de propagación importantes que no se muestran en la Figura 3.27 son la alquilación alifática y la ciclización de fragmentos olefínicos.

Terminación

Los iones carbenio producto de las reacciones de propagación (iones carbenio propilbenceno, propiltolueno, metil-hexilo, C_3^+ , C_4^+ etc.) pueden llevar a cabo reacciones de terminación y aparecer como productos en la fase gas. Tres tipos de reacciones de terminación se pueden diferenciar en este esquema de reacción. La primera consiste en la desorción de los iones carbenio adsorbidos, que generalmente producen especies insaturadas. La desorción de iones carbenio pequeños C_3^+ o C_4^+ para dar olefinas $C_3^=$ o $C_4^=$ en la fase gas, son ejemplos claros de esta etapa de terminación. Otro ejemplo es la desorción de los iones carbenio isopropilbenceno e isopropiltolueno, que finalmente producen isopropilbenceno e isopropiltolueno en la fase gas. El segundo tipo de reacciones de terminación se denominan reacciones de transferencia de hidruro, y sus productos son hidrocarburos saturados. En este caso el ion carbenio adsorbido en un sitio ácido reacciona con un hidrocarburo saturado de la fase gas, tomando un ion hidruro de esta molécula, lo cual produce un nuevo ion carbenio y el ion carbenio precursor termina como un hidrocarburo saturado en la fase gas (8, 11). El tercer tipo de reacciones de terminación ocurre exclusivamente con catalizadores bifuncionales, y en este caso la saturación de las especies insaturadas ocurre sobre los sitios metálicos a través de reacciones de hidrogenación (7, 10).

Este último mecanismo domina en el catalizador con Pt pre-reducido, ya que en este caso la función metálica fuerte promueve la rápida desorción del ion carbenio metil-hexilo, formando una olefina

(metil-hexeno) la cual puede transportarse a un sitio metálico en donde reaccionará con una molécula de H_2 para formar la especie saturada metil-hexano (7).

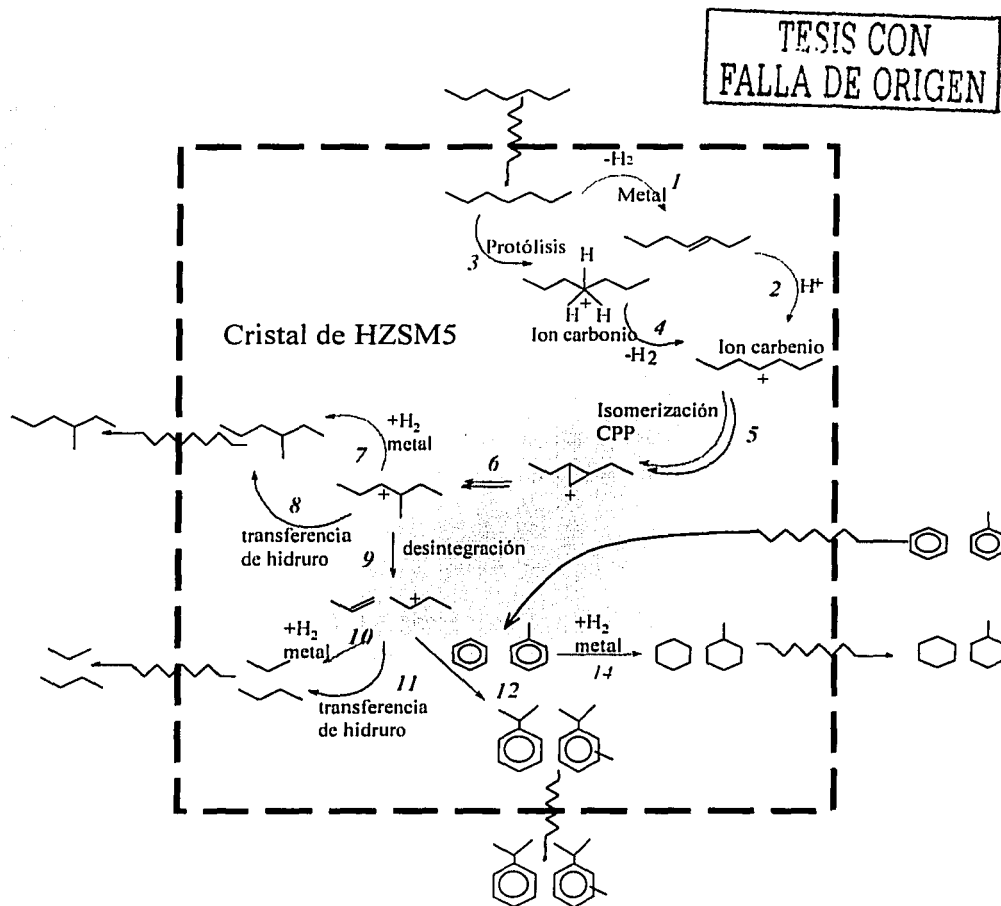


Figura 3.27 Rutas probables de reacción durante la hidroconversión de la mezcla modelo de n-heptano- Benceno-Tolueno. En esta figura los procesos de transporte se presentan de forma cualitativa, indicando un tipo de resistencia interna en los cristales de la zeolita.

De acuerdo con la discusión anterior, los cambios en actividad y selectividad de los catalizadores, son el resultado de la modificación de las rutas dominantes en el proceso de hidroconversión selectiva, como consecuencia de los cambios en el balance ácido/metal del catalizador.

Como se puede apreciar en la Figura 3.27, cuando la relación ácido/metal es alta, la probabilidad de que los iones carbenio metil-hexilo lleven a cabo reacciones de desintegración aumenta, ya que en este caso la ausencia de una función hidrogenante fuerte hace difícil la saturación de los iones carbenio ramificados, al tener que darse mediante reacciones de transferencia de hidruro. El resultado global es un incremento del tiempo de residencia de los iones carbenio C_7^+ sobre la superficie del catalizador, esto facilita su desintegración mediante escisión- β , generando una mayor concentración de iones carbenio pequeños. Con este tipo de catalizadores, en forma paralela al incremento de productos de desintegración, se aumenta la producción de aromáticos alquilados, vía reacciones entre los iones carbenio pequeños adsorbidos en la superficie del catalizador y los aromáticos presentes en la carga.

Un catalizador con un balance ácido/metal bajo como en el caso del Pt/HZSM5- Al_2O_3 reducido facilita las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación, y una vez que se han formado los iones carbenio metil-hexilo estos pueden desorberse y posteriormente saturarse sobre el sitio metálico, favoreciendo con esto la selectividad hacia isomerización. Otras reacciones paralelas que ocurren sobre los sitios metálicos del catalizador son las reacciones de hidrogenación de los aromáticos de la carga (14).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias

- (1) Thybaut, J. W.; Marin, G. B.; Baron, G. V.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. Alkene Protonation Enthalpy Determination from Fundamental Kinetic Modeling of Alkane Hydroconversion on Pt/H-(US)Y-Zeolite. *Journal of Catalysis* **2001**, 202, 324-339.
- (2) Walsh, D. E.; Rollmann, L. D. *J. Catal.* **1977**, 49, 369.
- (3) Bathia, S.; Beltramini J.; Do, D. D. Deactivation of zeolite catalysts. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1989-90**, 31(4), 431-480
- (4) Weisz, P. B. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis. *Advances in Catalysis*, **1962**, 13, 137.
- (5) Karger, J.; Ruthven, D. M. Diffusion in zeolites and other microporous solids. John Wiley and Sons, **1992**.
- (6) Chen, N. Y.; Degnan, T. F.; Smith, C. M. *Molecular transport and reaction in zeolites*, VCH Publishers Inc. **1994**.
- (7) Post, M. F. M. Diffusion in zeolites molecular sieves; en, Introduction to zeolite science and practice (Van Bekkum H. Et al eds.) *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 58, **1991**.
- (8) Gates, B. *Catalytic Chemistry*, Wiley, **1992**.
- (9) Olson, D. H.; Haag, W. O.; Lago, R. M. Chemical and Physical properties of the ZSM-5 substitutional series. *J. Catal.* **1980**, 61, 390.

- (10) Olson, D. H.; Haag, W. O. *Catalytic Materials: Relationship Between Structure and reactivity*, (T.E. Whyte et al. Editors) Am. Chem. Soc. Symp. Ser., Vol. 248, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., **1984**, pp. 275-307.
- (11) Blomsma, E.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. Reaction Mechanisms of Isomerization and Cracking of Heptane on Pd/H-Beta Zeolite. *J. Catal.* **1995**, 155, 141.
- (12) Meusinger, J.; Liers, J.; Mosch, A.; Reschetilowski, W. Cracking of n-Heptane on Metal-Free H- ZSM-5 Zeolite at High Hydrogen Pressure. *J. Catal.* **1994**, 148, 30.
- (13) Vazquez, M. I.; Escardino, A.; Corma, A. Activity and selectivity of Ni-Mo/HY Ultrastable zeolites for hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 1495-1500.
- (15) Raybaud, P.; Patriceon, A.; Toulhoat, H. The origin of the C₇-Hydroconversion selectivities on Y, β , ZSM-22, ZSM-23 and EU-1 zeolites. *J. Catal.* **2001**, 197, 98-112.
- (14) Giannetto, G.E.; Perot, G.R.; Guisnet, M.R. Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Alkane. 1. Ideal Hydroisomerization PTHY Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, 25, 481.
- (16) Patriceon, A.; Benazzi, E.; Travers, Ch.; Bernhard, J.Y. Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of n-heptane. *Catal. Today*, **2001**, 65, 149-155.
- (17) Weitkamp, J.; Ernst, S. Catalytic test reactions for probing the pore width of large and superlarge pore molecular sieves. *Catalysis today*, **1994**, 19, 107-150.
- (18) Weitkamp, J.; Jacobs, P.A.; Ernst, S. Shape selective isomerization and hydrocracking of naphthenes over Pt/HZSM5 zeolite. En, *Structure and reactivity of modified zeolites*, (Jacobs P.A. et al. editors) Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- (19) Lugstein, A.; Jentys, A.; Vinek, H. N-Heptane cracking on H- and Ni-containing zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93 (9), 1837.
- (20) Gatica, D. E. G. Cálculo del equilibrio físico y químico simultáneo para la reacción de isomerización de parafinas C₅ y C₆ mediante la minimización de la energía libre de Gibbs. Tesis de licenciatura, F.Q. UNAM, **1998**.
- (21) Hanson, K. L.; Engel, A. J. Kinetics of Xylene isomerization over Silica-Alumina Catalyst. *AIChE J.* **1967**, 13, No. 2, 260-266.
- (22) Olah, A.; Molnar, A. *Hydrocarbon Chemistry*, J. Wiley and Sons. Inc., **1995**.
- (23) Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Dwyer, F. G. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. 2nd. Ed., Marcel Dekker, Inc., **1996**.
- (24) Walsh, R. P., Mortimer, J. V. New way to test product quality. *Hydrocarbon Processing*, **1971**, September, 153.
- (25) Durand, J. P.; Boscher, Y.; Petroff, N. Automatic gas Chromatographic determination of gasoline components. Application to octane number determination. *Journal of Chromatography*, **1987**, 395, 229-240.
- (26) Pines, H. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, New York, **1981**.
- (27) Vogel, P. *Carbocation chemistry*, en, *Studies in Organic Chemistry*, vol. 21, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- (28) Wojciechowski, B. W.; Corma, A. *Catalytic Cracking Catalysts, Chemistry and kinetics*, Marcel Dekker, **1986**.
- (29) Cumming, K. A.; Wojciechowski, B. W. Hydrogen Transfer, Coke formation and Catalyst Decay and their Role in the Chain Mechanism of Catalytic Cracking. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1996**, 38(1), 101.
- (30) Haag, W. O.; Dessau, R. M. Duality of Mechanism for Acid-Catalyzed Paraffin Cracking. In *Proceedings of the Eighth International Congress on Catalysis, Berlin*, Dechema: Frankfurtam-Main, 1984; 2, 305.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- (31) Jacobs, P. A.; Martens, J. A. En *Introduction to zeolite science and practice, Stud. Surf. Sci. Catal.* V. 58, Elsevier, **1991**.
- (34) Meusinger, J.; Liers, J.; Mosch, A.; Reschetilowski, W. Cracking of n-Heptane on Metal-Free H-ZSM-5 Zeolite at High Hydrogen Pressure. *J. Catal.* **1994**, 148, 30.
- (32) Weitkamp, J.; Ernst, S. Catalytic test reactions for probing the pore width of large and super-large pore molecular sieves. *Catalysis Today*, **1994**, 19, 107.
- (33) Weitkamp, P. A.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *Appl. Catal.* **1983**, 8, 123-141.
- (35) Mériaudeau, P.; Naccache, C. Dehydrocyclization of Alkanes over Zeolite-supported Metal Catalysts: Monofunctional or Bifunctional Route. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1997**, 39, 5.
- (36) Olson, D. H.; Haag, W. O. Structure-Selectivity relationship in xylene isomerization and selective toluene disproportionation, ACS Symp. Ser. 248, Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1984, p. 275.
- (37) Corma, A.; Wojciechowski, B. W. The Catalytic Cracking of Cumene. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1982**, 24 (1), 1.
- (38) Olah, G. A. *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1973.
- (39) Gates, B. C.; Katzer, J. R.; Schuit, G. C. A. *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, Chemical engineering Series, New York, **1979**.
- (40) Topsøe, N.Y.; Topsøe, H. FTIR studies of Mo/Al₂O₃-Based catalysts. II evidence for the presence of SH groups and their role in acidity and activity. *J. Catal.* **1993**, 139, 641-651.
- (41) Iwamoto, R.; Grimblot, J. Influence of phosphorous on the properties of alumina-based hydrotreating Catalysts. *Advances in catalysis*, **2000**, 44, 417-503.
- (42) Romero, M. D. A.; de Lucas, J. A.; Calles, A. Rodríguez, A. *Appl. Catal. A: General*, **1996**, 146, 425-441.
- (43) Hoang, D. L.; Berndt, H.; Miessner, H.; Schreier, E.; Volter, J.; Lieske, H. Nickel modified HZSM5 catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1994**, 114, 295-311.
- (44) Minachev, Kh. M.; Isakov, Y. I., *Catalytic Properties of Metal-Containing Zeolites*, Chap. 10, en "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph, 171, A.C.S. **1976**.
- (45) Bhatia, S., *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*, ACR, **1991**
- (46) Masoth, F. E. Studies of molybdena-Alumina catalysts. IV Rates and stoichiometry of sulfidation. *J. Catal.* **1975**, 36, 164-184.
- (47) Keller, V.; Barath, F.; Maire, G. Catalytic activity of reduced MoO₃/α-Al₂O₃ for hexanes reforming. II. Catalytic activity and mechanistic approach using ¹³C tracer studies and probe molecules. *J. Catal.* **2000**, 189, 269.
- (48) Barath, F.; Turki, M.; Keller, V.; Maire, G. Catalytic activity of reduced MoO₃/α-Al₂O₃ for hexanes reforming. *J. Catal.* **1999**, 185, 1-11.
- (49) Lo Jacono, M.; Hall, W. K. Cyclopropane Reactions over Reduced Molybdena-Alumina, *J. of Colloid and Interface Science*, **1977**, 58(1).
- (50) Scherzer, J.; Gruia, A. J. *Hydrocracking Science and Technology*; Marcel Dekker, Inc., **1996**.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Capítulo 4

Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

4.1 Introducción.....	127
4.2 Propiedades texturales.....	128
4.3 Estructura de las fases presentes.....	132
4.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	132
4.4 Tipo de especies metálicas.....	135
4.4.1 Reducción a temperatura programada (TPR).....	135
4.5 Coordinación de Al y P en la estructura de los catalizadores.....	138
4.5.1 Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷ Al y ³¹ P.....	138
4.6 Acidez superficial.....	141
4.6.1 Análisis por FT-IR de los grupos hidroxilo de los catalizadores.....	141
I. Catalizadores HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	141
II. Mo y Mo-P sobre HZSM5 y HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	143
III. Comparación de los espectros Ft-IR para las muestras sulfuradas y calcinadas.....	146
4.6.2 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD).....	149
4.6.3 Adsorción de NH ₃ analizado por FT-IR.....	151
I. Mo y Mo-P sobre HZSM5.....	151
II. Mo y Mo-P sobre HZSM5(x)-Al ₂ O ₃	152
4.7 Otras Propiedades Superficiales.....	154
4.7.1 FT-IR de NO adsorbido.....	154
4.8 Resumen de resultados.....	156
Referencias.....	157

4.1 Introducción

Los resultados de los experimentos de hidroconversión selectiva mostraron que tanto la actividad como la selectividad de los catalizadores Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃, dependen del tipo de metal y de su contenido. Por lo tanto se sospecha que además de la actividad intrínseca aportada por cada metal, existen cambios importantes en las propiedades ácidas, texturales, y estructurales del catalizador, las cuales deben estar relacionadas con los cambios observados en actividad y selectividad. Para entender dichos cambios es necesario conocer con detalle las características fisicoquímicas de los catalizadores (textura, acidez, estructura etc.), lo cual generalmente se lleva a cabo en una etapa experimental denominada caracterización, cuyo objetivo consiste en determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores utilizando diversas técnicas analíticas.

En esta tesis fue necesario recurrir a diversas técnicas de caracterización con el objeto de apoyar la interpretación de los resultados de reacción y al mismo tiempo tener un conocimiento más profundo del comportamiento de los sistemas catalíticos analizados. Se puso especial énfasis en la caracterización de los catalizadores con Mo, debido a que, como se vio en el capítulo 3, con bajos contenidos de este metal ($\leq 3\%$ peso) los catalizadores mostraron propiedades interesantes en el proceso de hidroconversión selectiva. No obstante, al incrementar la carga de molibdeno en el catalizador ($\geq 6\%$ peso) sus propiedades catalíticas ya no mejoraron, sino por el contrario sufrieron un deterioro importante, lo cual fue asociado con modificaciones de sus propiedades fisicoquímicas.

En primer término se analizó la estructura de las diferentes fases que conforman al catalizador (zeolita y componente metálico). Se estudió la estructura cristalina de los catalizadores monofuncionales y después se analizó el efecto de incorporar Mo y Mo-P sobre estos soportes, para lo cual se utilizaron las técnicas DRX, FT-IR y RMN. Por otra parte, las propiedades del componente metálico se estudiaron utilizando la técnica de TPR, la cual proporcionó información sobre el tipo de especies metálicas que se forman después de impregnar y calcinar el metal, y de su interacción con el soporte.

La incorporación de Mo o Mo-P al catalizador monofuncional también podría provocar cambios importantes en sus propiedades texturales, por lo que resultó indispensable estudiarlos, ya que estos podrían incidir directamente sobre sus propiedades catalíticas. Esta caracterización se realizó utilizando la técnica de fisisorción de N₂.

Las propiedades ácidas de los catalizadores se analizaron por FT-IR utilizando amoníaco como molécula sonda, lo cual permitió estudiar las propiedades ácidas de los soportes y el efecto de la incorporación de Mo y Mo-P sobre los diferentes tipos de sitios ácidos de los catalizadores (Lewis y Brönsted). Adicionalmente se utilizó la técnica de NH₃-TPD para determinar los cambios en las propiedades ácidas globales de los catalizadores.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

También se utilizaron otras técnicas de caracterización con objetivos más específicos. La adsorción de NO analizada por FT-IR se utilizó para estudiar los sitios de coordinación insaturados (CUS) en los catalizadores con Mo calcinados y sulfurados. Este análisis proporcionó información sobre la dispersión del componente metálico, lo cual permitió concluir sobre el efecto de la carga de Mo y el efecto del fósforo sobre la dispersión del Mo en los soportes.

4.2 Propiedades texturales

En el capítulo 3 se encontró que la incorporación de altos contenidos de Mo (6% peso) al catalizador monofuncional afectaba su actividad, y la selectividad hacia aromáticos disminuía. Es probable que estos cambios se encuentren relacionados con las modificaciones de sus propiedades texturales, lo cual podría incidir sobre su comportamiento catalítico.

En esta sección se estudiarán en primera instancia las propiedades texturales de los catalizadores monofuncionales y posteriormente se determinará si la incorporación de Mo o Mo-P al catalizador monofuncional provoca cambios importantes en sus propiedades texturales. Este estudio se realizará haciendo uso de la técnica de fisisorción de N₂.

En la Figura 4.1 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para algunos catalizadores representativos de este estudio. Las curvas de histéresis para las muestras de zeolita pura y Mo(6)/HZSM5 son típicas de materiales microporosos^{1,2}. En esta figura también se puede apreciar que el volumen de N₂ adsorbido por estas muestras es aproximadamente la cuarta parte del valor correspondiente a la muestra de Al₂O₃. La curva de histéresis para la muestra de Al₂O₃ es representativa de materiales mesoporosos o macroporosos. Las muestras de HZSM5(x)-Al₂O₃ presentan un comportamiento más parecido al de la Al₂O₃, lo cual es razonable si se toma en cuenta que la proporción de alúmina:zeolita en estas muestras es de 4:1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

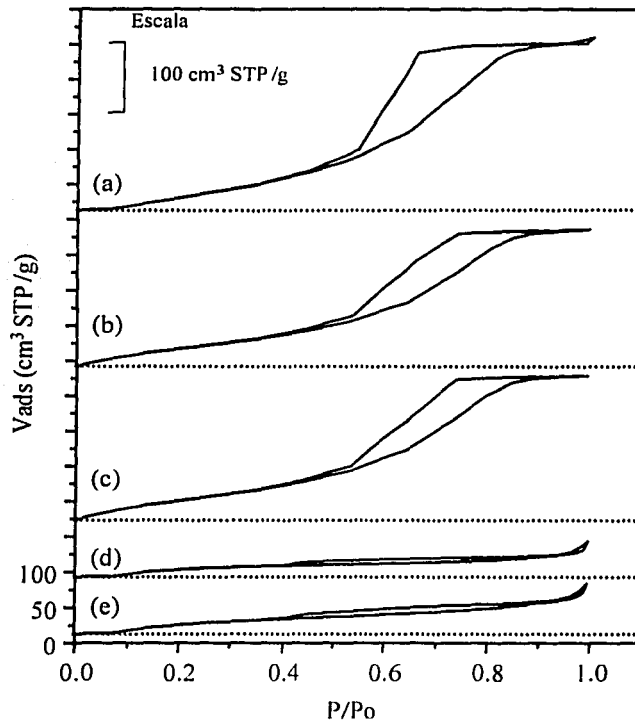


Figura 4.1 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para diferentes muestras de catalizador. (a) Al₂O₃, (b) Mo(6)/HZSM5(20)-Al₂O₃, (c) HZSM5(20)-Al₂O₃, (d) Mo(6)/HZSM5, (e) HZSM5.

En la Figura 4.2a se presenta el volumen de poro total y el volumen de microporo en función del contenido de zeolita en los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃. La contribución del volumen de microporo de la zeolita, al volumen de poro total de los catalizadores, aumenta de forma lineal con el porcentaje de zeolita, consistente con sus valores teóricos (Figura 4.2a). Este resultado sugiere que al incorporar la zeolita en la matriz de alúmina no ocurre un bloqueo significativo de los poros de la zeolita.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

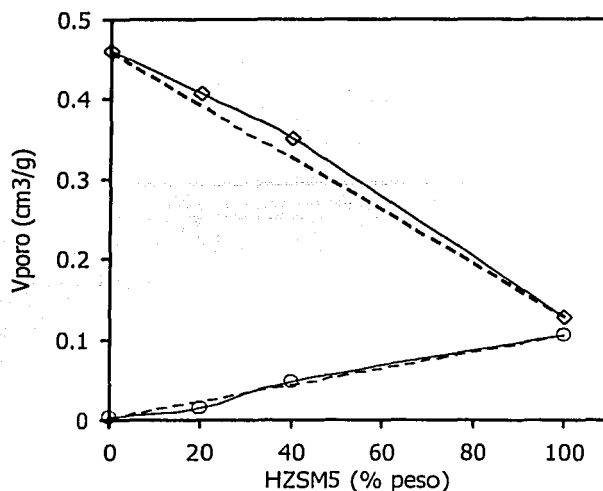


Figura 4.2a Propiedades texturales de los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃. (◊) volumen de poro total, (○) volumen de microporo, (----) valores teóricos.

El volumen de poro total es una medida directa que se obtiene de los experimentos de fisisorción de nitrógeno, sin embargo, para la estimación del volumen de microporo en catalizadores que contienen microporos y mesoporos, generalmente se utilizan métodos aproximados como el denominado "t-plot"³. En la Figura 4.2b se utilizó este método para estimar el volumen de microporo de catalizadores con diferente contenido de zeolita. En esta figura el volumen de nitrógeno adsorbido se graficó contra el espesor de la película adsorbida (t). Posteriormente se realizó un análisis de regresión con los datos experimentales y la extrapolación a $t=0$ dio como resultado el volumen de microporo del catalizador⁴. En la Figura 4.2b se puede apreciar claramente que el volumen de microporo para la muestra de alúmina es muy pequeño y este se incrementó gradualmente al aumentar el contenido de zeolita en el catalizador. El caso extremo 4.2b (a) corresponde a la muestra de zeolita, cuyo volumen de microporo prácticamente corresponde con el volumen de poro total, lo cual indica que la cantidad de mesoporos presente en este material es muy pequeña.

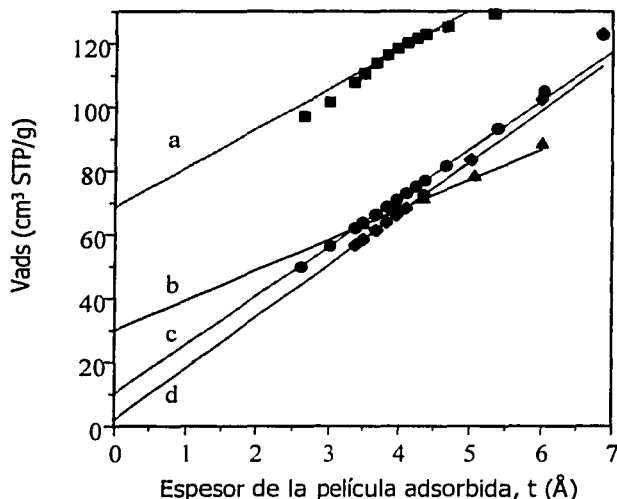


Figura 4.2b Volumen adsorbido como función del espesor de la película adsorbida (t) para los catalizadores: (a) HZSM5, (b) HZSM5(40)-Al₂O₃, (c) HZSM5(20)-Al₂O₃, (d) Al₂O₃

En la Tabla 4.1 se presentan las características texturales de algunos catalizadores representativos de esta tesis. La incorporación de Mo tanto a los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃ como a la zeolita pura originó una disminución en el volumen de poro y en el área superficial, lo cual es más evidente al aumentar la carga de Mo. Para los catalizadores que contienen fósforo este efecto fue más pronunciado, de hecho, para los catalizadores HZSM5 y HZSM5(x)-Al₂O₃ co-impregnados con 6% de Mo y 1.5% de P, se observó una pérdida en el volumen de poro de 33% y 28% respectivamente. Estos resultados coinciden con estudios previos, en los cuales la disminución de área y volumen de poro se asoció a la deposición del fósforo en las cavidades de la zeolita⁵.

Los resultados de este estudio sugieren que después de la incorporación de la zeolita HZSM5 a la matriz de alúmina no se presentó un bloqueo significativo de los poros de la zeolita. Adicionalmente se encontró que la incorporación de Mo a la zeolita pura y al soporte HZSM5(x)-Al₂O₃ causa una disminución del volumen de poro total y volumen de microporo. Esto fue más importante con cargas altas de Mo y cuando impregnó el molibdeno en presencia de fósforo.

Tabla 4.1 Propiedades texturales de algunos catalizadores representativos.

Catalizador	Area superficial m ² /g	V _{poro} cm ³ /g	V _{microporo} cm ³ /g	d _p (Å)
HZSM5	425.0 ^a	0.13	0.11	---
Mo(3)/HZSM5	----	0.13	0.09	---
Mo(6)/HZSM5	----	0.13	0.09	---
Mo(3)-P(1.5)/HZSM5	----	0.13	0.08	---
Mo(6)-P(1.5)/HZSM5	----	0.09	0.08	---
HZSM5(20)-Al ₂ O ₃	275.3	0.41	0.02	---
Mo(3)/HZSM5(20)-Al ₂ O ₃	271.3	0.40	0.02	---
Mo(6)/HZSM5(20)-Al ₂ O ₃	261.1	0.38	0.02	---
Mo(9)/HZSM5(20)-Al ₂ O ₃	249.9	0.36	0.01	---
Mo(3)-P(1.5)/HZSM5(20)-Al ₂ O ₃	246.0	0.37	0.02	---
Mo(6)-P(1.5)/HZSM5(20)-Al ₂ O ₃	228.3	0.33	0.01	---
Al ₂ O ₃	264.1	0.46	0.002	44.3

^a área superficial especificada por el fabricante de la zeolita

4.3 Estructura de las fases presentes.

4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las modificaciones de la estructura cristalina de la zeolita también podrían ser la causa de los cambios en actividad y selectividad determinados previamente en los experimentos de hidroconversión selectiva (capítulo 3), tanto para los catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃ como para los catalizadores con Mo o Mo-P. Por lo tanto, en esta sección se estudiarán los cambios que sufre la estructura de la zeolita después de ser incorporada a la matriz de alúmina, utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX). Adicionalmente se analizará el efecto de incorporar Mo o Mo-P al catalizador monofuncional sobre su estructura cristalina.

La Figura 4.3 presenta los difractogramas para los catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃ así como para algunos catalizadores con Mo o Mo-P. Las líneas de difracción para la zeolita HZSM5 pura (Figura 4.3a) coinciden adecuadamente con los difractogramas para catalizadores similares reportados

en la literatura⁶, lo que confirma que la estructura cristalina de la muestra corresponde efectivamente a la zeolita HZSM5. La intensidad de las líneas de difracción para las muestras con 30 y 20% de zeolita (Figuras 4.3 d y e) están de acuerdo con la proporción relativa de zeolita en el catalizador, lo cual indica que la estructura cristalina de la zeolita se conserva después de su incorporación a la matriz de alúmina. En esta misma figura se puede apreciar que la calcinación de la boehmita a 600 °C produce un difractograma (4.3 f) cuyos picos de difracción principales coinciden con los que se reportan para la γ -alúmina⁷.

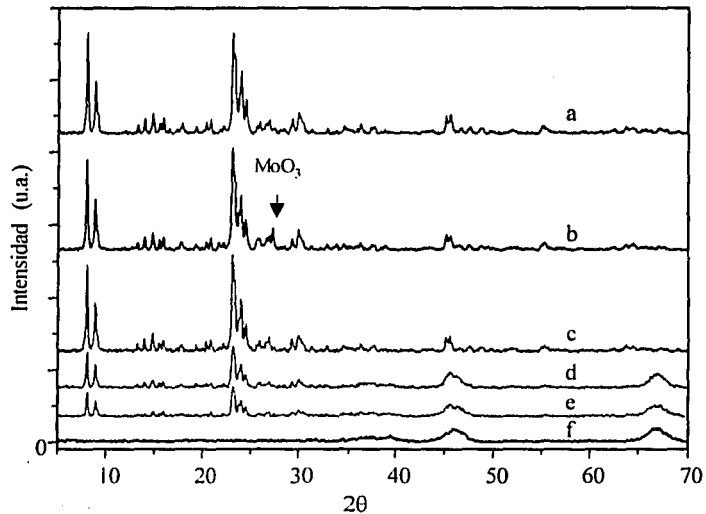


Figura 4.3 Difractogramas para los catalizadores: (a) HZSM5, (b) Mo(6)/HZSM5, (c) Mo(6)-P(1.5)/HZSM5 (d) HZSM5(30)-Al₂O₃, (e) HZSM5(20)-Al₂O₃, (f) Al₂O₃.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Quando se incorpora 6% de Mo a la zeolita pura (Figura 4.3b) se aprecia una línea de difracción adicional en $2\theta=27.34^\circ$, la cual es asignada a la reflexión principal del MoO₃ (tarjeta JCPDS 35-609). El resto del difractograma corresponde al de la zeolita HZSM5, aunque las líneas de difracción son ligeramente menos intensas. Esta disminución de intensidad para la señal de DRX puede justificarse en parte por la incorporación de un átomo denso como el Mo, por el efecto de dilución de la zeolita y probablemente por la pérdida de cristalinidad de la zeolita.

Cuando se compara la intensidad de las líneas de difracción para las diferentes muestras (Figura 4.4), se aprecia que el catalizador con 9% de Mo presenta una disminución de aproximadamente 25% con respecto a la suma de intensidades para la zeolita HZSM5. En principio, la incorporación de Mo al catalizador causa un efecto de dilución de la zeolita, lo cual puede originar esa disminución de intensidad. También se ha encontrado^{8,9} que el Mo puede interactuar con una fracción del aluminio estructural de la zeolita, dando origen a especies del tipo $Al_2(MoO_4)_3$. Un efecto similar, pero menos drástico, se aprecia para los catalizadores Mo/HZSM5(20)- Al_2O_3 . En este caso, debido a la menor proporción de zeolita en este soporte, una fracción menor de Mo interactuará con la zeolita. Además, durante la impregnación las especies de Mo en solución acuosa se depositan preferentemente sobre la superficie de la alúmina, debido a la diferencia de puntos isoeléctricos entre alúmina (≈ 8.5) y zeolita (≈ 2). Para los catalizadores co-impregnados con Mo y P la disminución de intensidades es menor, lo que probablemente obedezca a que los complejos fosfomolibdatos que se forman en la solución de impregnación, se logran estabilizar en la superficie de la zeolita, disminuyendo la interacción entre las especies de molibdeno y el aluminio estructural. El catalizador con fósforo no presentó evidencia de la formación de cristales grandes de MoO_3 , al menos para poder ser detectados por DRX, lo cual sugiere que la incorporación de P mejora la dispersión de las especies de Mo en los catalizadores.

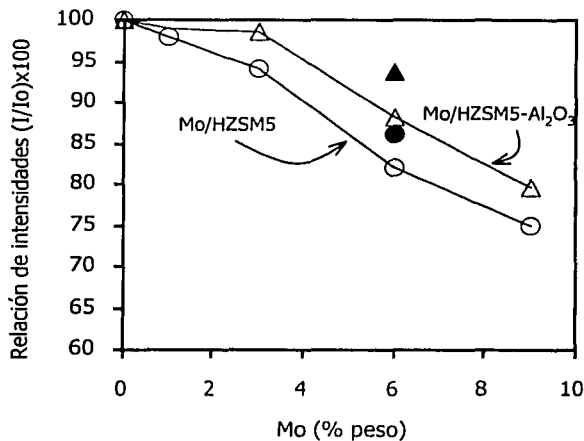


Figura 4.4 Efecto del contenido de Mo sobre la relación de intensidades de las líneas de difracción. Los símbolos rellenos corresponden a muestras co-impregnadas con (●) Mo(6%)-P(1.5%)/HZSM5, y (▲) Mo(6%)-P(1.5%)/HZSM5(20)- Al_2O_3 .

El análisis por DRX indicó que la estructura cristalina de la zeolita se conserva después de ser incorporada a la matriz de alúmina. Además, el análisis detallado de los difractogramas indicó que la impregnación de Mo a la zeolita HZSM5 causa una disminución de la intensidad de las líneas de difracción, lo cual se debe parcialmente a un efecto de dilución de la zeolita. También es probable que las especies de molibdeno interaccionen con el aluminio estructural de la zeolita, lo que contribuiría en forma adicional a esa disminución de intensidades⁹. Los catalizadores co-impregnados con Mo y P mostraron sólo una ligera disminución de la intensidad de sus líneas de difracción, lo que sugiere que la interacción del Mo con el aluminio estructural de la zeolita fue menos importante.

4.4 Tipo de especies metálicas

4.4.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El funcionamiento de los catalizadores bifuncionales se encuentra estrechamente relacionado con el estado de oxidación del componente metálico, también con su estructura e interacción con el soporte. En el caso de los catalizadores con Mo, se sospecha que el tipo de especies de Mo presentes en las muestras con baja y alta carga, puede diferir ampliamente, y esto a su vez podría tener un efecto importante sobre sus propiedades catalíticas.

En esta sección se utiliza la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) para estudiar la estructura e interacción de las especies de Mo y Mo-P soportadas sobre HZSM5 y HZSM5(20)-Al₂O₃.

En la Figura 4.5 se presentan los termogramas para diferentes catalizadores en función de la temperatura de reducción. El catalizador Mo(6)/Al₂O₃ presenta tres picos de reducción importantes, el primero centrado en 410 °C que corresponde a la primera etapa de reducción de las especies de Mo polimérico coordinado en forma octaédrica¹⁰. Una señal adicional centrada en 500 °C indica la presencia de pequeñas cantidades de MoO₃ cristalino. El pico de alta temperatura (823 °C) generalmente se asocia a dos contribuciones, la segunda etapa de reducción de especies octaédricas, que ocurre en la parte inicial del pico, y a la reducción parcial de especies tetraédricas de Mo, que se encuentran interaccionando fuertemente con el soporte.

Como se aprecia en la Figura 4.5 la impregnación de Mo sobre la zeolita HZSM5 produce un termograma diferente al de la muestra Mo/Al₂O₃. En este caso se aprecian dos picos de reducción con máximos centrados en 502 y 645 °C que corresponden al proceso de reducción de MoO₃ en etapas consecutivas.

Las características de la muestra Mo(6)/HZSM5(20)-Al₂O₃ son similares a las del catalizador Mo(6)/Al₂O₃. Sin embargo, se aprecia un mayor consumo de H₂ para la reducción de las especies

poliméricas de Mo (cuyo máximo se encuentra centrado a menor temperatura 436 °C) y del MoO₃. Esto indica que la incorporación de la zeolita a la matriz de alúmina induce la formación de dichas especies y al mismo tiempo facilita su reducción.

La incorporación conjunta de Mo y P a la zeolita causa un ensanchamiento del primer pico de reducción, el cual se extiende hasta la zona donde se reducen las especies polimerizadas de Mo. La señal de alta temperatura también sufrió un desplazamiento hacia mayor temperatura y al mismo tiempo su área se incrementó notablemente. Esto indica que además de las especies de Mo, en esta señal se produce la reducción de las especies asociadas al fósforo. Esta hipótesis se fortalece al analizar la Figura 4.5 para la muestra P(1.5)/HZSM5, donde se observa que la reducción de las especies asociadas al fósforo se produce a temperaturas >624 °C. Por lo tanto, se puede inferir que el ensanchamiento del segundo pico, para el catalizador Mo(6)-P(1.5)/HZSM5, se debe a la reducción de las especies asociadas al fósforo. Es un hecho bien conocido que en soluciones de heptamolibdato de amonio y ácido fosfórico se forman complejos denominados fosfomolibdatos, los cuales tienen la característica de ser estables sobre sílice como especies adsorbidas⁵. Es muy probable entonces que esta señal se deba a la reducción de este tipo de especies, ya que de acuerdo con estudios previos, su reducción procede en un intervalo similar de temperatura¹⁰. En dicha figura se muestra termograma correspondiente a la muestra Mo-P/HZSM5 después de ser sometida a un proceso de lavado (en H₂O desmineralizada por 24 h, posteriormente secada a 120 °C x 3 h y calcinada a 500 °C x 3 h). El hecho de que no se observe ninguna señal en este termograma indica que las especies de Mo, P o Mo-P además de ser muy solubles en agua, se encuentran interaccionando débilmente con el soporte. Tanto las especies de MoO₃ como los fosfomolibdatos son reconocidos por ser muy solubles en soluciones acuosas, por lo que es muy probable que en esta muestra se formen este tipo de especies.

El catalizador preparado por co-impregnación de Mo y P sobre HZSM5(20)-Al₂O₃ presenta una señal intensa cuyo máximo se localiza en 1023 °C, la cual se origina por la reducción de especies AlPO₄ que se forman al interaccionar el H₃PO₄ con la superficie de la alúmina^{5,11}. Las señales localizadas en 426 y 507 °C prácticamente no sufren modificaciones, mientras que el pico en 800 °C disminuye en intensidad y al mismo tiempo se encuentra distribuido sobre un intervalo amplio de temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

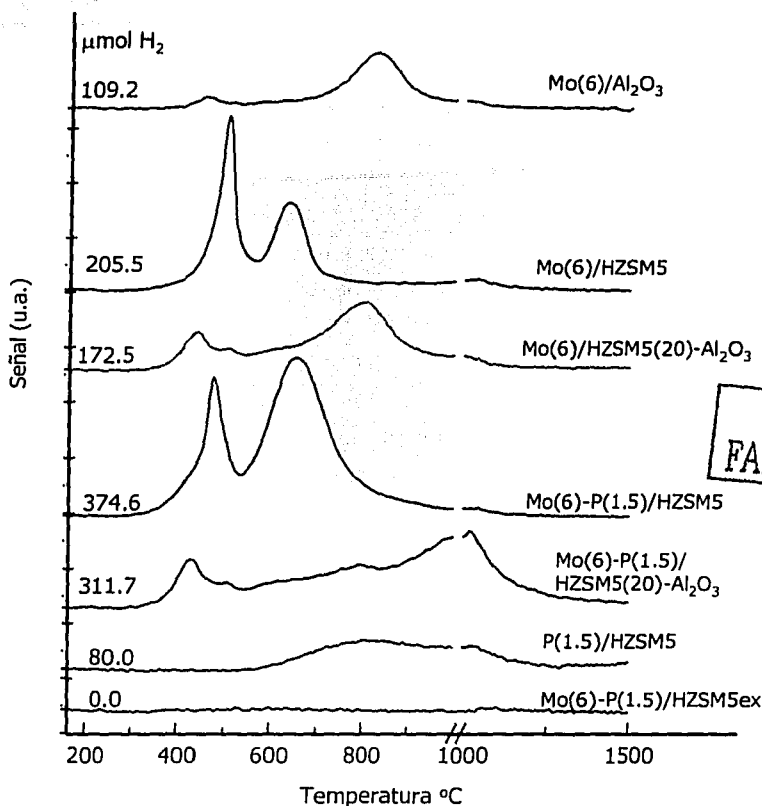


Figura 4.5 Termogramas de reducción (TPR) para formulaciones de catalizador con molibdeno.

En resumen, los resultados de TPR indicaron que la incorporación de zeolita HZSM5 a la matriz de alúmina induce la formación cantidades pequeñas de MoO₃ y Mo polimérico. En contraste, la impregnación de Mo sobre la zeolita HZSM5 produjo exclusivamente especies de MoO₃ y Mo polimérico, en una forma similar a lo que ocurre con el Mo soportado sobre sílice¹². Cuando el soporte HZSM5(20)-Al₂O₃ se impregnó con bajos contenidos de Mo ($\leq 3\%$), las especies resultantes se encontraron interaccionando fuertemente con el soporte de alúmina, como especies de Mo tetraédricas. Dichas especies se redujeron a temperaturas altas ($\cong 800$ °C) y no afectaron drásticamente las propiedades

texturales del catalizador, debido a su alta dispersión. Adicionalmente, en los experimentos de hidroconversión selectiva se observó un aumento de actividad catalítica para los catalizadores con bajos contenidos de Mo, con respecto al catalizador monofuncional, sugiriendo que dichas especies de Mo facilitan las reacciones de hidroconversión selectiva.

Cuando el contenido de Mo se incrementó (6 o 9 %) la formación de especies de MoO_3 fue más importante y las propiedades texturales del catalizador también sufrieron cambios significativos (ver los resultados de fisisorción de N_2). Como consecuencia, tanto la actividad catalítica como la producción de aromáticos alquilados sufrieron una disminución importante. En este caso los cristales relativamente grandes de MoO_3 se depositaron principalmente en su superficie externa del catalizador restringiendo el acceso de los reactivos a los sitios ácidos internos de la zeolita.

Para los catalizadores co-impregnados con Mo y P las propiedades de reducibilidad se vieron modificadas notablemente. La reducción de una fracción del Mo ocurre conjuntamente con las especies de P, indicando la posible formación de especies del tipo fosfomolibdatos.

4.5 Coordinación de Al y P en la estructura de los catalizadores

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.5.1 Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al y ^{31}P

A partir del análisis de los resultados de DRX para los catalizadores calcinados con Mo, anteriormente se propuso la existencia de una interacción fuerte entre las especies de Mo y el aluminio estructural de la zeolita. Con el objeto de analizar con mayor detalle esta interacción, se utilizó la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos (^{27}Al -RMN), la cual proporciona información sobre la coordinación de los átomos de aluminio de la zeolita. Adicionalmente se empleó de la técnica ^{31}P -RMN, para analizar la forma en que se coordina el fósforo en los catalizadores preparados por co-impregnación de Mo y P.

La Figura 4.6 presenta los espectros de RMN de ^{27}Al para diferentes muestras de catalizador. El espectro para la zeolita HZSM5 presenta un pico intenso en 52 ppm el cual está asociado con el aluminio tetraédrico presente en la estructura de la zeolita. También se aprecia un pico pequeño en 0 ppm que corresponde al aluminio octaédrico localizado fuera de su estructura. De acuerdo con la intensidad relativa de ambas señales, se puede concluir que el aluminio en la zeolita HZSM5 se encuentra principalmente dentro de su estructura, como aluminio tetraédrico.

La incorporación de Mo a la zeolita origina un incremento de la intensidad de la señal localizada en 0 ppm. Esta señal ha sido asignada previamente a especies de aluminio octaédrico localizadas fuera de la estructura de la zeolita⁸. Este resultado es una evidencia adicional de la interacción fuerte entre el Mo y el aluminio estructural de la zeolita, lo cual probablemente cause la pérdida de cristalinidad de este material.

Cuando la zeolita HZSM5 se impregnó con H_3PO_4 se observó una nueva banda centrada en -15.2 ppm, la cual se asignó previamente¹³ a especies de aluminio coordinado en forma octaédrica con seis grupos PO_4 . Para el catalizador Mo-P/HZSM5 la banda asociada con el aluminio octaédrico prácticamente desapareció, lo cual indica que la interacción entre las especies de Mo y el aluminio estructural de la zeolita disminuye. En consecuencia, la interacción tanto del Mo como del P con el aluminio estructural de la zeolita, se ve disminuida durante la co-impregnación de dichas especies. Esto es originado por la formación de los complejos fosfomolibdatos, que probablemente conserven su estructura al ser impregnados sobre la zeolita, como se ha observado en otros estudios utilizando un soporte de sílice¹⁰.

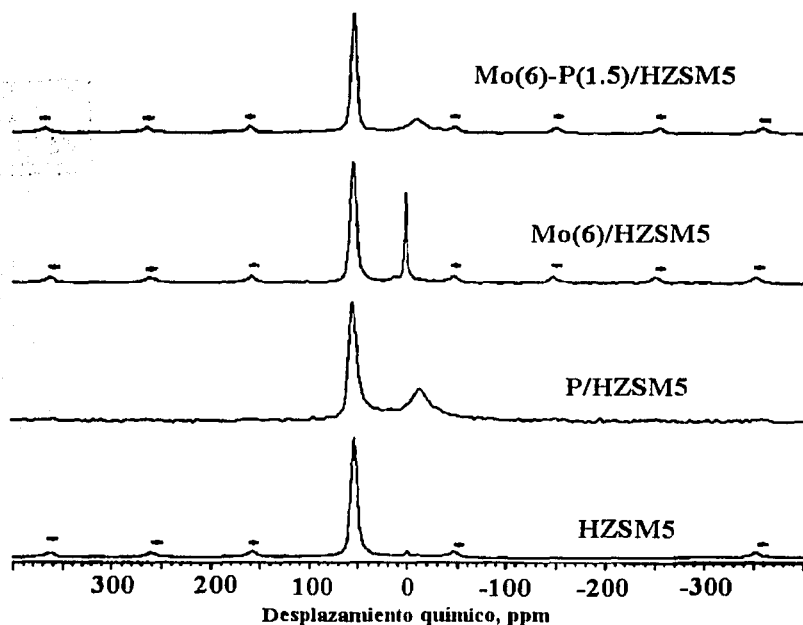


Figura 4.6 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al para diferentes muestras de catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 4.7 se presentan los espectros de RMN de ^{31}P . La incorporación de fósforo a la zeolita produce un espectro amplio que se extiende desde 0 hasta -60 ppm. El pico más intenso se localiza en 1 ppm y se asigna a especies $(\text{PO}_4)^{3-}$ monoméricas^{13,14}. Otras bandas menos intensas se localizan entre -6.4 y -22 ppm las cuales posiblemente se deben a especies de P como cadenas poliméricas o grupos PO_4^{3-} terminales. El espectro para el catalizador Mo-P/HZSM5 presenta una señal importante en -2.2 ppm, la cual corresponde a especies de fósforo coordinadas en forma tetraédrica, probablemente al aluminio de la red de la zeolita. Adicionalmente se observa un hombro que se extiende hasta -18 ppm. En algunas referencias esta señal ha sido asignada a especies de P como fosfomolibdatos⁵.

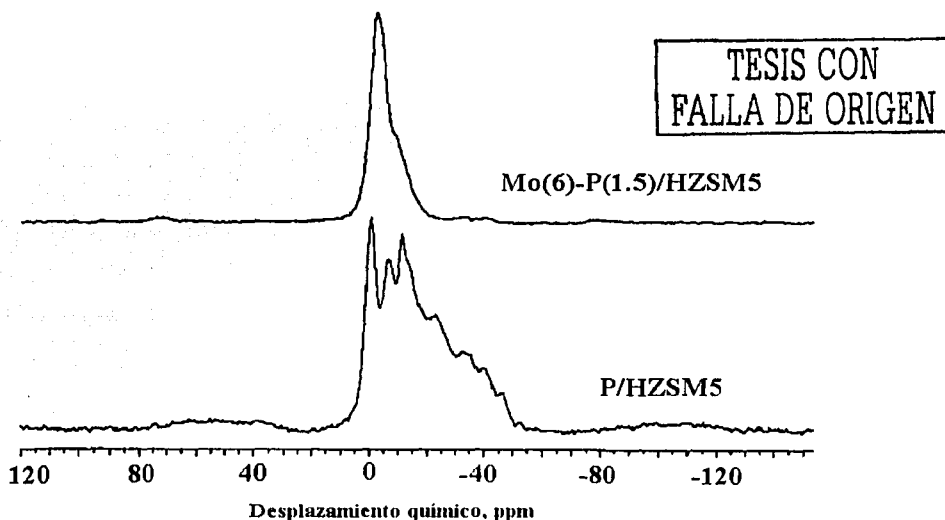


Figura 4.7 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P

Resumiendo, la caracterización por RMN presentó evidencia de la interacción de Mo con el aluminio estructural de la zeolita HZSM5, formando pequeñas cantidades de aluminio en coordinación octaédrica. Por lo tanto el decremento de actividad catalítica observado para los catalizadores con 6 y 9 % de Mo podría estar relacionado con esta interacción entre el molibdeno y el aluminio estructural de la zeolita. Sin embargo se espera que esta interacción sea menor sobre el soporte HZSM5(20)- Al_2O_3 , debido a que el contenido de HZSM5 en este soporte fue relativamente bajo (20%).

Cuando se co-impregnó Mo y P sobre la zeolita, la señal de aluminio octaédrico prácticamente desapareció, lo cual indica que las interacciones molibdeno-aluminio y aluminio-fósforo fueron menos importantes.

4.6 Acidez superficial

4.6.1 Análisis por FT-IR de los grupos hidroxilo de los catalizadores

El estudio previo de caracterización nos indicó que la incorporación de Mo a los catalizadores HZSM5 y HZSM5(20)-Al₂O₃ modifica sus propiedades texturales. Por RMN de ²⁷Al también se encontró evidencia de que el Mo interacciona con el aluminio estructural de la zeolita. Esto sugiere que las especies de Mo o Mo-P pueden interaccionar con los sitios ácidos de los catalizadores y afectar sus propiedades catalíticas. Por lo tanto resulta de particular interés el estudio de las modificaciones que sufren los grupos hidroxilo de la zeolita y de la alúmina después de la incorporación de Mo o Mo-P a los catalizadores.

El análisis por espectroscopia de infrarrojo en la región 3200-4000 cm⁻¹ proporciona información sobre las vibraciones de tipo estiramiento de los diferentes grupos O-H presentes en los catalizadores. De tal forma que cuando existe una perturbación de dichos grupos OH por especies de Mo o Mo-P, las bandas características de dichas vibraciones sufrirán modificaciones en su frecuencia y/o intensidad.

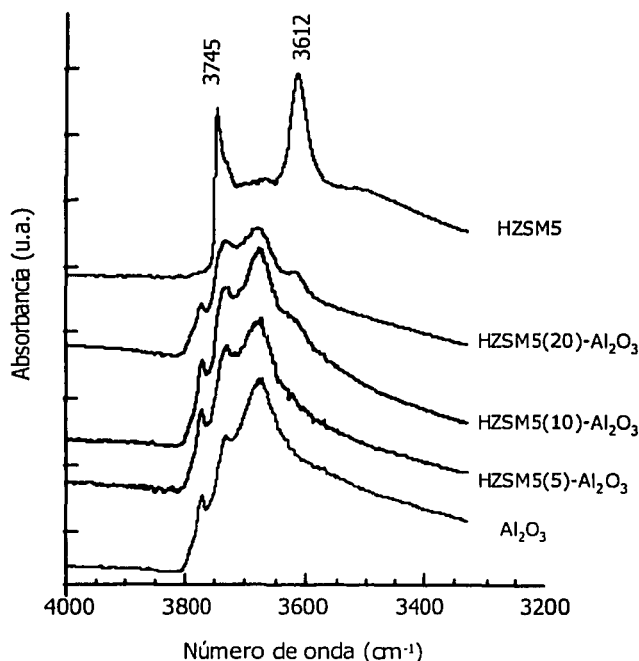
En esta sección se realiza un análisis de la región 3200-3800 cm⁻¹ del espectro de infrarrojo para diferentes catalizadores calcinados: i) primero se determina si al aumentar gradualmente el contenido de zeolita en las muestras HZSM5(x)-Al₂O₃, existe una correspondencia entre el incremento de actividad catalítica y la intensidad de las bandas de infrarrojo correspondiente a los sitios de Brönsted de los catalizadores. ii) Posteriormente se analizan los cambios que sufren los diferentes grupos hidroxilo, tanto de la zeolita como de la alúmina, después de incorporar Mo o Mo-P al catalizador monofuncional. iii) Finalmente se estudia la forma como se afectan los grupos hidroxilo con el pre-tratamiento de sulfuración de los catalizadores.

I. Catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El espectro de infrarrojo de la zeolita HZSM5 pura (Figura 4.8a) coincide con catalizadores similares reportados previamente^{15,16}. La banda más intensa centrada en 3612 cm⁻¹ corresponde a los grupos hidroxilo "puenteados" del tipo Si-OH-Al que se localizan en la estructura interna de este silico-aluminato. Una banda menos intensa en 3745 cm⁻¹ se debe a la presencia de grupos silanol, similares a los grupos Si-OH presentes en la sílice, los cuales se encuentran localizados en la superficie externa de la zeolita. De acuerdo con reportes previos, estos grupos silanol externos son todavía bastante ácidos, sin embargo

son mucho menos ácidos que los internos¹⁶. La banda débil en 3725 cm^{-1} (hombro) generalmente se asocia con grupos silanol poco ácidos localizados en los poros internos de la zeolita¹⁷. De acuerdo con la discusión previa y tomando en cuenta la intensidad relativa de las principales bandas del espectro FT-IR, es posible caracterizar a esta muestra como una zeolita HZSM5 típica con un contenido relativamente alto de aluminio y con cantidades muy pequeñas de aluminio fuera de su estructura.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.8 Espectros FT-IR para los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃ activados a 475 °C x 6 h.

El espectro de la alúmina pura (Figura 4.8e) presenta una banda intensa en 3680 cm^{-1} , dos bandas adicionales en 3730 , 3700 y un hombro en 3790 cm^{-1} . Las bandas en 3790 y 3770 cm^{-1} son asociadas a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo terminales sobre un ion Al coordinado en forma tetraédrica, en un ambiente sin vacantes o cerca de una vacancia catiónica, respectivamente¹⁸. La banda en 3730 cm^{-1} es asociada a los grupos OH terminales sobre un ion Al coordinado en forma octaédrica, mientras que la banda en 3680 cm^{-1} es asociada a los grupos hidroxilo puenteados. Como se puede

apreciar en los espectros de las muestras HZSM5(x)-Al₂O₃ las cuatro bandas principales de la alúmina aparecen siempre con intensidades significativas, lo cual se debe a la proporción relativamente alta de alúmina en estas muestras.

En los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃ (Figuras 4.8 b-d) el espectro de la alúmina predomina hasta un contenido menor de 10% de zeolita. Para la muestra HZSM5(10)-Al₂O₃ se logra apreciar la banda localizada en 3612 cm⁻¹, la cual crece a medida que se incrementa el contenido de zeolita. La intensidad de la banda localizada en 3745 cm⁻¹ también se incrementa, pero este efecto es menos evidente debido a que se traslapa con la banda de la alúmina ubicada cerca de 3730 cm⁻¹.

Estos resultados nos indican, de una forma cualitativa, que el número de sitios ácidos de Brønsted en los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃ se incrementa gradualmente a medida que el contenido de zeolita en el catalizador aumenta. Este resultado concuerda con los experimentos de hidroconversión, en donde se observó un aumento gradual en la conversión de reactivos al incrementar el porcentaje de zeolita en los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃.

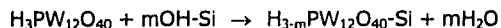
II. Mo y Mo-P sobre HZSM5 y HZSM5(20)-Al₂O₃



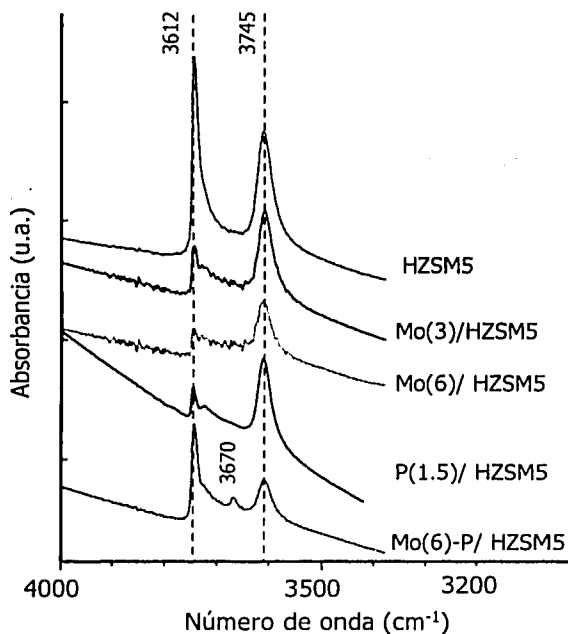
Ahora se analizarán con mayor detalle los cambios que ocurren en las propiedades vibracionales de los grupos hidroxilo, cuando se impregna Mo o Mo-P sobre HZSM5(20)-Al₂O₃. Con el objeto de hacer más evidente el efecto de la incorporación de Mo y Mo-P sobre los diferentes grupos hidroxilo de la zeolita, se prepararon muestras impregnadas sobre HZSM5 pura y también se analizaron por FT-IR.

La impregnación de 3 y 6% de Mo sobre HZSM5 causa una disminución de la intensidad de la banda correspondiente a los grupos silanol externos de la zeolita (3745 cm⁻¹) mientras que para la banda asignada a los grupos OH internos esta disminución es menos importante (Figura 4.9). En vista de que los grupos silanol se localizan en la superficie externa de la zeolita, se puede concluir que después de ser impregnados y calcinados, una fracción importante de las especies de Mo se ubica fuera de las cavidades de la zeolita. Este efecto se hace más evidente al aumentar la carga de Mo, de hecho con 6% de Mo la banda ubicada en 3745 cm⁻¹ sufrió una disminución drástica en su intensidad.

El catalizador co-impregnado con Mo y P muestra también un decremento en la intensidad de la banda asignada a los grupos silanol externos. En este caso, las especies Mo-P que se forman en la solución de impregnación interaccionan con los grupos silanol de la zeolita. Investigaciones relacionadas con la química de estos complejos llamados "fosfomolibdatos" han demostrado que al menos una fracción de las estructuras del tipo PMo₁₂O₄₀ pueden preservarse sobre la sílice¹⁹. También se ha encontrado que este tipo de compuestos interaccionan con los grupos OH de la sílice. Por ejemplo, para un complejo de tungsteno se propone una interacción del tipo:



Por lo tanto, debido a que la zeolita HZSM5 es un material rico en sílice, se espera que al menos una fracción de las estructuras del tipo $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se conserve e interaccione con los grupos silanol de la zeolita, permaneciendo preferentemente en su superficie externa y disminuyendo con esto la interacción del Mo con los sitios de Brönsted internos, como también se hizo evidente en la caracterización por ^{27}Al -RMN. Cuando la zeolita se impregnó con ácido fosfórico, se observó que las especies de fósforo logran penetrar e interactuar con los sitios ácidos internos de la zeolita, en correspondencia con estudios previos¹⁴ lo cual sugiere que las especies de fósforo en las estructuras Mo-P interactúan de una forma diferente a las especies de fósforo individuales.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.9. Espectros FTIR en la región $3200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ para las muestras activadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Catalizadores impregnados sobre HZSM5.

En la Figura 4.10 se presentan los espectros FT-IR de las muestras impregnadas con Mo o Mo-P sobre HZSM5(20)-Al₂O₃. El catalizador con 6% de Mo presenta una disminución de la intensidad de las bandas asociadas con la alúmina. Este efecto es más importante para los grupos OH más básicos de la alúmina⁴⁹, ubicados en 3790 y 3770 cm⁻¹. La banda asociada con los sitios de Brönsted de la zeolita (3612 cm⁻¹) no sufrió modificaciones muy drásticas. Por otro lado, la banda correspondiente a los grupos silanol externos se superpuso con las bandas de la alúmina, haciendo difícil su análisis.

El catalizador Mo-P/HZSM5(20)-Al₂O₃ presenta un comportamiento similar al que se describió previamente, pero en este caso las bandas localizadas en 3770 y 3790 cm⁻¹ prácticamente desaparecen, lo cual indica que las especies Mo-P interaccionan preferentemente con estos sitios de la alúmina. En esta muestra se logran distinguir con claridad las bandas características de la zeolita, así como una banda adicional localizada en 3670 cm⁻¹, la cual se asocia con grupos OH unidos al fósforo⁵.

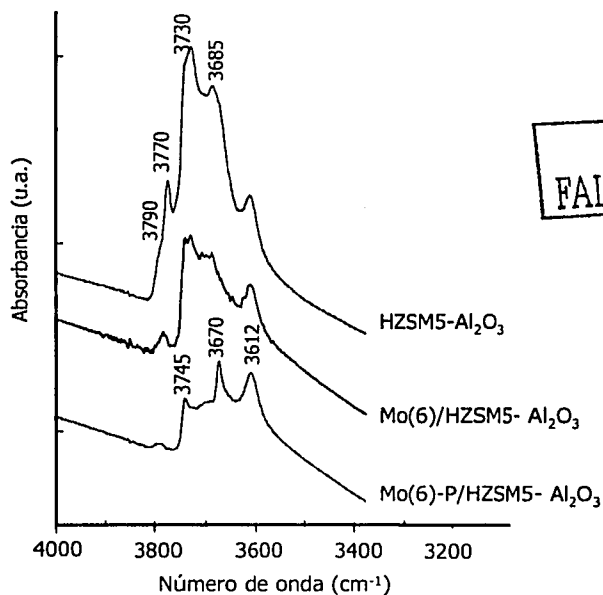


Figura 4.10. Espectros FTIR en la región 3200-4000 cm⁻¹ para las muestras activadas a 600 °C. Catalizadores impregnados sobre HZSM5(20)-Al₂O₃.

⁴⁹ Sobre catalizadores soportados en alúmina la posición de las bandas asignadas a los grupos hidroxilo depende de su acidez. Los grupos OH más básicos dan lugar a bandas de infrarrojo centradas entre 3760 y 3778 cm⁻¹, mientras que los grupos OH más ácidos producen bandas cerca de 3740 cm⁻¹ [referencias 34 y 35].

Los resultados anteriores indican que en los catalizadores (Mo o Mo-P)/HZSM5(20)-Al₂O₃, las especies de Mo y Mo-P interactúan principalmente con los grupos OH básicos de la alúmina. Este resultado se puede explicar analizando el tipo de interacción que ocurre entre las especies Mo o Mo-P en solución, con los grupos OH de la alúmina. El punto isoelectrónico de la alúmina es de aproximadamente 8, lo cual indica que en una solución de pH cercano a 6, la superficie de la alúmina se encontrará cargada positivamente, permitiendo la adsorción de especies aniónicas que contienen al Mo²⁰. Por el contrario, la zeolita, rica en sílice, posee un punto isoelectrónico cercano a 2, lo cual indica que a las condiciones de impregnación, su superficie se encontrará cargada negativamente, haciendo difícil la adsorción de aniones asociados al Mo.

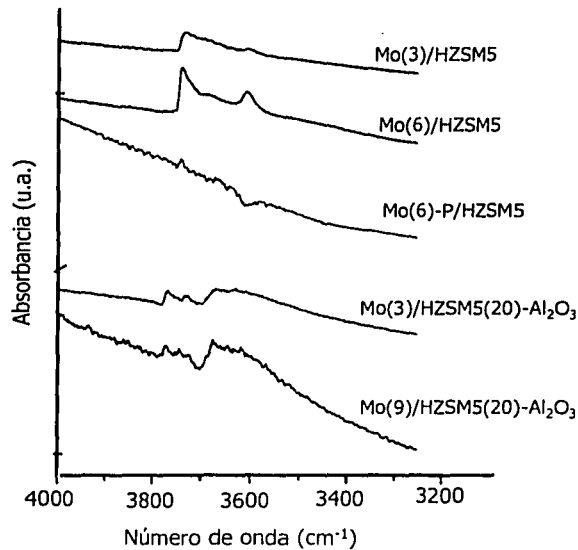
En el caso de los catalizadores con Mo-P, la solución de impregnación estará constituida básicamente por complejos fosfomolibdatos, los cuales son susceptibles de estabilizarse sobre la superficie de la sílice, aún después de ser calcinados¹⁰. Es probable entonces que una fracción de estos complejos permanezca adsorbida en la superficie de la zeolita. Por el contrario, dichos complejos tienden a descomponerse cuando interactúan con la superficie de la alúmina, para formar fosfatos y molibdatos²¹. Estos aniones, una vez formados se adsorberán sobre la superficie de la alúmina, interactuando con los grupos OH de este soporte.

III. Comparación de los espectros FT-IR para las muestras sulfuradas y calcinadas

Hasta este punto se han analizado las características vibracionales de los grupos hidroxilo para los catalizadores calcinados. Sin embargo, debido a que gran parte de los experimentos de hidroconversión se realizaron con los catalizadores pre-sulfurados, resulta importante estudiar el efecto del pretratamiento de sulfuración sobre las características vibracionales de los grupos hidroxilo en diferentes catalizadores. Estos espectros permiten analizar las interacciones de los grupos hidroxilo de los catalizadores, después de ser sometidos a un pre-tratamiento de sulfuración, comparados con los catalizadores calcinados. En la Figura 4.11 se presentan los espectros FT-IR en la región de vibración 3200-4000 cm⁻¹ para las muestras pre-sulfuradas, a los cuales se les restó el espectro de la muestra pre-tratada en vacío a 600 °C.

Para las muestras Mo(3)/HZSM5 y Mo(6)/HZSM5 la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos silanol externos (3645 cm⁻¹) y sitios de Brønsted internos (3612 cm⁻¹) es mayor en las muestras sulfuradas, comparada con la intensidad de las bandas para las muestras calcinadas. Esto físicamente nos indica que después del pre-tratamiento de sulfuración, una fracción de los grupos OH de la zeolita deja de interactuar con las especies de Mo, regenerando dichos grupos OH. Este efecto es más

importante para los grupos silanol externos de la muestra Mo(6)/HZSM5, pero también se aprecia la regeneración de una fracción pequeña de grupos OH internos. En el caso de catalizadores Mo/Al₂O₃ se ha reportado un comportamiento similar²² el cual ha sido atribuido a la movilidad de las especies de Mo durante la sulfuración, originando una menor interacción entre las especie de Mo y el soporte. Estos resultados nos indican que durante la sulfuración se lleva a cabo un proceso de sinterización, lo cual causa el crecimiento de los cristales de MoS₂ en tres dimensiones.



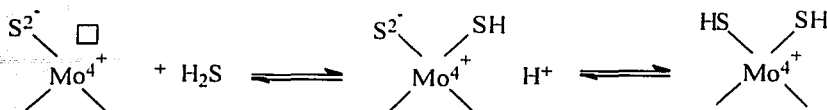
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.11 Espectros FT-IR en la región de vibración de los grupos hidroxilo para las muestras sulfuradas, a los cuales se les restó el espectro de su respectiva muestra calcinada.

El catalizador Mo(6)-P/HZSM5 no presentó modificaciones importantes en su espectro resta, lo cual indica que las especies de Mo no sufrieron una reorganización importante después de ser sulfuradas.

El pre-tratamiento de sulfuración también modificó las características vibracionales de los grupos OH en los catalizadores soportados sobre HZSM5(20)-Al₂O₃. La regeneración de los grupos OH en las muestras con 3 y 9% de Mo fue menor con respecto a las muestras soportadas sobre HZSM5, indicando que la interacción entre el Mo y el soporte HZSM5(20)-Al₂O₃ aumenta. En el espectro de la muestra Mo(3)/HZSM5(20)-Al₂O₃ se logra observar una banda de intensidad baja en 3770 cm⁻¹ indicando que una pequeña fracción de los grupos OH del soporte fue regenerada. También se aprecia una banda ancha localizada entre 3600-3700 cm⁻¹. Una banda similar localizada en 3600 cm⁻¹ ha sido asignada

previamente a grupos ácidos Mo-S-H localizados en las especies sulfuradas de Mo^{23,24}. Estos sitios de Brønsted se encuentran presentes en catalizadores Mo/Al₂O₃ sulfurados, formándose vía reacciones de disociación de H₂S del siguiente tipo:



La concentración de estos grupos Mo-SH, que dan lugar a sitios ácidos de Brønsted, dependerá de las condiciones del pre-tratamiento de sulfuración y de las condiciones a las que se lleve a cabo la reacción²².

Claramente, el análisis por FT-IR de la región de los grupos hidroxilo para los catalizadores, proporciona información valiosa sobre la localización e interacción de las especies Mo y Mo-P con dichos grupos ácidos. Los resultados anteriores indicaron que cuando se impregna Mo en porcentajes bajos (1 o 3%) sobre HZSM5(20)-Al₂O₃, las especies de Mo interaccionan principalmente con los sitios básicos de la alúmina. A medida que la carga de Mo aumenta, la interacción Mo-zeolita se vuelve más importante y la fracción de Mo que se deposita sobre la zeolita permanece principalmente en su superficie externa como especies de MoO₃ o Mo polimérico, de acuerdo con los resultados de TPR. Una fracción de las especies de Mo también logra acceder al interior de la zeolita e interaccionar con el aluminio estructural, como lo demuestra la caracterización por ²⁷Al-RMN y espectroscopia de IR.

Los resultados anteriores mostraron que los catalizadores con bajo contenido de Mo conservan sus propiedades texturales y el Mo se encuentra bien disperso sobre la alúmina. Por lo tanto el incremento mostrado en su actividad catalítica puede estar relacionado con la actividad intrínseca de las especies de Mo sulfurado, que favorecen la ruta bifuncional de hidroconversión, pero también existe la posibilidad de que los grupos Mo-SH formados durante la sulfuración participen en las reacciones de hidroconversión.

Cuando la carga de Mo en el catalizador se incrementa, el Mo interacciona tanto con la alúmina como con la zeolita. Una fracción del Mo se encuentra como MoO₃ (DRX, TPR) bloqueando parcialmente los poros de la zeolita. Por ello tanto el volumen de poro total como el volumen de microporo decrecen. Estos factores afectan negativamente la actividad del catalizador. Es probable que las especies de Mo depositadas en la boca de los poros de la zeolita o en su interior, afecten la accesibilidad de los sitios ácidos internos a las moléculas de hidrocarburo, lo cual explicaría la disminución observada en la producción de aromáticos alquilados. En el capítulo 5 se presenta un estudio por FT-IR donde se analiza la accesibilidad de los sitios ácidos externos e internos de la zeolita, a moléculas modelo de hidrocarburo.

En el catalizador co-impregnado con Mo y P la distribución de las especies metálicas se modifica de forma importante, y como consecuencia la interacción entre el Mo y el aluminio estructural de la zeolita

decrece ($^{27}\text{Al-RMN}$). Esto probablemente se debe a que las especies Mo-P se logran estabilizar sobre la zeolita como fosfomolibdatos. Las propiedades estructurales de las especies de Mo también se modifican de forma importante (TPR) sugiriendo una distribución diferente del Mo tanto en la zeolita como en el soporte HZSM5(20)- Al_2O_3 .

La actividad de los catalizadores con Mo-P mostró una ligera disminución, sin embargo la selectividad hacia ligeros también se vio disminuida, favoreciendo con esto la ganancia en barril-octano. Este resultado probablemente se encuentre relacionado con las modificaciones en la acidez de los catalizadores, por lo tanto en la siguiente sección se presenta un estudio sobre las propiedades ácidas de diferentes formulaciones de catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.6.2 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD)

Las interacciones observadas previamente de las especies Mo o Mo-P con los soportes HZSM5 y HZSM5(20)- Al_2O_3 podrían modificar las propiedades ácidas de los catalizadores. Por consiguiente en esta sección se utiliza la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD), con el objeto de caracterizar las propiedades ácidas globales de los catalizadores calcinados.

Como se muestra en la Figura 4.13 los termogramas de desorción de amoníaco se dividieron en cuatro zonas, con el objeto de hacer más claro su análisis: acidez muy débil (20-100 °C), débil (100-200 °C), intermedia (200-300 °C) y fuerte (300 °C- T_{final}). Los catalizadores impregnados con Mo presentaron cambios muy marcados en sus termogramas con respecto al catalizador sin metal. El catalizador Mo(3)/HZSM5(10)- Al_2O_3 presentó un incremento de acidez débil y una disminución importante de la acidez intermedia y fuerte (ver el apéndice B). Con el catalizador Mo(9)/HZSM5(10)- Al_2O_3 el amoníaco desorbido disminuyó de 444 a 298 mmol de NH_3 y la acidez fuerte decreció prácticamente a la mitad. Esta disminución de la acidez fuerte para los catalizadores con alto contenido de Mo puede ser originada por varios factores, entre los que se encuentran el bloqueo parcial de los poros del catalizador así como la interacción observada entre las especies de Mo y el aluminio estructural de la zeolita.

En la Figura 4.13 se presentan los termogramas de los catalizadores Mo(6)/HZSM5(20)- Al_2O_3 y Mo(6)-P(1.5)/HZSM5(20)- Al_2O_3 los cuales se comparan con el catalizador monofuncional HZSM5(20)- Al_2O_3 . El catalizador con 6% de Mo presentó características muy similares a las que se describieron previamente para los catalizadores con 3 y 9% de Mo. La co-impregnación de Mo-P sobre el catalizador monofuncional causó un decremento notable en su acidez fuerte. En este caso, la interacción de las especies Mo-P o (Mo y P) con los grupos OH del catalizador parece ser la causa de este efecto. Esto

concuera con el análisis previo por FT-IR, que mostró una interacción importante entre estas especies y los grupos OH de la alúmina, sin embargo, es probable que en esta zona del termograma también se esté presentando una disminución de la acidez de Brønsted aportada por la zeolita.

En resumen, la incorporación de Mo a los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃ causó un decremento en la acidez fuerte y un incremento en la acidez débil e intermedia de los catalizadores. Los catalizadores co-impregnados con Mo y P presentaron un comportamiento similar, pero la acidez fuerte se vio más afectada. Estos resultados sugieren que la menor actividad mostrada por los catalizadores con alto contenido de Mo, y la menor producción de ligeros, en el caso de los catalizadores con Mo-P, puede tener su origen en la disminución de acidez fuerte observada con estos catalizadores. Es necesario tener en cuenta que las propiedades ácidas de los catalizadores son ligeramente modificadas después del pre-tratamiento de sulfuración, como se observó en el estudio por FT-IR. Por lo tanto a condiciones de reacción, además de la regeneración de grupos OH de la zeolita y de la alúmina durante la sulfuración, la formación de grupos Mo-SH podría contribuir a modificar las propiedades ácidas de los catalizadores.

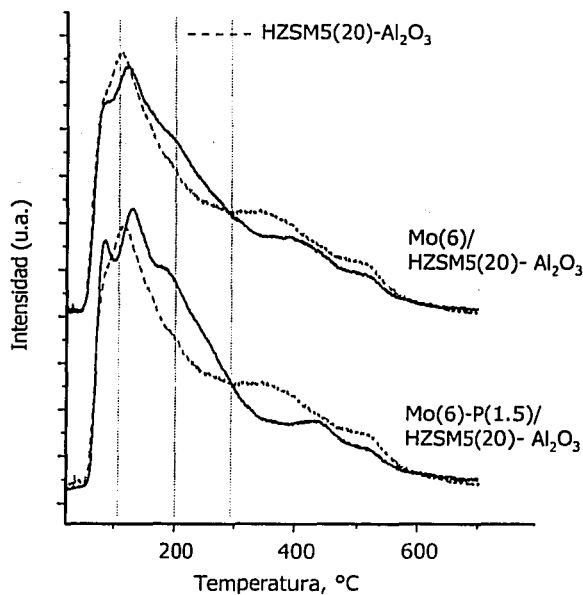


Figura 4.13 Termogramas para los catalizadores (a) Mo(6) y (b) Mo(6)-P(1.5) impregnados sobre HZSM5(20)-Al₂O₃.

4.6.3 Adsorción de NH₃ analizado por FT-IR

En la sección anterior se determinaron cambios importantes en las propiedades ácidas de los catalizadores utilizando la técnica de TPD, sin embargo, no fue posible diferenciar si dichas modificaciones correspondían a cambios en acidez de tipo Lewis o Brønsted en los catalizadores estudiados. Con el objeto de caracterizar en mayor detalle la acidez de los catalizadores monofuncionales y algunos catalizadores bifuncionales con Mo o Mo-P, se utilizó la técnica de adsorción de NH₃ analizada por FT-IR.

Las bandas de absorción más representativas en los espectros FT-IR de amoníaco adsorbido se ubican en la región de vibración del tipo deformación (1300-1700 cm⁻¹). En esta región las dos bandas más importantes se localizan en 1630 y 1450 cm⁻¹, la primera asignada a la deformación asimétrica de NH₃ coordinado (δ_{as}), mientras que la banda en 1450 cm⁻¹ corresponde a la deformación asimétrica de los iones amonio ($\delta_{NH_4^+}^{as}$). En esta región también se aprecian dos bandas cerca de 1682 y 1280 cm⁻¹, la primera asociada con la vibración simétrica de los iones NH₄⁺ en tanto que la segunda corresponde a la vibración de deformación simétrica de moléculas de NH₃ adsorbidas en sitios de Lewis de la alúmina^{25,26}.

En las Figuras 4.14 y 4.15 se presenta una comparación detallada de los espectros IR para diferentes catalizadores en la región de deformación. Estos espectros corresponden a las muestras evacuadas a 200 °C, por lo que se puede suponer que el amoníaco adsorbido físicamente en estas muestras se encuentra prácticamente ausente. Generalmente^{27,28} la acidez de Brønsted se caracteriza por la banda centrada en 1450 cm⁻¹, mientras que la acidez de Lewis se asocia con la banda centrada en 1620 cm⁻¹.

I. Mo y Mo-P sobre HZSM5

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las características más importantes de los espectros de vibración de NH₃ adsorbido (en la región 1250-1700 cm⁻¹) para diferentes muestras de catalizador soportadas sobre zeolita HZSM5, se pueden resumir de la siguiente forma (Figura 4.14):

- 1) El espectro para la zeolita HZSM5 (Figura 4.14a) presenta una sola banda ancha centrada en 1461 cm⁻¹ asociada con las vibraciones de deformación del amoníaco protonado²⁹. En esta muestra es evidente que no existen sitios de Lewis capaces de coordinar al NH₃.
- 2) La incorporación de Mo (3 y 6%) a la zeolita, causa una ligera disminución de la intensidad de la banda asociada con la acidez de Brønsted. En estas muestras (Figuras 4.14 b y c) también se aprecia una banda de baja intensidad en 1612 cm⁻¹ asociada con la acidez tipo Lewis. Estos sitios probablemente se encuentran asociados con las especies de Mo o bien con el aluminio octaédrico que se localiza fuera de la estructura de la zeolita y que ha sido detectado en pequeñas cantidades por ²⁷Al-RMN.

3) El espectro para la muestra Mo(6)-P/HZSM5 presenta una ligera disminución de la intensidad de la banda centrada en 1456 cm^{-1} y dos picos adicionales en 1612 y 1292 cm^{-1} , estos últimos asociados con NH_3 coordinado en sitios de Lewis.

4) En los espectros para las muestras con Mo o Mo-P, evacuadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$, el amoníaco se desorbe prácticamente en su totalidad, mientras que sobre la zeolita todavía se aprecia la banda correspondiente a los sitios de Brönsted.

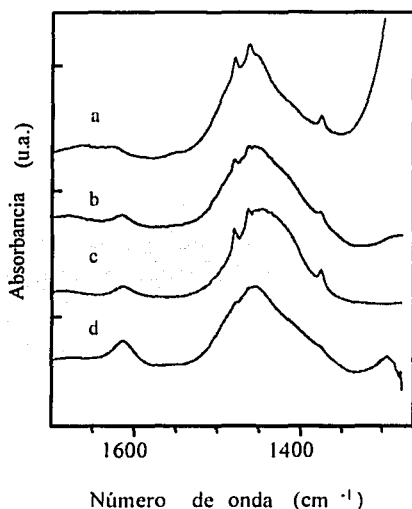


Figura 4.14 Espectros FT-IR de amoníaco adsorbido en la región $1250\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Muestras evacuadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$. (a) HZSM5, (b) Mo(3)/HZSM5, (c) Mo(6)/HZSM5, (d) Mo(6)-P/HZSM5

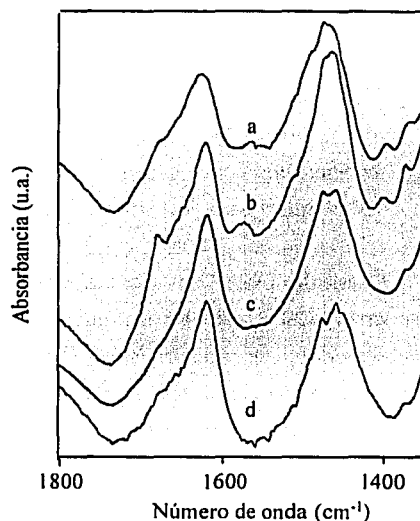


Figura 4.15 Espectros FT-IR de amoníaco adsorbido en la región $1250\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$. Muestras evacuadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$. (a) HZSM5(20)- Al_2O_3 , (b) Mo(3)/HZSM5(20)- Al_2O_3 , (c) Mo(6)/HZSM5(20)- Al_2O_3 , (d) Mo(6)-P/HZSM5(20)- Al_2O_3 .

II. Mo y Mo-P sobre HZSM5(20)- Al_2O_3

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las principales características de los espectros para los catalizadores soportados sobre HZSM5(20)- Al_2O_3 (Figura 4.15) se pueden resumir de la siguiente forma:

- 1) El espectro de infrarrojo en la región $1300-1800\text{ cm}^{-1}$ para el catalizador $\text{HZSM5(20)-Al}_2\text{O}_3$ presenta las bandas características de la acidez de Lewis (1620 cm^{-1}) y de Brönsted (1450 cm^{-1}).
- 2) La incorporación de Mo(6%) o Mo(6%)-P(1.5%) al soporte $\text{HZSM5(20)-Al}_2\text{O}_3$ causa un incremento de la intensidad de las bandas asociadas con la acidez de Lewis.
- 3) El catalizador impregnado con 3% de Mo no presenta cambios substanciales en la concentración de sitios ácidos de Lewis. Por el contrario, la concentración de sitios de Brönsted se incrementa, en comparación con el catalizador monofuncional. En este caso, las especies de Mo interacciona fuertemente con el soporte (lo que se confirma con los resultados de TPR) formando grupos ácidos asociados con el Mo, los cuales también son capaces de protonar al amoniaco³³.
- 4) Los espectros para los catalizadores Mo-P/ $\text{HZSM5-Al}_2\text{O}_3$ y Mo/ $\text{HZSM5-Al}_2\text{O}_3$ presentan una ligera disminución de la intensidad de la banda asociada con la acidez de Brönsted. Después de ser evacuados a $300\text{ }^\circ\text{C}$, estos catalizadores desorben una mayor cantidad de amoniaco protonado, comparados con los catalizadores $\text{HZSM5(20)-Al}_2\text{O}_3$ o Mo(3)/ $\text{HZSM5(20)-Al}_2\text{O}_3$, indicando que en estas muestras existe una ligera disminución en la fuerza ácida de los sitios de Brönsted.

El estudio previo de acidez aportó información importante sobre las modificaciones que sufren los soportes HZSM5 y $\text{HZSM5(x)-Al}_2\text{O}_3$ al ser impregnados con Mo o Mo-P. La caracterización por TPD de los catalizadores calcinados reveló que la incorporación de Mo o Mo-P al soporte $\text{HZSM5(20)-Al}_2\text{O}_3$, provoca una disminución de la concentración de sitios de acidez fuerte y un incremento de la concentración de sitios de acidez débil e intermedia. De acuerdo con el estudio por FT-IR de NH_3 , para estos mismos catalizadores se observó un ligero incremento de la concentración de sitios de Lewis, lo que puede estar relacionado con el incremento de acidez débil e intermedia observado en el estudio por TPD. La concentración de sitios de Brönsted no se modificó en gran medida, excepto para el catalizador con 3% de Mo, que mostró un incremento importante. Con este último catalizador todo parece indicar que las especies de Mo, que se encuentran principalmente en estructura tetraédrica sobre este soporte (TPR), son capaces de aportar acidez de Brönsted al catalizador.

La incorporación de Mo o Mo-P a la zeolita mostró un ligero decremento de la concentración de sitios de Brönsted y un aumento de la concentración de sitios de Lewis. Por otro lado, la evacuación del NH_3 a condiciones más drásticas ($300\text{ }^\circ\text{C}$) mostró que los soportes HZSM5 o $\text{HZSM5(20)-Al}_2\text{O}_3$ enlazan más fuertemente al NH_3 , ya que a estas condiciones la concentración de NH_3 interaccionando con estos soportes fue mayor, comparada con las muestras que contienen Mo o Mo-P.

Estos resultados indican que la incorporación de Mo o Mo-P al soporte $\text{HZSM5(20)-Al}_2\text{O}_3$ no modifica apreciablemente la concentración de sitios de Brönsted, sin embargo la fuerza ácida de estos se ve disminuida de forma importante. Esto también explica los resultados de TPD, ya que si bien es cierto que la cantidad de NH_3 adsorbido no cambia apreciablemente en las muestras analizadas, si existe una modificación en la distribución de sitios de diferente fuerza ácida. Una fracción de los llamados sitios de

acidez fuerte, ahora desorben amoniaco a menor temperatura. Esto indica que la incorporación de Mo o Mo-P al soporte HZSM5- Al_2O_3 causa un decremento de la fuerza ácida de una fracción de sitios de acidez fuerte, probablemente de Brönsted, siendo este efecto más importante para el catalizador que contiene Mo-P.

4.7 Otras Propiedades Superficiales

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.7.1 FT-IR de NO adsorbido

En esta sección del estudio se emplea la técnica de FT-IR de NO adsorbido, la cual proporciona información sobre la dispersión de las especies sulfuradas de Mo en los catalizadores. Estas especies se caracterizan por el hecho de generar vacantes o sitios de coordinación, en los cuales las moléculas de NO pueden ser adsorbidas en pares. Por lo tanto, en este análisis la detección de una mayor concentración de vacantes de azufre, se encuentra asociada con una mejor dispersión de las especies sulfuradas de Mo.

En la Figura 4.16 se presentan los espectros FT-IR de NO adsorbido sobre diversos catalizadores sulfurados y calcinados. Los espectros presentan las principales características reportadas previamente para muestras similares.^{30,31} La zona de interés se ubica en la región $1600\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$, en donde se presentan dos señales intensas centradas cerca de 1700 y 1800 cm^{-1} , las cuales se han asignado a las vibraciones de deformación de los complejos di-nitrosilo.^{25,30}

Los catalizadores sulfurados muestran un desplazamiento del máximo de ambas señales hacia frecuencias menores, lo cual se debe a la sustitución de los átomos de oxígeno unidos al molibdeno por átomos de azufre, incrementando la densidad electrónica del molibdeno³¹. Esto explica el desplazamiento observado en la frecuencia de vibración para las muestras sulfuradas (complejos di-nitrosilo con una mayor carga negativa) cuando se comparan contra los catalizadores calcinados (oxidados). Otra observación importante tiene que ver con la relación de intensidades I_{1800}/I_{1700} la cual es menor de uno para las muestras sulfuradas soportadas sobre HZSM5, mientras que para las muestras soportadas sobre HZSM5(20)- Al_2O_3 esta relación tiene un valor aproximado de dos, lo cual esta relacionado con el ángulo que forman los complejos di-nitrosilo coordinados al Mo³².

Para todas las muestras calcinadas, la concentración de NO adsorbido fue menor, en comparación con las muestras sulfuradas. Además, para los catalizadores soportados sobre zeolita se aprecia que el incremento del contenido metálico proporciona más vacantes para la adsorción de NO. La incorporación de Mo(6)-P al catalizador causa una mejor dispersión del Mo, lo cual origina un aumento de 34% en la concentración de NO adsorbido para el catalizador Mo(6)-P/HZSM5, comparado con el catalizador

Mo(6)/HZSM5. Este resultado confirma la hipótesis de que la incorporación de H_3PO_4 a la solución de impregnación de heptamolibdato de amonio mejora la dispersión del Mo en los catalizadores. Estudios previos de Mo soportado sobre alúmina⁵ también habían corroborado esta hipótesis, sin embargo no se conoce ningún estudio previo realizado sobre zeolita HZSM5. En este caso los complejos fosfomolibdatos que se forman en la solución de impregnación se caracterizan por tener una gran solubilidad en agua¹⁹, lo cual permite tener mejores condiciones para la impregnación. Por otro lado se ha reportado¹⁰ que estos complejos son muy estables sobre la superficie de la sílice, lo cual nos lleva a pensar que, dado que la zeolita posee un alto contenido de sílice, el comportamiento de ambos sistemas será similar.

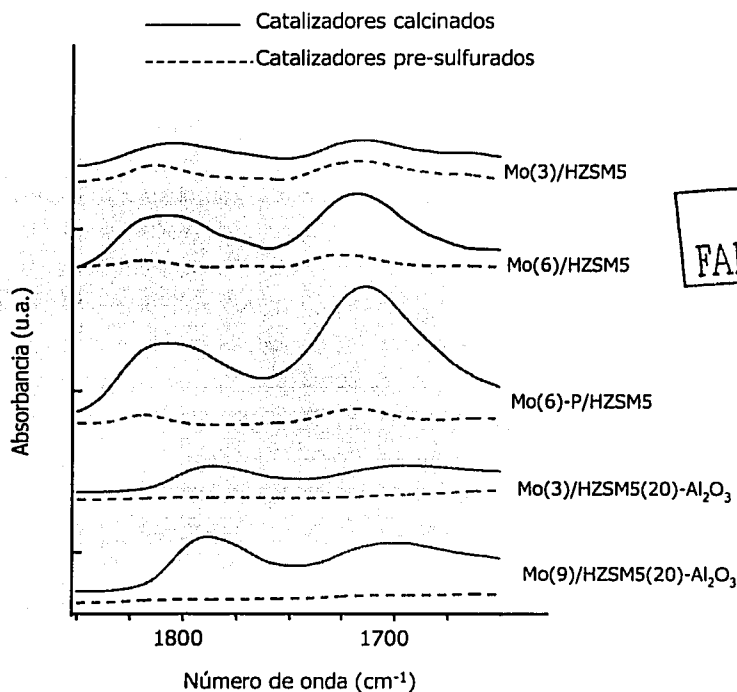


Figura 4.16 Espectros FT-IR de NO adsorbido para diferentes formulaciones de catalizador.

En el caso de los catalizadores soportados sobre HZSM5(20)- Al_2O_3 al incrementar la carga de Molibdeno se observó un comportamiento similar al que se describió previamente. También es evidente que el Mo soportado sobre HZSM5- Al_2O_3 genera un menor número de vacantes de azufre, cuando se compara con los catalizadores soportados sobre HZSM5. Para el catalizador Mo(3)/HZSM5(20)- Al_2O_3 pre-

sulfurado se aprecia una disminución de 27% en la concentración de NO adsorbido con respecto al catalizador Mo(3)/HZSM5, lo cual se explica por la interacción más fuerte del Mo con el soporte (TPR), haciendo más difícil su sulfuración.

4.8 Resumen de resultados

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El estudio de caracterización presentado en este capítulo ha permitido comprender en detalle algunas propiedades fisicoquímicas importantes de los catalizadores. Esto ha sido de utilidad para interpretar los resultados de los experimentos catalíticos en términos de los cambios observados en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Los catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃ representan los sistemas relativamente más simples. En estos catalizadores la estructura cristalina de la zeolita se conservó después de su incorporación a la matriz de alúmina (DRX). Al aumentar el contenido de zeolita la conversión de los reactivos aumentó gradualmente, lo cual coincide con el aumento de la intensidad de la banda de infrarrojo asignada los sitios de Brønsted de la zeolita (3612 cm⁻¹). Estos resultados sugieren que a las condiciones de operación del estudio, la actividad ácida del catalizador recae principalmente en la zeolita HZSM5, ya que en los experimentos de hidroconversión con catalizadores sin zeolita, no se observó una actividad catalítica apreciable.

Con bajos porcentajes de Mo ($\leq 3\%$) sobre HZSM5(20)-Al₂O₃ las especies de Mo interaccionan principalmente con los grupos OH básicos de la alúmina (FT-IR). En estos catalizadores, el Mo se encuentra principalmente como especies tetraédricas, bien disperso sobre la superficie de la alúmina (TPR), disminuyendo con esto la posibilidad de interacción con la zeolita y modificando sólo ligeramente sus propiedades texturales. El catalizador con 3% de Mo presentó la mayor actividad catalítica en los experimentos de hidroconversión selectiva entre los sistemas Mo/HZSM5(x)-Al₂O₃. Existen varios factores que pueden contribuir a este resultado, ya que como se concluyó previamente, este catalizador conserva sus propiedades texturales, además el Mo se encuentra bien disperso sobre la superficie de la alúmina, por lo tanto esta alta actividad puede ser originada por la actividad intrínseca de las especies de Mo sulfurado, que facilitan la operación del mecanismo bifuncional de hidroconversión.

A medida que el contenido de Mo en el catalizador se incrementa ($\geq 6\%$) la probabilidad de interacción Mo-zeolita también aumenta. El Mo interacciona principalmente con los grupos OH básicos de la alúmina y con los grupos silanol externos de la zeolita (Ft-IR). Una fracción pequeña del Mo que se deposita sobre la zeolita logra penetrar a sus cavidades e interaccionar con el aluminio estructural (²⁷Al-

RMN). Otra fracción del Mo tiende a crecer para formar Mo polimérico y cristales de MoO_3 (DRX, TPR). Estas especies de Mo obstruyen parcialmente los poros del catalizador, causando la disminución del volumen de poro total y volumen de microporo. Estos factores contribuyen negativamente sobre la actividad del catalizador. Es probable que las especies de Mo depositadas en la boca de los poros de la zeolita o en su interior, impongan restricciones al transporte de reactivos y productos, lo cual explicaría la disminución observada en la producción de aromáticos alquilados. En el capítulo 5 se presenta un estudio sobre la interacción de hidrocarburos modelo con catalizadores HZSM5 y Mo/HZSM5, destinado a investigar con mayor profundidad sobre la accesibilidad de los hidrocarburos al interior de la zeolita.

En el catalizador co-impregnado con Mo y P la distribución de las especies metálicas se modifica de forma importante, lo cual origina una menor interacción entre el Mo y el aluminio estructural de la zeolita (^{27}Al -RMN). Este resultado probablemente se debe a que las especies Mo-P se logran estabilizar sobre la superficie de la zeolita como fosfomolibdatos, minimizando con esto la interacción entre las especies de molibdeno y el aluminio estructural de la zeolita. Las propiedades de reducibilidad de las especies de Mo también se modifican de forma importante (TPR) sugiriendo una distribución diferente de Mo tanto en la zeolita como en el soporte HZSM5(20)- Al_2O_3 . Como resultado de esta nueva distribución de las especies de Mo-P se obtuvo un mayor número de vacantes de azufre en el catalizador sulfurado, comparado con el catalizador sin fósforo (FT-IR de NO). Por lo tanto, la mayor selectividad hacia isomerización y la menor selectividad hacia ligeros, posiblemente estén relacionadas con el incremento en el número de sitios de hidrogenación-deshidrogenación en las especies sulfuradas de Mo, así como con la disminución de acidez fuerte observada en los estudios de TPD y FT-IR de NH_3 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias

- (1) Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. Adsorption, Surface area and Porosity, Academic Press, New York, **1982**.
- (2) Storek, S.; Bretinger, H.; Maier, F. W. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 174, 137-146.
- (3) Lippens, B. C.; de Boer, J. H. *J. Catal.* **1965**, 4, 314.
- (4) Lecloux, A. J. Texture of Catalysts, en *Catalysis Science and Technology*, (J.R. Anderson y M. Boudart, eds.) vol. 2, Springer, Berlin, p. 171, **1981**.
- (5) Iwamoto, R.; Grimblot, J. Influence of phosphorous on the properties of alumina-based hydrotreating Catalysts. *Advances in catalysis*, **2000**, vol. 44, 417-503.
- (6) Olson, D. H.; Haag, W. O.; Lago, R. M. Chemical and Physical properties of the ZSM-5 substitutional series. *J. Catal.* **1980**, 61, 390.
- (7) Wefers, K.; Misra, C. Oxides and hydroxides of Aluminum. ALCOA Technical paper, No. 19, **1989**.

- (8) Zhang, W.; Ma, D.; Nan, X.; Liu, X.; Bao, X.; Guo, X.; Wang, X. Methane Dehydro-aromatization over Mo/HZSM5 in the absence of oxygen: A multinuclear Solid-State NMR study of the interaction between supported Mo species and HZSM5 zeolite with different crystal sizes. *J. Catal.* **1999**, 188, 393-402.
- (9) Wang, D.; Lunsford, J. H.; Rosynek, M. P. Characterization of Mo/ZSM5 catalyst for the conversion of methane to benzene. *J. Catal.* **1997**, 169, 347.
- (10) Spojakina, A. A.; Kostova, N. G.; Sow B.; Stamenova, M. W.; Jiratova, K. Thiophene conversion and ethanol oxidation on SiO₂-supported 12-PMoV-mixed heteropoly compounds. *Catalysis Today*, **2001**, 65, 315-321.
- (11) López Cordero, R.; López Guerra, S.; Fierro, G. J. L.; López Agudo, A. Formation of Al₂(MoO₄)₃ and MoO₃ phases induced by phosphate in Molybdena-Phosphorus Catalysts. *J. Catal.* **1990**, 126, 8-12.
- (12) López Cordero, R.; Gil Llambias, F. J.; López Agudo A. Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of MoO₃/Al₂O₃ and MoO₃/SiO₂ catalysts. Effect of the impregnation pH and molybdenum loading. *Appl. Catal.* **1991**, 74, 125-136.
- (13) Caro, J.; Bülow, M.; Derewinski, M.; Haber, J.; Hunger, M.; Kärger, J.; Pfeifer, H.; Storek, W.; Zibrowius, B. NMR and IR studies of zeolite HZSM5 modified with orthophosphoric acid. *J. Catal.* **1990**, 124, 367-375.
- (14) De Canio, E. C.; Edwards, J. C.; Scalzo, T. R.; Storm, D. A.; Bruno, J. M. FT-IR and solid state NMR investigation of phosphorus promoted hydrotreating catalysts precursors. *J. Catal.* **1991**, 132, 498-511.
- (15) Kustov, L. M.; Kazansky, V. B.; Beran, S.; Kubelková, L.; Jirů, P. Adsorption of Carbon Monoxide on ZSM-5 Zeolites. Infrared Spectroscopic Study and Quantum-Chemical Calculations. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5247.
- (16) Trombetta, M.; Busca, G.; Rossini, S.; Piccoli, V.; Cornaro, U.; Guercio, A.; Catani, R.; Willey, R.J. FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis. III. Surface Acidity and Activity of Amorphous and Crystalline Catalysts Belonging to the SiO₂-Al₂O₃ System. *J. Catal.* **1998**, 179, 581.
- (17) Astorino, E.; Peri, J.B.; Willey, R.J.; Busca, G. Spectroscopic Characterization of Silicalite-1 and Titanium Silicalite-1. *J. Catal.* **1995**, 157, 482.
- (18) Trombetta, M.; Busca, G.; Rossini, S.A.; Piccoli, V.; Cornaro, U. FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis. I. The Interaction of C₄ olefins and Alcohols with pure γ -Al₂O₃. *J. Catal.* **1997**, 168, 334.
- (19) Okuhara T.; Mizuno N.; Misono M. Catalytic Chemistry of heteropoly compounds. *Advances in Catalysis*, vol. 41, **1996**.
- (20) Wachs, I. E. *Characterization of Catalytic Materials*, Butterworth-Heinemann, **1992**.
- (21) Cheng, W. C.; Luthra, N. P. NMR study of the adsorption of phosphomolybdates on alumina. *J. Catal.* **1988**, 109, 163-169.
- (22) Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. *Hydrotreating Catalysis*, Springer Verlag, **1996**.
- (23) Topsøe, N. Y.; Topsøe, H. FTIR studies of Mo/Al₂O₃-Based catalysts. I Morphology and structure of calcined and sulfided catalysts. *J. Catal.* **1993**, 139, 631-640.
- (24) Topsøe, N. Y.; Topsøe, H. FTIR studies of Mo/Al₂O₃-Based catalysts. II evidence for the presence of SH groups and their role in acidity and activity. *J. Catal.* **1993**, 139, 641-651.
- (25) Little, L.H. Infrared spectra of adsorbed species, Academic Press, London, **1966**.
- (26) Hair, M. L. Infrared Spectroscopy in surface chemistry. Marcel Dekker, N.Y. **1967**.
- (27) Valyon, J.; Schneider, R. L.; Hall W. K. Site selective chemisorption on sulfided Molybdena-Alumina catalysts. *J. Catal.* **1984**, 85, 277-283.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- (28) Lercher, J. A.; Gründling, C.; Eder-Mirth, G. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*, **1996**, 27, 353-376.
- (29) Kosslick, H.; Landmesser, H.; Fricke, R. Acidity of substituted MCM-41 type mesoporous silicates probed by ammonia. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93(9), 1849-1854.
- (30) Topsøe, N. Y.; Topsøe, H. Characterization of the structures and active sites in sulfided Co-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts by NO chemisorption. *J. Catal.* **1983**, 84, 386-401.
- (31) Okamoto Y.; Katoh Y.; Mori Y.; Imanaka t.; Teranishi S. NO adsorption sites in sulfides MoO₃/Al₂O₃ catalysts. *J. Catal.* **1981**, 70, 445-448.
- (32) Windhorst, K.A.; Lundsford, J.H. Structure and reactivity of cobalt-Nitrosyl complexes in Y-type zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97:6.
- (33) Davydov, A. A. Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides. Wiley, **1990**.
- (34) Knözinger, H.; Ratnasamy, P. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1978**, 71 (1), 31.
- (35) Perl, J. B. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 211.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 5

Interacción catalizador-reactivos. Análisis por FT-IR

5.1 Introducción.....	161
5.2 Interacción de benceno.....	161
5.3 Interacción de tolueno.....	165
5.4 Interacción de n-heptano.....	167
5.5 Comparación entre los resultados de IR y los estudios de reacción.....	169
Referencias.....	173

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.1 Introducción

En los capítulos 3 y 4 se encontró que la incorporación de cargas altas de Mo al catalizador HZSM5(x)-Al₂O₃ afectaba sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas. También se observó que con un alto contenido de Mo la selectividad hacia aromáticos alquilados disminuía drásticamente, afectando el índice de captación del catalizador. Para explicar este efecto se propuso que las especies de Mo dificultan el acceso de las moléculas de reactivos al interior de los poros del catalizador.

Con el objeto de estudiar con mayor profundidad este problema, en este capítulo se realiza un estudio detallado de caracterización por FT-IR, en donde se analiza la interacción de n-heptano, Benceno y Tolueno con los sitios ácidos de la zeolita. Este análisis permitirá concluir sobre la accesibilidad de los sitios ácidos de la zeolita a las moléculas de reactivo y sobre el efecto de la incorporación del metal sobre dichas interacciones. La interacción de un hidrocarburo con algún grupo hidroxilo de la zeolita se pone en evidencia en el espectro FT-IR por una perturbación de la banda IR asociada con este grupo, lo cual provoca un desplazamiento de dicha banda hacia menores frecuencias¹.

El empleo de la técnica de espectroscopia de infrarrojo permitió estudiar la interacción química de n-heptano, benceno y tolueno con los catalizadores HZSM5 y Mo(6)/HZSM5². También se realizaron experimentos a condiciones donde el sistema fue químicamente reactivo (alta temperatura), por lo que fue posible inferir algunas características relacionadas con las reacciones que ocurren en el proceso.

Para facilitar el estudio de interacción entre las moléculas modelo y la zeolita se decidió utilizar catalizadores sin matriz ya que de esta forma las interacciones de mayor importancia fueron más evidentes. Los espectros IR se tomaron tanto a temperatura ambiente como a temperaturas típicas de las pruebas de actividad catalítica (315 °C). La descripción detallada de estos experimentos se encuentra en la parte experimental de la tesis (capítulo 2).

5.2 Interacción de benceno

En la Figura 5.1 se presentan los espectros de infrarrojo correspondientes a las regiones de vibración de los enlaces O-H y C-H, donde se aprecia el efecto de la adsorción de benceno sobre las muestras HZSM5 y Mo/HZSM5.

Como se reporta en la literatura³, el benceno interacciona fuertemente con los grupos hidroxilo internos de la zeolita HZSM5. Esta interacción origina la formación de enlaces con hidrógeno muy fuertes, lo cual se puede corroborar por la aparición de una banda de vibración de grupos hidroxilo centrada en 3250 cm⁻¹, la cual proviene del desplazamiento de la banda de vibración de los grupos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

hidroxilo internos de la zeolita, localizados en 3617 cm^{-1} . Esta banda se aprecia con claridad para la muestra de zeolita HZSM5 (Figura 5.1b). La magnitud del desplazamiento ($\Delta\nu > 350\text{ cm}^{-1}$) nos indica que existe una interacción benceno-hidrógeno muy fuerte y por otro lado se puede notar que la intensidad de la banda localizada en 3617 cm^{-1} decrece pero no se logra eliminar por completo. Esta observación nos indica que no todos los grupos OH's internos de la zeolita están disponibles para interactuar con el benceno, lo cual es atribuido principalmente a restricciones estéricas y/o difusionales dentro de los poros de la zeolita. La banda localizada en 3510 cm^{-1} se debe al desplazamiento de la banda asignada a los grupos silanol externos, localizados originalmente en 3745 cm^{-1} . Este desplazamiento se debe a la interacción del benceno con los grupos silanol de la zeolita ($\Delta\nu > 235\text{ cm}^{-1}$). Estas observaciones permiten concluir que los grupos silanol externos, aún cuando son menos ácidos que los OH's internos, conservan una fuerza ácida significativa.

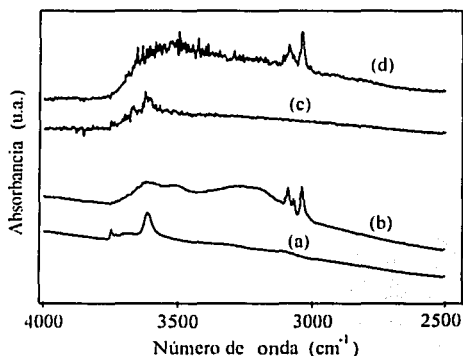


Figura 5.1 Espectros IR para la adsorción de benceno en la región $2500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. (a) HZSM5 activada a $600\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$, (b) HZSM5 después de la adsorción de benceno a T_{amb} , (c) Mo/HZSM5 activada a $600\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$, (d) Mo/HZSM5 después de la adsorción de benceno a T_{amb} .

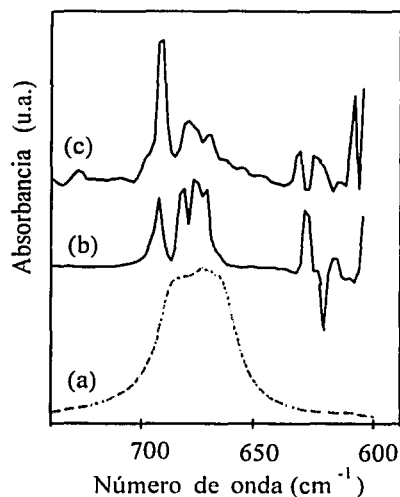


Figura 5.2 Espectros IR para la adsorción de benceno en la región $600\text{-}730\text{ cm}^{-1}$. (a) benceno líquido, (b) HZSM5 después de la adsorción de benceno a T_{amb} , (c) Mo/HZSM5 después de la adsorción de benceno a T_{amb} .

Con el catalizador Mo/HZSM5 la situación es relativamente diferente, de hecho, después de que el benceno se adsorbe, la intensidad de la banda localizada en 3250 cm^{-1} es mucho menor comparada con la banda correspondiente a la zeolita HZSM5. La banda principal localizada cerca de 3500 cm^{-1} , no se logra distinguir con claridad, mientras que la banda asignada a los grupos OH's internos al parecer no se modifica significativamente. Estos datos indican que las moléculas de benceno no logran interactuar con los grupos OH's internos de la zeolita, lo cual posiblemente se deba a que las especies de Mo restringen la difusión molecular del benceno dentro de las cavidades de la zeolita.

Por otra parte, el espectro del benceno adsorbido sobre Mo/HZSM5 muestra una perturbación espectral significativa con respecto a la molécula libre. Se aprecia que las señales que involucran los modos de deformación C-H fuera del plano (en la región $2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) se localizan a frecuencias mayores, con referencia al benceno líquido (ver Tabla 5.1). De forma similar, la forma de vibración fundamental ν_{11} en la región de baja frecuencia, la cual corresponde también a una forma de deformación fuera del plano C-H, se desplaza significativamente hacia mayores frecuencias con respecto al líquido (Tabla 5.1 y Figura 5.2). Usualmente estas perturbaciones se observan cuando la nube electrónica π del benceno interactúa fuertemente con sitios ácidos. En vista de que no existe una interacción fuerte del benceno con los grupos OH's superficiales, es de esperarse que esas perturbaciones estén asociadas principalmente a la interacción del benceno con las especies de Mo presentes en el catalizador.

En experimentos adicionales se estudió la interacción de benceno con los catalizadores HZSM5 y Mo/HZSM5 a temperaturas más altas ($>315\text{ }^{\circ}\text{C}$). En estos experimentos no se observaron nuevas especies en la fase gas, excepto pequeñas cantidades de CO, que probablemente sean el producto de la oxidación de benceno por especies de Mo parcialmente reducidas. Adicionalmente, otras bandas localizadas en 1605 y 1540 cm^{-1} fueron asignadas a especies precursoras de carbón en la superficie del catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.1. Posición de las bandas IR para el tolueno y benceno en estado líquido y adsorbido

Tolueno				Benceno			
Líquido	Mo/HZSM5 Adsorbido	HZSM5 Adsorbido	Asignación	Líquido	Mo/HZSM5 Adsorbido	HZSM5 Adsorbido	Asignación
3088	3086	3087	v7a	3091	3091	3092	v20
—	—	—	—	3071	—	3071	v18+v19
3064	—	3065	v2	—	—	—	—
3029	3034	3030	v20b	3036	3041	3038	v1+v6+v19
2979	—	2985	vaCH ₃	—	—	—	—
2922	2924	2925	vsCH ₃	—	—	—	—
2874	2870	2876	v19a+δsCH ₃	—	—	—	—
1963	1995	1956	2v5	1960	2000	1971	v5+v17
—	—	—	—	—	1980	—	—
—	—	—	—	—	1960	—	—
1855	1874	1888	v10b+v17a	1816	1880	1830	v10+v17
—	—	—	—	—	1865	—	—
1803	—	1820	v10a+v17a	—	—	—	—
1740	—	1755	v10a+v10b	—	—	—	—
1605	1605	1603	v8a	—	—	—	—
1496	1497	1495	v19a	1479	1481	1479	v19
1462	1460	1457,1463	δCH ₂ , δaCH ₃	—	—	—	—
1379	1381	1383	δsCH ₃	—	—	—	—
1175	—	—	v9a	—	—	—	—
1081	—	—	v18a	—	—	—	—
1030	—	—	v18b	1036	—	—	v18
729	736,726	735	v11	673	691	695	v11
—	—	—	—	—	679	—	—
694	696	697	v4	—	—	—	—

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3 Interacción de tolueno

Se llevaron a cabo experimentos similares utilizando tolueno como molécula sonda, y en general se observó un comportamiento paralelo con respecto al benceno. En este caso, la interacción del tolueno con los grupos OH's de la zeolita HZSM5 también da lugar a un enlace fuerte tolueno-hidrógeno, el cual es responsable de la formación de una banda intensa cerca de 3200 cm^{-1} (Figura 5.3b). Esto ocurre a expensas de un decremento de la intensidad de la banda localizada en 3617 cm^{-1} , que corresponde a los grupos OH's internos de la zeolita. El desplazamiento de esta banda ($\Delta\nu > 400\text{ cm}^{-1}$) durante la adsorción de tolueno, es mayor comparado con el desplazamiento observado para el benceno ($\Delta\nu > 350\text{ cm}^{-1}$), lo cual está de acuerdo con la mayor densidad electrónica del anillo del tolueno, debido al efecto electro-donador del grupo metilo.

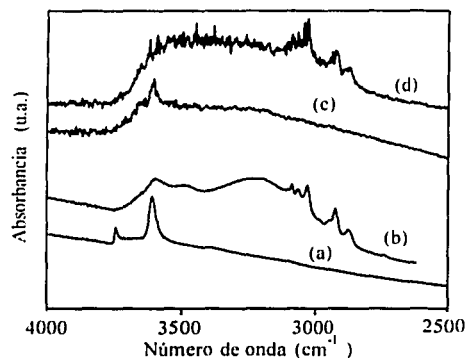


Figura 5.3 Espectros IR para la interacción de tolueno con diferentes muestras en la región $2500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. (a) HZSM5 activada a $600\text{ °C} \times 1\text{ h}$, (b) HZSM5 después de la adsorción de tolueno a T_{amb} , (c) Mo/HZSM5 activada a $600\text{ °C} \times 1\text{ h}$, (d) Mo/HZSM5 después de la adsorción de tolueno a T_{amb} .

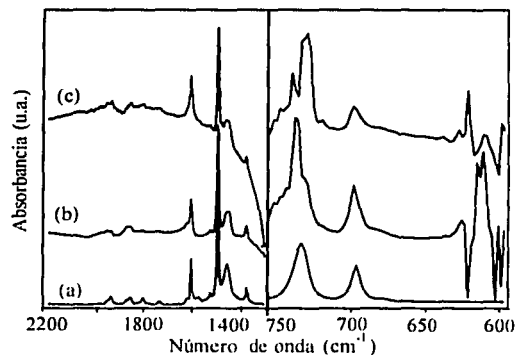


Figura 5.4 Espectros FT-IR de la interacción de tolueno con diferentes muestras en las regiones $600\text{-}760$ y $1300\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$. (a) tolueno líquido, (b) HZSM5 después de la adsorción de tolueno a T_{amb} , (c) Mo/HZSM5 después de la adsorción de tolueno a T_{amb} .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sobre Mo/HZSM5 esta interacción es menos clara (Figura 5.3d). En este caso las especies adsorbidas de tolueno muestran una perturbación mucho más fuerte (Figura 5.4), lo cual se deduce por la posición de las bandas de deformación fuera de plano reportadas en la Tabla 5.1, indicando una interacción importante de esta molécula con la superficie del catalizador. Por lo tanto se infiere que las especies de Mo restringen el transporte de las moléculas de hidrocarburo hacia el interior de los poros de la zeolita, limitando la interacción del tolueno con los grupos OH's internos. Al mismo tiempo, el catalizador proporciona sitios de Mo externos donde el tolueno se adsorbe fuertemente.

Experimentos adicionales realizados a temperatura más alta mostraron cierta reactividad del tolueno. Bajo estas condiciones la adsorción de tolueno sobre HZSM5 originó la formación de benceno en la fase gas, caracterizado por bandas localizadas en la región 3100-3000 cm^{-1} y por bandas típicas en 1035 y 672 cm^{-1} . Sobre Mo-HZSM5 a 315 °C se observó la formación de CO en la fase gas, y se piensa que esta especie se debe a la reducción de los sitios de Mo por la molécula de tolueno. Adicionalmente se observaron nuevas bandas en 673 y 748 cm^{-1} (Figura 5.5), la primera asociada al benceno, lo cual sugiere que sobre HZSM5 y Mo-HZSM5 probablemente se lleven a cabo reacciones de de-alkilación o de dismutación del tolueno. La banda en 748 cm^{-1} puede asignarse tentativamente a la presencia de orto-xileno (deformación fuera de plano). La formación de o-xileno y benceno puede explicarse suponiendo que sobre la superficie externa del catalizador Mo-HZSM5 se lleva a cabo la dismutación de dos moléculas de tolueno para dar como productos benceno y o-xileno.

Como se reporta en la literatura⁴, tanto el o-xileno como el m-xileno se pueden formar en el interior de la zeolita HZSM5, sin embargo debido a la menor difusividad de estas moléculas comparada con la del isómero para-xileno, la distribución de productos con este catalizador tiende a ser más rica en p-xileno, incluso puede llegar a exceder su composición de equilibrio. Debido a esta observación experimental, parece razonable suponer que en este caso las especies de Mo localizadas en la superficie externa de la zeolita participan preferentemente en la reacción. A mayor temperatura (315 °C) se logran distinguir bandas adicionales que no corresponden precisamente al tolueno adsorbido (Figura 5.5). Estas bandas son similares, pero de mayor intensidad, a las bandas localizadas en 1540 y 1525 cm^{-1} que corresponden al benceno, y pueden ser asignadas a especies precursoras de carbón. La formación de dichas especies es más evidente con tolueno que con benceno, y esto sugiere que el grupo metilo del tolueno puede intervenir en la formación de estas especies. Estudios recientes explican el mecanismo de formación de moléculas poli-aromáticas provenientes de la reacción del tolueno, las cuales han sido observadas en sistemas catalíticos similares a los del presente estudio⁵.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

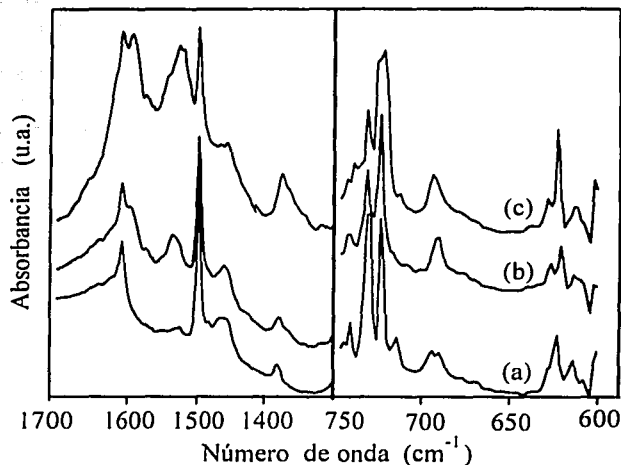


Figura 5.5 Espectros FT-IR de la interacción de tolueno con el catalizador Mo/HZSM5 en las regiones 600-750 y 1300-1700 cm^{-1} . (a) T_{amb} , (b) 250 °C, (c) 315 °C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.4 Interacción de n-heptano

El espectro de infrarrojo del n-heptano adsorbido presenta bandas en posiciones similares a las del compuesto puro, por lo que esto no proporciona evidencia clara de perturbaciones significativas.

En el espectro del n-heptano adsorbido a temperatura ambiente sobre el catalizador Mo/HZSM5, en la región de deformación de C-H (Figura 5.6b), se pueden detectar las deformaciones de los grupos metilo y metileno en 1468, 1460 (hombro), 1379 y 1342 cm^{-1} , muy cercanas a las del n-heptano líquido.

Una vez que se incrementa la temperatura, se aprecia una gran reactividad de esta molécula. La interacción con Mo/HZSM5 a 315 °C origina la producción de cantidades pequeñas de CO y CO₂ en la fase gas. Adicionalmente se observa una banda en 1745 cm^{-1} correspondiente a la vibración C=O de un aldehído. También se aprecian bandas en 948 cm^{-1} (etileno) y en 1035 y 673 cm^{-1} debidas al benceno.

Es muy probable que la molécula de n-heptano si pueda penetrar en las cavidades de la zeolita, a pesar de las restricciones estéricas originadas por el Mo en el catalizador Mo-HZSM5, esto debido al menor diámetro crítico del n-heptano comparado con el diámetro crítico de los aromáticos. Por otra

parte, en el espectro del n-heptano adsorbido existe una absorción fuerte centrada en 1600 cm^{-1} , la cual es más notable para el catalizador Mo-HZSM5 cuando la interacción se realiza a 250 °C (Figura 5.6c). Esta banda se asocia con la formación de carbón, por lo que se puede concluir que el n-heptano contribuye a la formación de carbón en mucho mayor grado que los aromáticos, lo cual se debe a la mayor reactividad de esta molécula.

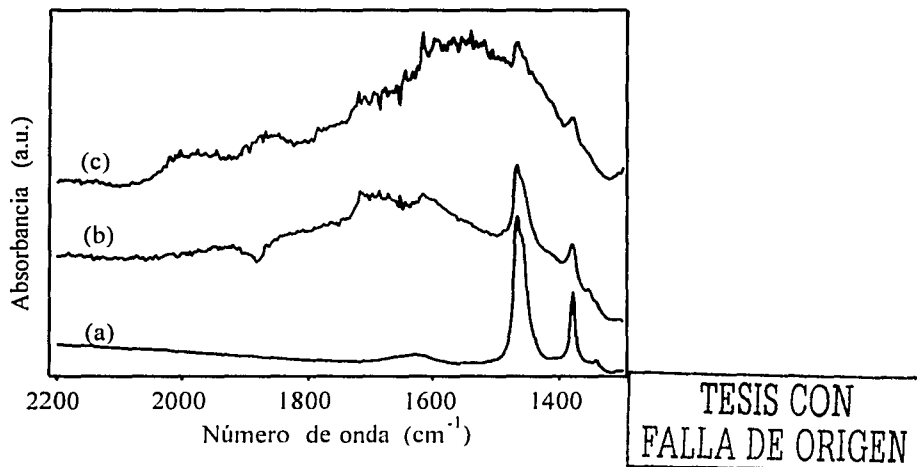


Figura 5.6 Espectros FT-IR del n-heptano adsorbido sobre el catalizador Mo/HZSM5 en la región de deformación C-H. (a) n-heptano líquido, (b) después de la adsorción de n-heptano a T_{amb} , (c) después de la adsorción de n-heptano a 250 °C .

En resumen, el estudio por FT-IR proporcionó una evidencia clara de la interacción de las moléculas modelo (n-heptano, benceno y tolueno) con los grupos OH's internos y los grupos menos ácidos Si-OH externos de la zeolita HZSM5. En el caso del n-heptano adsorbido, la interacción con el catalizador involucra principalmente enlaces C-C, por ser más básicos^{6,7}. Para los aromáticos, esta interacción es aún más fuerte e involucra enlaces entre el hidrógeno y la nube electrónica π del aromático.

El análisis detallado de los espectros IR obtenidos después de la adsorción de las moléculas de hidrocarburo, permiten concluir que las interacciones observadas son precursoras de la formación de

iones carbenio, lo cual está de acuerdo con los estudios por RMN⁸. Estos iones carbenio, de acuerdo con estudios teóricos recientes^{9,10} son estados de transición más que intermediarios de reacción, de tal forma que no son especies suficientemente estables para poder ser detectadas por técnicas espectroscópicas. Los iones alquil-carbenio deben formarse principalmente a partir de los iones carbonio intermediarios, los cuales se forman a partir de la interacción de los grupos OH's superficiales con los enlaces C-C de las parafinas.

5.5 Comparación entre los resultados de IR y los estudios de reacción

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La principal dificultad para comparar los experimentos catalíticos con los resultados de infrarrojo radica en las diferentes condiciones de presión, y por lo tanto en la atmósfera prevaleciente en ambos casos. Mientras que los experimentos catalíticos generalmente se realizan en una atmósfera de hidrógeno, en los experimentos de IR se trabaja en vacío, a condiciones parecidas a las de una atmósfera inerte. Como consecuencia, no es muy claro si los experimentos de IR se deben comparar con los experimentos catalíticos en presencia de hidrógeno o en presencia de un inerte como el N₂.

Por lo tanto se decidió realizar primero una comparación del comportamiento del catalizador monofuncional en ambas atmósferas. En la Tabla 5.2 se presenta la distribución de productos para ambos casos: i)- hidroconversión sobre el catalizador HZSM5(10)-Al₂O₃ en ausencia de hidrógeno, ii)- hidroconversión sobre el catalizador HZSM5(10)-Al₂O₃ en presencia de hidrógeno.

La conversión de n-heptano para los dos casos citados anteriormente fue de 19.1 % y 47.1 % respectivamente. Las conversiones de benceno fueron 25.8 % y 31.6 %, y para el tolueno de 16.4 % y 24.4 % respectivamente. Un análisis detallado de los resultados presentados en la Tabla 5.2, indica que el catalizador monofuncional es más activo, y también se puede apreciar que en presencia de hidrógeno la conversión de n-heptano es mayor. En este caso el hidrógeno sirve para mantener una concentración baja de olefinas, disminuyendo la probabilidad de que se lleven a cabo reacciones de polimerización, limitando la formación de carbón en la superficie del catalizador. La capacidad de la zeolita HZSM5 para hidrogenar olefinas ha sido demostrada previamente, durante la conversión de etileno¹¹.

En presencia de nitrógeno se observó una menor conversión de n-heptano (tomando como referencia el experimento en presencia de hidrógeno) mientras que la disminución de la conversión de aromáticos fue menor. Adicionalmente se observó que, a una conversión similar de n-heptano, la distribución de productos no se modificó significativamente en presencia o ausencia de hidrógeno, excepto por la formación de una mayor cantidad de productos pesados (Tabla 5.3). Estas observaciones sugieren que la principal función del hidrógeno es disminuir la formación de carbón en el

catalizador. Por lo tanto, la presencia de hidrógeno durante la reacción ayudará a mantener la superficie del catalizador libre de precursores carbón, y como consecuencia en condiciones similares a las del estudio por IR.

En la tercera columna de la Tabla 5.2 se presenta la distribución de productos obtenida con el catalizador Mo(6%)/HZSM5(10)-Al₂O₃ en presencia de hidrógeno. La adición de Mo al catalizador HZSM5(10)-Al₂O₃ provocó una disminución de la conversión de los reactivos y una modificación drástica en las rutas de reacción, la cual originó una distribución de productos diferente, con respecto a la obtenida con el catalizador monofuncional. En presencia de hidrógeno, tanto los productos de desintegración como los productos alquilados disminuyeron notablemente, con respecto al catalizador monofuncional, mientras que los isómeros del n-heptano aumentaron significativamente.

Para los tres casos mostrados en la Tabla 5.2, los principales productos ligeros fueron el n-butano, el propano y el isobutano, y cantidades pequeñas de olefinas y etano. Estos resultados indican que la desintegración del n-heptano ocurre principalmente a través de un esquema de reacción consecutivo, que incluye la isomerización del ion carbenio inicial sec-heptilo, lo cual producirá un ion carbenio 2-metil-4-hexilo o 3-metil-5-hexilo, seguido de una escisión-β tipo C. Esta ruta, que también ha sido propuesta en otros estudios relacionados^{12,13}, producirá n-butano y propano como productos finales.

Sobre el catalizador HZSM5(10)-Al₂O₃ en presencia de hidrógeno, los productos de reacción predominantes, más ligeros que el n-heptano, fueron el n-butano, n-pentano y n-hexano, en porcentajes mayores que sus respectivos isómeros. Adicionalmente se encontraron cantidades pequeñas de olefinas ligeras como los butenos y 2-metil-2-buteno. También se encontraron isómeros del n-heptano y en menor proporción heptenos. Entre los productos más pesados que los reactivos se encontraron alquil-bencenos y alquil-toluenos. También se lograron detectar cantidades pequeñas de alcanos más pesados que el heptano, especialmente parafinas lineales. La producción de estas parafinas pesadas puede explicarse por medio de reacciones de alquilación alifática entre fragmentos olefínicos y iones carbenio adsorbidos en la superficie catalítica, ambos producidos durante la desintegración del n-heptano. Como se mencionó anteriormente, en los experimentos realizados en presencia de nitrógeno la distribución de productos fue similar, por lo que se puede concluir que las rutas de reacción deben de ser las mismas en ambas atmósferas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.2. Distribución de productos para los experimentos de hidroconversión selectiva en presencia de N_2 o H_2 ^a.

Catalizador	HZSM5(10)-Al ₂ O ₃		Mo/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃
	<i>gas</i>	<i>N₂</i>	<i>H₂</i>
<i>Producto</i>	<i>%peso</i>	<i>%peso</i>	<i>%peso</i>
Ligeros ≤C ₄	6.69	21.56	11.23
Isopentano	0.62	1.46	trazas
n-pentano	1.39	2.21	0.03
2-Metil-2-buteno	0.13	0.12	trazas
2,3-Dimetilbutano	0.02	0.08	trazas
2-Metilpentano	0.36	0.74	0.02
3-Metilpentano	0.09	0.32	0.01
n-hexano	0.74	0.95	0.02
Metilciclopentano	0.04	0.12	0.12
2,4-Dimetilpentano	0.01	0.02	0.18
benceno	9.46	8.72	11.15
2-Metilhexano	0.25	0.39	1.82
2,3-Dimetilpentano	0.01	0.08	0.17
3-Metilhexano	0.18	0.39	1.73
3-Etilpentano	0.06	0.07	0.09
n-heptano	59.85	39.16	59.98
Metilciclohexano	0.39	0.42	0.23
Tolueno	10.71	9.67	12.49
3-Metilheptano	0.04	0.12	trazas
n-octano	0.08	0.11	trazas
Etilbenceno	0.11	0.41	trazas
m-xileno	0.10	0.26	trazas
p-xileno	0.09	0.18	trazas
o-xileno	0.03	0.10	trazas
isopropilbenceno	1.92	1.66	0.06
n-propilbenceno	0.69	1.36	0.05
m-Etiltolueno	0.15	0.49	trazas
p-Etiltolueno	0.14	0.29	trazas
1,3,5-trimetilbenceno	0.04	0.11	0.01
isobutilbenceno	0.07	0.19	trazas
n-decano	0.60	0.54	trazas
1,2,4-trimetilbenceno	0.23	0.38	0.01
1-Metil-4-isopropilbenceno	0.40	0.31	0.01
1-Metil-3-n-propilbenceno	0.42	0.74	0.02
1-Metil-4-n-propilbenceno	0.32	0.42	0.02
n-butilbenceno	0.38	0.48	trazas
1-Metil-2-n-propilbenceno	0.02	0.11	trazas
Dimetil-Etil-bencenos	0.15	0.34	0.01
tetrametilbencenos	0.26	0.33	trazas
No identificados	2.63	4.52	0.50
Rendimiento Líquido, %	96.2	83.0	89.1

^aCarga (% peso): n-heptano: 74.0%, benceno: 12.7 %, tolueno: 12.8 %.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Con el catalizador Mo/HZSM5, se presentó una modificación significativa en la selectividad hacia los diferentes grupos de productos (ver Tabla 5.3). Se observó un incremento de la selectividad hacia isómeros del n-heptano y una disminución de la selectividad hacia aromáticos alquilados. Adicionalmente la selectividad hacia productos ligeros se incrementó significativamente, lo cual sugiere que las especies de Mo promueven la desintegración del n-heptano. La disminución drástica de los aromáticos alquilados, después de la incorporación de Mo al catalizador, se debe entonces a que los sitios ácidos de Brønsted que se localizan en el interior de las cavidades de la zeolita, no son accesibles a los reactivos o bien que existe un bloqueo parcial en la entrada de los poros de la zeolita, lo cual limita el acceso de moléculas voluminosas como los aromáticos de la carga. El incremento de la producción de isómeros del n-heptano se debe entonces a la generación de sitios de Mo ácidos (ver el capítulo 3), los cuales son capaces de catalizar este tipo de reacciones¹⁴. Una evidencia adicional de que la incorporación de Mo causa un decrecimiento en la formación de aromáticos alquilados la tenemos en el estudio referente al efecto de la carga de metal (capítulo 3), en donde se observó una disminución drástica del grupo de productos C₈+ al incrementar el contenido de Mo en el catalizador.

Un análisis detallado de los resultados anteriores sugiere que con el catalizador Mo(6%)/HZSM5(10)-Al₂O₃, existe una disminución de la disponibilidad de los sitios ácidos de Brønsted fuertes, responsables de las reacciones de desintegración y de alquilación. El incremento de la selectividad hacia isómeros del n-heptano puede ser originado por reacciones de isomerización llevadas a cabo sobre especies de Mo o sobre los grupos silanol externos de la zeolita. La capacidad de las especies de Mo para llevar a cabo reacciones de isomerización ha sido demostrada previamente^{15,16}. En cualquier caso, la disminución de la actividad de desintegración y de alquilación debe ser el resultado de la eliminación de los sitios ácidos de Brønsted o de su indisponibilidad. Los sitios activos para estas reacciones, son los grupos OH internos (capítulo 4), los cuales presentan una acidez fuerte. Estos sitios, como se puede apreciar en la Figura 5.3, se encuentran todavía presentes en el catalizador Mo(6%)/HZSM5(10)-Al₂O₃, sin embargo su interacción con las moléculas de la carga, especialmente con los aromáticos, se ve restringida notablemente². Este resultado se debe a que las especies de Mo se depositan en la superficie externa de la zeolita, limitando el paso de los reactivos hacia sus cavidades. Los resultados de IR (Figura 5.3) muestran que los grupos silanol externos prácticamente desaparecen después de impregnar el Mo, lo cual indica que una fracción de las especies de Mo se deposita en la superficie externa de la zeolita.

En resumen se puede concluir que la incorporación de Mo al catalizador HZSM5(10)-Al₂O₃ restringe el acceso de los hidrocarburos (aromáticos principalmente) y/o limita su transporte a los sitios ácidos internos de la zeolita HZSM5. Al mismo tiempo las especies de Mo, que se localizan en la superficie externa de la zeolita, introducen sitios metálicos capaces de llevar a cabo reacciones de isomerización.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El resultado global es una disminución de la actividad de desintegración del n-heptano y de la alquilación de los aromáticos de la carga, y un incremento de la producción de isómeros del n-heptano.

Tabla 5.3 Selectividad por grupos a una conversión similar de n-heptano en presencia de N₂ o H₂

Atmósfera	HZSM5(10)-Al ₂ O ₃		Mo/HZSM5(10)-Al ₂ O ₃
	N ₂	H ₂	Atmósfera
C ₄ -	33.51	40.23	68.63
C ₅	10.71	10.52	0.34
C ₆	6.33	6.98	1.01
C ₇	4.56	5.87	25.81
C ₈	2.39	2.77	0.07
C ₉	16.04	16.62	0.85
C ₁₀	13.36	13.65	0.41
C ₁₀ +	13.12	3.35	2.89
X _{n-C7} , %	19.11	19.43	18.94
X _{bz} , %	24.29	18.50	10.82
X _{tol} , %	16.32	11.01	2.35

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias

- (1) Lercher, J. A.; Gründling, C.; Eder-Mirth, G. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*, **1996**, 27, 353-376.
- (2) Gutierrez, A., González, H., Ramírez, J., Busca, G., Hydroconversion of hydrocarbons over HZSM5 and Mo-HZSM5 catalysts: A FT-IR and flow reactor Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 16, 3423-3720.
- (3) Trombetta, M.; Armaroli, T.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Ramírez, J.; Busca, G. An FT-IR study of the internal and external surfaces of HZSM5 zeolite. *Appl Catal. A: General*, **2000**, 192, 125.
- (4) Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Dwyer, F. G. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. 2nd. Ed., Marcel Dekker, Inc., **1996**.
- (5) Guisnet, M.; Magnoux, P. Composition of the carbonaceous compounds responsible for zeolite deactivation modes of formation. En *Zeolite microporous solids: Synthesis, structure and reactivity*, (Derouane E.G. et al. editors) NATO ASI series C, vol. 352, **1992**.
- (6) Olah, G. A., Carbocations and electrophilic reactions, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 173.
- (7) Sommer, J., Jost, R., and Hachoumy, M. Activation of small alkanes on strong 319 solid acids: mechanistic approaches. *Catal Today*, **1997**, 38, 309.
- (8) Haw, J. F.; Xu, T. NMR Studies of solid Acidity. *Adv. in Catal.*, **1998**, 42, 115.

- (9) Kazansky, V. B.; Frash, M. V.; van Santen, R. A. Quantum Chemical study of the nonclassical carbonium ion-like transition states in isobutane cracking on zeolites, in "11th Congr. On Catal., 40th Anniversary", (Hightower J.W. et al. Eds.), p. 1233. Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- (10) Bates, S. P.; Van Santen, R. A. The molecular basis of zeolite catalysis: A review of theoretical simulations. *Adv. In Catal.*, **1998**, 42, 1.
- (11) Kanai, J.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. On the nature of the active sites for ethylene hydrogenation in metal-free zeolites. *J. Catal.*, **1992**, 133, 527.
- (12) Martens, J. A.; Parton, R.; Uytterhoeven, Jacobs, P. A.; Froment, G. F. A comparison of platinum/ZSM-22, platinum/ZSM-5 and platinum/USY zeolite catalysts. *Appl. Catal.* **1991**, 76, 95.
- (13) Lugstein, A.; Jentys, A.; Vinek, H. Hydroconversion of n-heptane over Co/Ni containing HZSM5. *Appl. Catal. A: General*, **1997**, 152, 93.
- (14) Keller, V.; Barath, F.; Maire, G. Catalytic activity of reduced $\text{MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ for hexanes reforming. II. Catalytic activity and mechanistic approach using ^{13}C tracer studies and probe molecules. *J. Catal.*, **2000**, 189, 269.
- (15) Maire, G. L. C.; Garin, F. G. in "Catalysis Science and Technology" (J.R Anderson and M. Boudart Eds), Vol. 6, p. 161, Springer Verlag, Berlin, **1984**.
- (16) Lo Jacono, M.; Hall, W. K. Cyclopropane Reactions over Reduced Molybdena-Alumina, *J. of Colloid and Interface Science*, **1977**, 58(1).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 6

Discusión general de resultados

6.1 Esquema de reacción para el proceso de hidroconversión en presencia de efectos de selectividad de forma de la zeolita HZSM5.....	177
6.2 Efecto del balance ácido/metal del catalizador sobre la actividad, selectividad y rutas de reacción más importantes del proceso.....	182
6.3 Relación entre las propiedades fisicoquímicas del catalizador y su comportamiento catalítico.....	188
Referencias.....	195

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

El proceso de hidroconversión selectiva, que es de gran importancia industrial, se propuso como una alternativa para incrementar el número de octano de mezclas modelo de gasolina catalítica hidrotratada. En la actualidad, muy pocos trabajos se han dedicado al análisis de los procesos de hidroconversión utilizando mezclas complejas de hidrocarburos, las cuales generalmente son más representativas de los procesos reales. Así pues, el estudio del comportamiento catalítico de las mezclas modelo de parafinas-cicloparafinas-aromáticos es uno de los aspectos novedosos de esta tesis.

La finalidad de esta tesis es aportar información que permita comprender mejor el comportamiento catalítico del proceso de hidroconversión selectiva de mezclas modelo de gasolina sobre catalizadores Metal/HZSM5-Al₂O₃.

Debido a la complejidad involucrada en el proceso, en este estudio se adoptó una estrategia secuencial de análisis:

1. Primero se estudió el proceso desde el punto de vista de su comportamiento catalítico. Utilizando el sistema catalítico puramente ácido (catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃) se identificaron las rutas de reacción más importantes en la hidroconversión de las mezclas de parafinas, cicloparafinas y aromáticos. Al mismo tiempo se identificaron algunas características importantes del catalizador, relacionadas con los efectos de selectividad de forma de la zeolita HZSM5.
2. Posteriormente se analizó el efecto del balance ácido/metal de los catalizadores Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃ sobre la actividad y selectividad del proceso. Esto permitió comprender mejor los cambios que sufren las rutas de reacción con respecto al balance ácido/metal de los catalizadores.
3. Finalmente se realizó un estudio de caracterización para los catalizadores con molibdeno, el cual permitió asociar los resultados de reacción con las modificaciones más importantes de sus propiedades fisicoquímicas.

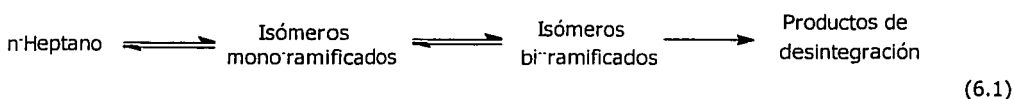
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.1 Esquema de reacción para el proceso de hidroconversión en presencia de efectos de selectividad de forma de la zeolita HZSM5.

El estudio de la hidroconversión de parafinas (*n*-heptano), cicloparafinas (MCHA) y aromáticos (Bz y Tol) sobre catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃, permitió proponer un esquema de reacción-difusión simplificado para el proceso.

Hidroconversión de n-heptano

La mayor reactividad en el sistema estuvo asociada con la molécula lineal de *n*-heptano. Esta parafina posee una reactividad intrínseca alta¹ y presenta resistencias difusionales menos drásticas dentro de los poros de la zeolita HZSM5, comparada con el Metilciclohexano o con el Tolueno^{2,3}. De acuerdo con los resultados experimentales de hidroconversión utilizando *n*-heptano como carga, y de los estudios previos de reacción con esta molécula⁴⁻⁶, el *n*-heptano se transforma por medio de un esquema consecutivo:



Cuando se analizó la distribución de productos para la hidroconversión de *n*-heptano a diferentes niveles de conversión, se pudo corroborar la presencia de isómeros tanto mono-ramificados como bi-ramificados, así como de productos ligeros C₃ y C₄. Estos resultados sugieren que sobre los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃ también ocurre la transformación consecutiva de esta molécula. Sin embargo, la alta proporción de isómeros mono-ramificados (2-Metilhexano y 3-Metilhexano) con respecto a los bi-ramificados, incluso en menor porcentaje que sus valores de equilibrio, es una evidencia de que la zeolita HZSM5 impone restricciones estéricas y difusionales que limitan la producción de los isómeros bi-ramificados. Este resultado coincide con los estudios de Jacobs et al.⁷ y de Weitkamp et al.⁸, quienes encontraron que durante la hidroisomerización e hidrodeseintegración de parafinas sobre Pt/HZSM5, la formación de isómeros bi-ramificados se encuentra restringida.

El análisis detallado de la distribución de productos también indicó que la relación de 2-Metilhexano/3-Metilhexano (2-MC₆/3-MC₆) fue mayor de uno (≈ 2) a conversiones bajas de *n*-heptano (< 1%)⁹. Raybaud et al.¹⁰, encontraron que a conversiones bajas de *n*-heptano, la relación 2-MC₆/3-MC₆ tiende a incrementarse a medida que la estructura porosa del catalizador se vuelve más

⁹ En zeolitas de poros grandes como la HY o la H β , esta relación es cercana a uno (próximo a su valor de equilibrio) y no se modifica significativamente con la conversión.

restringida. Este resultado se explica por los efectos combinados de resistencias internas y de restricciones estéricas impuestas por las zeolitas de poros medianos como la HZSM5¹⁰. En este mismo estudio se encontró, por medio de estudios de dinámica molecular, que el isómero 2-Metilhexano presenta una menor resistencia al transporte dentro de los poros de zeolitas como la ZSM-22 o ZSM-23. Este resultado explica la distribución de isoheptanos usualmente encontrada en zeolitas de poros medianos, ya que, de acuerdo con las posibilidades de isomerización del n-heptano, la producción de los isómeros con ramificaciones ubicadas hacia el centro de la molécula se encuentra favorecida⁴⁻⁶.

Otro parámetro que se ha utilizado para analizar la importancia de las restricciones estéricas y difusionales es R , el cual relaciona la producción de los isómeros del n-heptano más voluminosos con los menos voluminosos⁹.

$$R = \frac{(2,3 - \text{DMC}_5 + 2,4 - \text{DMC}_5)}{(2,2 - \text{DMC}_5 + 3,3 - \text{DMC}_5 + 2,2,3 - \text{TMC}_4)} \quad (6.2)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

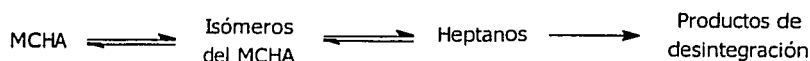
Para estructuras de poros grandes, como las zeolitas HY o H β , esta relación es aproximadamente igual a 0.8, lo cual corresponde a su valor de equilibrio⁹. Al igual que los isómeros mono-ramificados, los isómeros bi-ramificados se producen por medio de intermediarios del tipo ciclopropano protonado y posteriormente, por desplazamientos del grupo metilo, alcanzan su composición de equilibrio. De acuerdo con los resultados experimentales de esta tesis, R tomó valores muy altos a conversiones bajas de n-heptano, lo cual es el resultado de la baja producción de los isómeros 2,2-DMC₅ y 3,3-DMC₅ y 2,2,3-TMC₄ en los poros de la zeolita HZSM5. Existen diferentes propuestas que explican la formación de los isómeros bi-ramificados en las zeolitas de poros medianos. Por ejemplo, las teorías llamadas "Pore mouth" y "Key-lock" postulan que la segunda ramificación ocurre en la superficie externa del sólido, una vez que la molécula bi-ramificada ha sido adsorbida entre dos poros adyacentes.¹¹

Una vez formados los isómeros del n-heptano, se pueden llevar a cabo reacciones consecutivas de desintegración, cuyos productos dependerán del tipo de escisión intramolecular que se favorezca.¹² Los resultados experimentales mostraron que los principales productos de desintegración fueron el propano, el isobutano y el n-butano. A conversiones bajas de n-heptano la relación iC_4/nC_4 fue mayor de uno (≈ 2), indicando que la desintegración de los isómeros bi-ramificados por medio del mecanismo de escisión β tipo B, es importante sobre los catalizadores monofuncionales. A conversiones altas de n-heptano la relación iC_4/nC_4 fue cercana a la unidad, indicando que tanto el mecanismo de escisión β tipo C de los isómeros mono-ramificados como la escisión β tipo B de los isómeros bi-ramificados son importantes durante la transformación del n-heptano⁴.

Estos resultados apoyan la interpretación previa que explica la transformación consecutiva del n-heptano sobre catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃. Además, se debe resaltar que los efectos de selectividad de forma de la zeolita HZSM5 también son de importancia en el proceso de hidroconversión selectiva.

Hidroconversión de Metilciclohexano

De acuerdo con la información bibliográfica previa¹³⁻¹⁵ y de los resultados obtenidos en el estudio de hidroconversión, el Metilciclohexano se transforma consecutivamente por una serie de reacciones del siguiente tipo:



(6.3)

Los resultados de los experimentos de hidroconversión con esta molécula mostraron que la formación de heptanos^a fue baja sobre los catalizadores monofuncionales. Este resultado indica que la desorción de los iones carbenio sec-heptilo, formados después de la apertura del anillo, es una etapa lenta. Una vez formados, estos iones carbenio llevan a cabo rápidamente reacciones consecutivas de desintegración, para producir principalmente hidrocarburos C₃ y C₄. La menor reactividad del MCHA en comparación con el n-heptano, se debe tanto a su menor reactividad intrínseca, como a los posibles problemas difusionales que presenta esta molécula en las cavidades de la zeolita¹⁶. En general, la difusividad efectiva de esta molécula es menor comparada con la difusividad efectiva del n-heptano². Además, la baja producción de 1,1-Dimetilciclopentano y 1,2-Dimetilciclopentano se considera como un resultado de las restricciones estéricas en los poros de la zeolita ZSM5¹⁴. Ambos factores son una indicación de que los efectos de selectividad de forma también son importantes durante la hidroconversión del metilciclohexano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

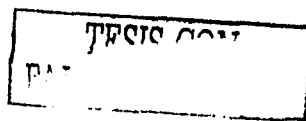
^a La formación de heptanos se produce por medio de la apertura del anillo del nafténico (reacción conocida como "ring opening") dando como resultado un ion carbenio C₇+ el cual por transferencia de hidruro producirá algún isómero C₇.

Hidroconversión de Tolueno y Benceno

La presencia de aromáticos en las mezclas modelo, modificó el esquema tradicional de conversión de parafinas al incorporar la ruta de alquilación aromática. Ambos aromáticos (Benceno y Tolueno) presentaron una baja reactividad cuando se hicieron reaccionar de forma individual sobre los catalizadores monofuncionales. Además, la reacción de dismutación de tolueno fue poco favorecida a las condiciones de operación del estudio y como consecuencia, la producción de Benceno y xilenos por esta ruta fue en general baja. En contraste, cuando los aromáticos se transformaron en una mezcla binaria o ternaria conjuntamente con el n-heptano, su reactividad se incrementó notablemente, debido principalmente a reacciones de alquilación aromática. La incorporación de un grupo alquilo C_3^m al anillo aromático del Benceno o Tolueno fue la ruta de alquilación favorecida con ambos aromáticos. Otros alquil-aromáticos importantes fueron los isómeros xilenos y etiltoluenos los cuales se produjeron principalmente a conversiones altas. Su distribución normalizada mostró una mayor proporción de los isómeros para- con respecto a sus valores de equilibrio, lo cual es una clara indicación de la influencia de los efectos de *selectividad de forma hacia productos*, favoreciendo la producción de los hidrocarburos con una mayor difusividad efectiva¹⁷. La ausencia de aromáticos poli-alquilados también puede ser el resultado de las restricciones estéricas que imponen los poros de la zeolita HZSM5. Algunos productos pesados $C_{10}+$ podrían ser precursores de carbón en el catalizador, sin embargo su baja producción es el resultado de la alta resistencia de la zeolita HZSM5 a la formación de carbón¹⁸.

Esquema de reacción-difusión para la hidroconversión de las mezclas modelo de gasolina

Haciendo uso de la información anterior, se propuso un esquema de reacción por grupos (Figura 6.1) donde se incorporaron las principales características de reacción resaltadas previamente. Por ejemplo, para la mezcla modelo constituida por n-C₇-MCHA-Tol, el n-heptano y el MCHA se transformaron por medio de reacciones consecutivas, produciendo primeramente isómeros con una y dos ramificaciones. Posteriormente dichos isómeros se transformaron por medio de reacciones de desintegración tanto monomolecular (mediante escisión β) como bimolecular (mediante dimerización-desintegración) para producir hidrocarburos C₃, C₄, C₅ y C₆. Las olefinas resultantes de la etapa de desintegración (principalmente C₃^m) posteriormente reaccionaron con el tolueno de la fase gas para producir los aromáticos alquilados de alto número de octano. En este esquema también se hacen evidentes, de forma cualitativa, los procesos de transporte en el interior de los poros de los cristales de la zeolita.



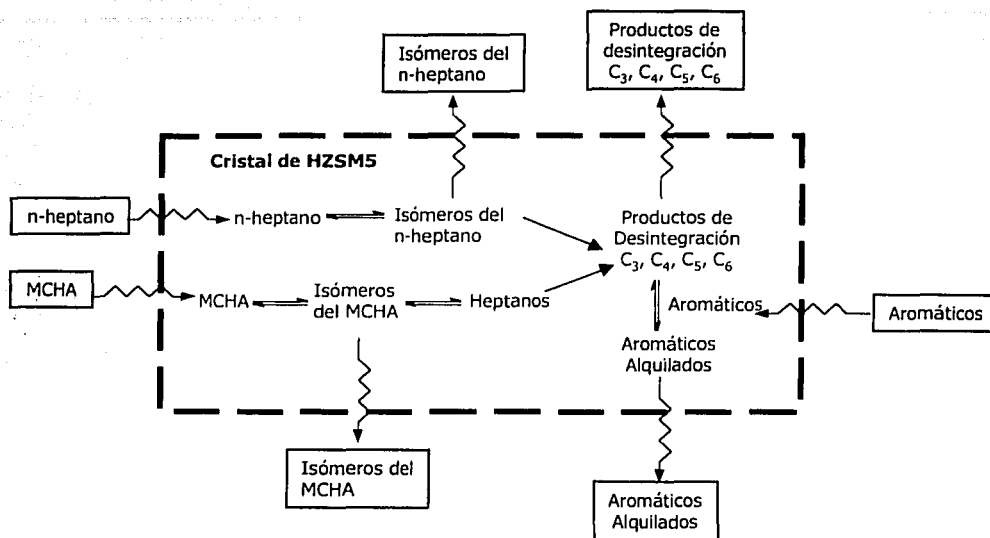


Figura 6.1 Esquema simplificado de reacción-difusión del proceso de hidroconversión selectiva sobre catalizadores ácidos HZSM5(x)-Al₂O₃.

De acuerdo con los cálculos presentados en el apéndice C, el transporte de aromáticos y de moléculas voluminosas como las parafinas bi-ramificadas, se encuentra limitado en los poros de la zeolita HZSM5. Como se muestra en la Figura 6.2, las parafinas bi-ramificadas se difunden 10⁴ veces más lento que las parafinas lineales y generalmente la longitud de estas moléculas o su naturaleza (parafinas u olefinas) tiene un efecto menor¹⁹. En esta figura también se presentan los datos para algunos hidrocarburos aromáticos representativos²⁰. Se puede apreciar que la difusividad efectiva disminuye drásticamente a medida que el diámetro molecular del adsorbato se aproxima a las dimensiones de los poros de la zeolita HZSM5. Las restricciones estéricas impuestas por la zeolita HZSM5 también son de importancia en el proceso. La baja producción de parafinas bi-ramificadas debe ser el resultado de factores estéricos o de una mayor reactividad de estos isómeros hacia reacciones de desintegración, o de ambos factores. Adicionalmente, la gran estabilidad mostrada por estos catalizadores, indica que los efectos estéricos limitan la formación de moléculas precursoras de carbón en los catalizadores, lo cual coincide con estudios previos sobre catalizadores similares¹⁸.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

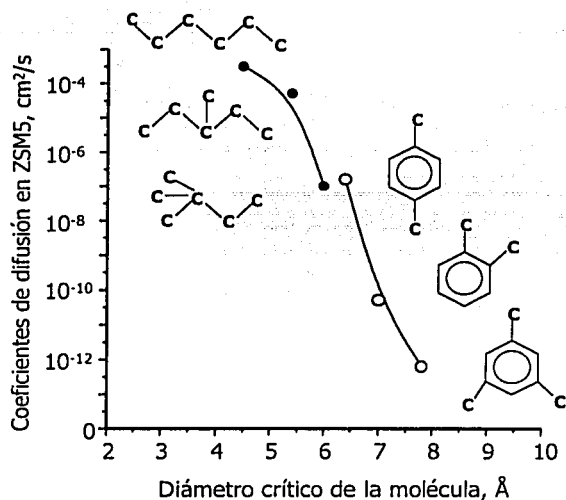


Figura 6.2 Coeficientes de difusión para algunos hidrocarburos representativos en la zeolita ZSM5.²¹ Alifáticos (a 500 °C) y aromáticos (a 315 °C).

6.2 Efecto del balance ácido/metal del catalizador sobre la actividad, selectividad y rutas de reacción más importantes del proceso.

El proceso de hidroconversión selectiva requiere del diseño de catalizadores con un balance ácido/metal apropiado para favorecer la producción de hidrocarburos de RON alto y que al mismo tiempo limite la formación de productos ligeros. Esto implica que la búsqueda de un *catalizador bifuncional ideal*^a (término acuñado al proceso de isomerización de parafinas⁴) puede no ser aplicable en el proceso de hidroconversión selectiva, por las siguientes razones:

i).- El esquema de reacción en el proceso de hidroconversión selectiva es complejo e involucra, además de la ruta de isomerización de parafinas, las rutas de desintegración, (alquilación alifática-desintegración) y la alquilación aromática, las cuales se modifican de diferente forma con el balance ácido/metal del catalizador.

ii).- La probable presencia de contaminantes de azufre en la carga real de gasolina catalítica hidrotratada, afectará la capacidad hidrogenante del metal, incrementando de esta forma el balance ácido/metal del catalizador y limitando su capacidad de isomerización.

Por lo tanto el análisis sistemático del efecto del balance ácido/metal del catalizador sobre la actividad, selectividad y las rutas de reacción, resultó de gran valía para comprender mejor el funcionamiento de los catalizadores bifuncionales en la hidroconversión selectiva de las mezclas modelo de gasolina.

Comportamiento típico de diferentes formulaciones de catalizador

A partir de las características de actividad y selectividad mostradas en la hidroconversión de las mezclas modelo de parafinas, cicloparafinas y aromáticos, se puede inferir que la capacidad hidrogenante de los catalizadores Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃ pre-reducidos se incrementa en el orden Ni < Mo < Pt. Los catalizadores pre-sulfurados a su vez fueron menos hidrogenantes comparados con los catalizadores pre-reducidos y el aumento del contenido de metal incrementó la capacidad hidrogenante de los catalizadores.

En la Figura 6.3 se presenta de forma gráfica el comportamiento de los sistemas catalíticos Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃ en términos de la magnitud relativa entre sus funciones ácida y metálica.

Función ácida baja/función metálica baja.

El caso (I) corresponde a un catalizador con sus funciones tanto ácida como metálica, débiles. El caso extremo fue la alúmina, y un comportamiento semejante lo presentaron los catalizadores Metal/Al₂O₃ pre-sulfurados. Con estos catalizadores la actividad de hidroconversión fue muy baja, es por ello que en la Figura 6.3 los productos corresponden con los reactivos de la carga sintética utilizada (n-heptano-benceno-tolueno). De los estudios previos se sabe que las parafinas requieren de sitios ácidos fuertes para poder dar inicio a su transformación catalítica, en tanto que la transformación de sus olefinas correspondientes generalmente requieren de una acidez más débil²². En ausencia de zeolita en el catalizador, las reacciones de hidroconversión se vieron muy limitadas. La matriz de alúmina presentó una reactividad baja para estas reacciones a las condiciones del estudio, y aún a mayor temperatura (400 °C) la conversión de reactivos continuó siendo baja (< 5%) indicando que para llevar a cabo las reacciones de hidroconversión, es indispensable la presencia de zeolita en el catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

^a El termino catalizador ideal bifuncional aplica cuando la isomerización y desintegración de n-parafinas ocurre de forma secuencial.

Función ácida alta/función metálica baja

El segundo caso (*II*) corresponde a un catalizador con una función hidrogenante débil y una función ácida fuerte. Los catalizadores bifuncionales pre-sulfurados con Ni se ubicaron en esta categoría. La capacidad hidrogenante del Ni se caracterizó por ser relativamente baja, lo cual fue más evidente cuando se utilizó su forma pre-sulfurada, por ello su comportamiento catalítico fue similar al que presentó el catalizador monofuncional. Con este tipo de catalizadores las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación estuvieron limitadas, permitiendo a los iones carbenio permanecer adsorbidos un tiempo suficientemente largo para poder llevar a cabo reacciones de alquilación, tanto alifática como aromática. La alta producción de isómeros C₅ y C₆ se puede explicar por reacciones de dimerización/desintegración del n-heptano²³ ya que las relaciones C₁/C₆ y C₂/C₅ fueron muy bajas. Con estos catalizadores la ganancia de RON se produjo predominantemente a través de la generación de aromáticos alquilados C₈+ y en segundo término de n-parafinas, isoparafinas, y cicloparafinas de los grupos C₅-C₇. Los resultados anteriores coinciden con diversos estudios reportados en la literatura, en donde se empleó níquel como función hidrogenante del catalizador^{24,25}. De hecho Chen y Haag²⁶ mencionan que la distribución de productos para la hidrodeshidrogenación de n-decano sobre un catalizador de sulfuro de níquel soportado en sílice-alúmina, fue similar a la que se obtuvo utilizando el catalizador monofuncional de sílice-alúmina. Esto permitió concluir que la función metálica (Ni₃S₃) no participa activamente en las rutas principales de reacción, y que la principal función del metal consiste en saturar los productos finales y prevenir la formación de carbón en el catalizador.

Los catalizadores pre-sulfurados con bajo contenido de molibdeno (< 3%) presentaron un aumento de actividad catalítica, con respecto a los catalizadores con níquel, sin embargo la distribución de productos de ambos sistemas fue similar. Estos resultados indican que la fase sulfurada de Mo provee al catalizador de una función hidrogenante más fuerte que la del Ni, lo cual facilita las etapas de iniciación y terminación del proceso de hidroconversión, dando como resultado catalizadores más activos.

Función ácida baja/función metálica alta

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En presencia de una función metálica fuerte y de una función ácida débil (caso *III*) las reacciones de desintegración del n-heptano y de hidrogenación de los aromáticos fueron las reacciones dominantes. Los casos más representativos de este comportamiento correspondieron a los catalizadores Ni(3.5)/Al₂O₃ y Pt(0.3)/Al₂O₃ pre-reducidos, con los cuales se obtuvieron como productos principales ciclohexano y metilciclohexano, producto de las reacciones de hidrogenación del benceno y tolueno, respectivamente. Una característica importante de estos catalizadores, es que originan la

disminución del RON de la mezcla modelo utilizada, debido a las reacciones de hidrogenación de los aromáticos de la carga.

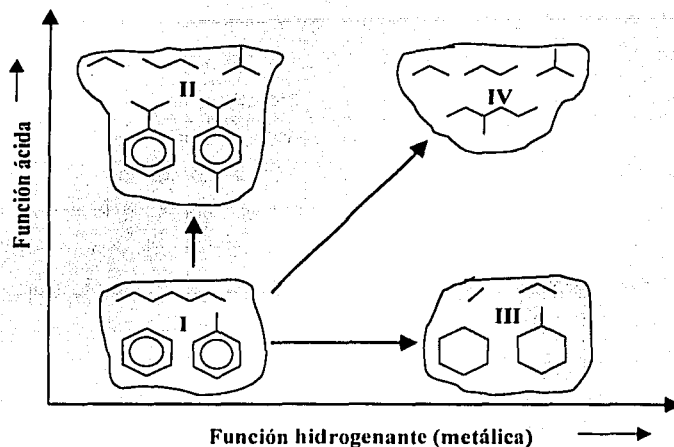


Figura 6.3 Comportamiento de catalizadores Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃ en términos de su balance ácido/metal.

Función ácida alta/función metálica alta

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

El último caso, ubicado en el extremo superior derecho de la Figura 6.3 (*caso IV*), corresponde a un catalizador con ambas funciones, metálica y ácida, fuertes. Estas características las presentó particularmente el catalizador Pt/HZSM5(x)-Al₂O₃ pre-reducido. Los catalizadores pre-reducidos con Pt mostraron propiedades de actividad y selectividad típicas de la conversión bifuncional de parafinas, caracterizadas por un incremento tanto de la actividad catalítica como de la selectividad hacia isoparafinas^{4,9,12}. Ambas características son el resultado de la cooperación entre las funciones ácida y metálica del catalizador.^{27,28} En este caso la función hidrogenante aportó una ruta alterna de iniciación y terminación vía hidrogenación–deshidrogenación, dejando como etapa controlante del mecanismo al arreglo de los iones carbenio sec-heptilo sobre los sitios ácidos²⁹. La alta capacidad hidrogenante aportada por el Pt promovió la desorción de los iones carbenio iso-heptilo, incrementándose por lo tanto la producción de isoheptanos. Al mismo tiempo, las reacciones bimoleculares de alquilación tanto alifática como aromática se vieron desfavorecidas, al decrecer el tiempo de residencia de los iones

carbenio en la superficie del catalizador. Por lo tanto, se puede inferir que la presencia de una función metálica fuerte en el catalizador, disminuye el tiempo de residencia de los iones carbenio en la superficie del catalizador, limitando las reacciones de alquilación tanto aromática como alifática y favoreciendo las reacciones de isomerización de parafinas.

De acuerdo con el mecanismo bifuncional clásico de conversión de parafinas, una de las principales funciones del metal es la de producir hidrocarburos insaturados como intermediarios de reacción^{27,28}. Sin embargo, en la literatura también se han propuesto alternativas a este mecanismo, en las cuales el metal es capaz de activar el hidrógeno y cuyos productos de disociación heterolítica sirven para hidrogenar a los intermediarios de desintegración o isomerización.^{30,31} Zhang et al.³⁰ encontraron una actividad comparable y una selectividad mayor para la conversión de n-alcanos sobre mezclas mecánicas de Pt/SiO₂-HZSM5, en comparación con catalizadores de Pt soportado en HZSM5. Estos autores proponen que los protones generados por la disociación heterolítica del H₂ sobre los sitios de Pt, actúan como ácidos y son capaces de tomar un ion hidruro de una molécula de hidrocarburo para formar un ion carbenio. Con estos resultados también se demostró que aún con mezclas no homogéneas de Pt/SiO₂ con HZSM5, se presentan efectos sinérgicos típicos de catalizadores bifuncionales. Adicionalmente, se propuso que las especies disociadas de H₂ favorecen la desorción de los alquenos de los sitios ácidos. Esta propuesta alterna deja abierta la posibilidad de que tanto los intermediarios insaturados como las especies de hidrógeno disociado participen en la hidroconversión bifuncional de los hidrocarburos.

Modificación del esquema de reacción-difusión para catalizadores bifuncionales

Para catalizadores con un balance ácido/metal bajo, como el Pt/HZSM5-Al₂O₃ pre-reducido, el esquema de hidroconversión presentado previamente, se modificó de la forma mostrada en la Figura 6.4. De acuerdo con el mecanismo bifuncional clásico de conversión de hidrocarburos^{27,28} las etapas de iniciación y terminación se llevan a cabo sobre los sitios metálicos del catalizador, mientras que las reacciones de isomerización, desintegración y alquilación aromática se desarrollan sobre los sitios ácidos, una vez que los intermediarios olefínicos y los reactivos aromáticos se han transportado y han alcanzado los sitios ácidos de la zeolita. En este sistema, debido a la alta capacidad de hidrogenación-deshidrogenación del Pt pre-reducido, las etapas de iniciación y terminación se llevan a cabo rápidamente, mientras que el arreglo de los iones carbenio en los sitios ácidos usualmente son las etapas controlantes. Debido a la rápida desorción de los iones carbenio, las reacciones bimoleculares de alquilación aromática y de dimerización-desintegración se encuentran limitadas sobre este catalizador, mientras que la ruta de isomerización se encuentra notablemente favorecida. Estos

resultados coinciden con otros estudios relacionados para la isomerización de n-heptano sobre diferentes catalizadores bifuncionales: Pt/HY⁴, Pt/H β ²⁶, y Pt/HZSM5.³²

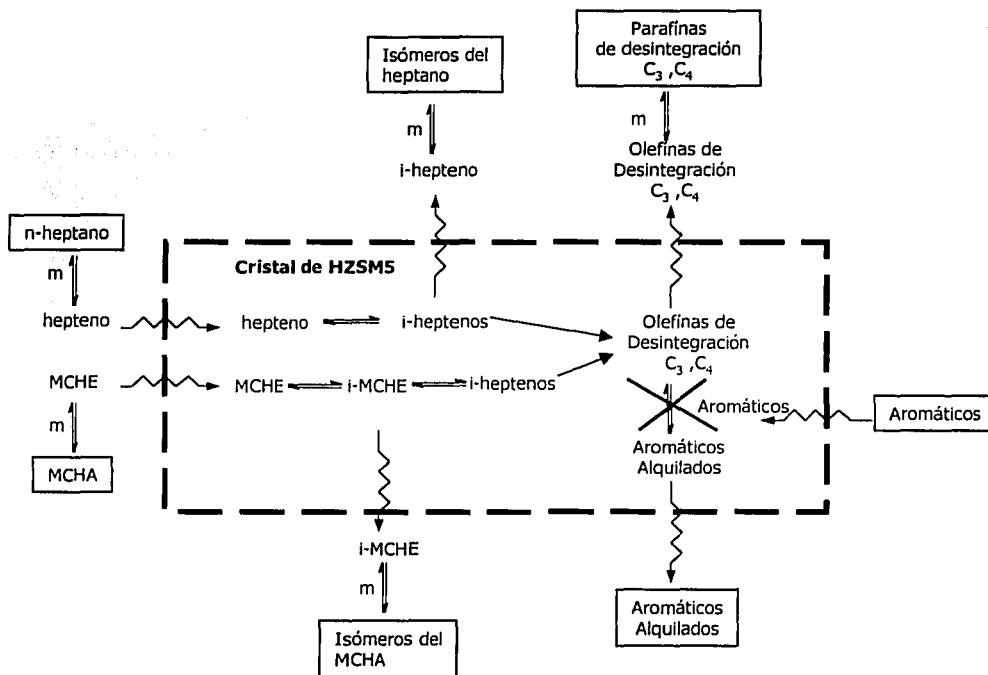


Figura 6.3 Esquema de reacción-difusión para el proceso de hidroconversión selectiva sobre un catalizador bifuncional Pt/HZSM5(10)-Al₂O₃ pre-reducido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.3 Relación entre las propiedades fisicoquímicas del catalizador y su comportamiento catalítico

Catalizadores con bajo contenido de Mo

Cuando el soporte HZSM5(20)-Al₂O₃ se impregnó con bajos contenidos de Mo ($\leq 3\%$), las especies metálicas resultantes en los catalizadores calcinados se encontraron interaccionando fuertemente con la matriz de alúmina (Ft-IR, FT-RAMAN), principalmente como especies tetraédricas de Mo (TPR). Dichas especies sólo se redujeron a temperaturas altas ($\cong 800$ °C) y no afectaron drásticamente las propiedades texturales del catalizador, debido a su alta dispersión. Estos resultados están de acuerdo con los estudios previos de catalizadores Mo/Alúmina^{33,34,35} en los cuales se encontró que la incorporación de cantidades bajas de Mo a partir de soluciones de heptamolibdato de amonio (PH= 6-8) produce predominantemente especies tetraédricas de Mo en el catalizador. De acuerdo con el modelo electrostático, durante el proceso de impregnación sobre los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃, las especies de Mo en solución acuosa se depositaron preferentemente sobre la superficie de la alúmina, lo cual es consistente con la diferencia de puntos isoeléctricos entre la alúmina (≈ 8) y la zeolita (≈ 2)^{36,37}, dando lugar a un catalizador con una fase metálica (Mo) bien dispersa, principalmente sobre la superficie de la alúmina.

Con estos catalizadores se logró un aumento importante de la actividad catalítica, con respecto al catalizador monofuncional. Al mismo tiempo se logró establecer un balance entre las reacciones de desintegración y las rutas de alquilación aromática, (dimerización-desintegración) e isomerización, las cuales contribuyeron para obtener la mayor ganancia de barril-octano del producto de reacción, comparado con formulaciones equivalentes de Ni o Pt. Estas propiedades catalíticas interesantes de los catalizadores con bajo contenido de Mo, pueden deberse a que las especies de Mo presentan una actividad hidrogenante baja pero facilitan las reacciones de iniciación y terminación del mecanismo bifuncional de hidroconversión (Figura 6.3). También es probable que las especies de Mo parcialmente sulfuradas o reducidas generen sitios ácidos del tipo Mo-SH o Mo-OH los cuales podrían actuar como sitios ácidos alternos en las reacciones de hidroconversión.

Catalizadores con alto contenido de Mo

Un incremento adicional en la carga de molibdeno (6 o 9 % peso) causó también una interacción fuerte entre las especies de molibdeno y el soporte HZSM5(x)-Al₂O₃ (Ft-RAMAN) sin embargo con este contenido metálico se indujo la formación de especies tridimensionales de MoO₃ y especies polimerizadas de Mo, cuyas características de reducibilidad fueron diferentes a las que se observaron



con bajas cargas de Mo (TPR). Dichas especies metálicas mostraron una interacción preferente con los grupos silanol externos de la zeolita y con los grupos hidroxilo más básicos de la alúmina (FT-IR) lo cual es consistente con estudios previos sobre catalizadores Mo/Al₂O₃³⁸ y Mo/HZSM5.³⁹

Debido a que en los catalizadores HZSM5(x)-Al₂O₃ impregnados con Mo una gran proporción de las especies metálicas interaccionaron con la superficie de la alúmina, el comportamiento de estos sistemas fue parecido al que se presenta con los catalizadores Mo/Al₂O₃. De acuerdo con diversos estudios reportados en la literatura^{33,34,40,41} las reacciones que explican el comportamiento previamente descrito para catalizadores con alta y baja carga de Mo tienen su origen en el tipo de interacciones que ocurren entre la γ -Al₂O₃ y el heptamolibdato de amonio (HMA) durante el proceso de impregnación en solución acuosa. Dependiendo del PH y de la carga metálica, la adsorción puede ocurrir a través de una interacción electrostática entre la alúmina y los iones molibdato en solución. Para poder explicar lo que ocurre durante el proceso de adsorción de los iones molibdato sobre alúmina en solución acuosa, Van Veen y Hendriks⁴⁰ propusieron el siguiente grupo de reacciones:



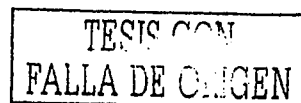
Donde el subíndice (s) se refiere a la superficie de la alúmina. Con una concentración baja de HMA la relación entre la concentración de HMA y los grupos OH básicos de la alúmina será pequeña, por lo que existirá un número suficiente de iones hidroxilo para de-polimerizar a los iones heptamolibdato. Por lo tanto la adsorción procederá de acuerdo con las reacciones 6.4 a 6.6, y las especies predominantes en forma oxidada serán especies tetraédricas MoO₄²⁻ las cuales interaccionan fuertemente con el soporte de alúmina. En contraste, cuando la concentración de HMA es alta, no existirán suficientes iones OH⁻ para de-polimerizar a todos los iones heptamolibdato, por lo que en la solución existirá una mezcla de iones MoO₄²⁻ y Mo₇O₂₄⁶⁻. En este caso la adsorción ocurrirá de acuerdo a las reacciones 6.6 y 6.7, con la subsiguiente formación de especies polimerizadas de molibdato, las cuales se reducen con mayor facilidad. Con una mayor carga metálica las especies polimerizadas de Mo empiezan a crecer en tres dimensiones formando cristales de MoO₃.

La presencia de zeolita HZSM5 en el soporte también afecta la distribución final del Mo, originando una mayor proporción de especies polimerizadas y de MoO₃ en comparación con catalizadores Mo/Al₂O₃ (TPR). Estudios recientes relacionados con la aromatización de metano³⁹ sobre Mo/HZSM5 confirman que la incorporación de Mo causa una interacción fuerte con el aluminio estructural de la zeolita, confirmando los resultados de este estudio por ²⁷Al-RMN.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como consecuencia de las modificaciones descritas previamente, la actividad de los catalizadores con alto contenido de Mo sufrió una disminución importante y la producción de aromáticos alquilados también se vio afectada. En este caso tanto las especies polimerizadas de molibdeno como los cristales relativamente grandes de MoO_3 causaron una restricción adicional al transporte de los hidrocarburos, limitando el acceso de los aromáticos al interior de los poros de la zeolita; esto se demostró mediante el estudio de adsorción de benceno, tolueno y n-heptano analizado por Ft-IR. Este efecto fue más evidente para el benceno y tolueno, cuya difusividad efectiva es menor en los poros de la zeolita HZSM5². Por lo tanto, las especies de Mo que interaccionan con la zeolita causan restricciones adicionales al transporte de reactivos y productos en las cavidades de la zeolita, de forma similar a lo ocurre cuando se incorporan diferentes cationes a la zeolita con el objeto de incrementar la selectividad hacia el p-xileno.^{42, 43}

Catalizadores co-impregnados con molibdeno y fósforo



La impregnación simultánea de molibdeno y fósforo efectivamente modificó la distribución de las especies metálicas sobre el soporte HZSM5(x)- Al_2O_3 . Esto originó una menor interacción entre el Mo y el aluminio estructural de la zeolita (²⁷Al-RMN) lo cual se puede explicar por la formación de complejos fosfomolibdatos, que probablemente conserven su estructura al ser impregnados sobre la zeolita, como se ha observado en otros estudios utilizando soportes de sílice.⁴⁴ La reducibilidad de las especies de Mo también se modificó de forma importante (TPR) sugiriendo una distribución diferente de Mo tanto en la zeolita como en el soporte HZSM5(20)- Al_2O_3 . Como resultado de la nueva distribución de las especies de Mo-P, el número de vacantes de azufre en el catalizador sulfurado se incrementó con respecto al catalizador sin fósforo (FT-IR de NO). La ausencia de bandas cercanas a 999 y 820 cm^{-1} en los espectros Ft-RAMAN demuestra que el MoO_3 cristalino no se encuentra presente en los catalizadores con Mo-P. Aparentemente la adsorción de fosfomolibdatos inhibe la sinterización del MoO_3 . Por lo tanto, la mayor selectividad hacia isómeros C_5 - C_7 y la menor selectividad hacia ligeros, observada en los estudios de hidroconversión con estos catalizadores, posiblemente estén relacionadas con el incremento del número de sitios de hidrogenación-deshidrogenación en las especies sulfuradas de Mo, así como con la disminución de acidez fuerte observada en los estudios de TPD y FT-IR de amoníaco.

Efectos de selectividad de forma de la zeolita HZSM5

El estudio de hidroconversión selectiva presentado en el Capítulo 3 mostró algunas evidencias experimentales de que las propiedades de selectividad de forma de la zeolita HZSM5 influyen de forma importante sobre la actividad y selectividad de los catalizadores. Estas propiedades se encuentran afectadas de forma importante por el tamaño y estructura de las cavidades de la zeolita HZSM5. Por ejemplo, la baja producción de los isómeros dimetil-pentanos en la hidroconversión de las mezclas modelo, es el resultado de factores estéricos y difusionales presentes en las cavidades de la zeolita HZSM5.^{9,10} También se observó que, como resultado de la menor difusividad efectiva del tolueno comparado con el benceno en la zeolita HZSM5, el orden de reactividad para estos aromáticos se invirtió, con respecto a la reactividad intrínseca de ambos aromáticos¹⁶. El exceso de p-xileno, con respecto a su composición de equilibrio en la mezcla de sus isómeros, es un ejemplo importante de selectividad de forma hacia los aromáticos alquilados para- sustituidos. Esto se debe a que el transporte del p-xileno ocurre con relativa facilidad, mientras que el o-xileno y m-xileno presentan restricciones difusionales importantes en las cavidades de la zeolita, lo cual afecta su transporte hacia la fase fluida.⁴⁵ Dada la importancia de los efectos de selectividad de forma en el proceso de hidroconversión selectiva, a continuación se analizan los cambios que se producen en la actividad y selectividad del proceso al incorporar una zeolita de poros más grandes al catalizador.

En la Tabla 6.1 se compara el comportamiento de las zeolitas HZSM5 y H β en la hidroconversión de la mezcla modelo de n-C₇-MCHA-Tol a una conversión similar de n-heptano (<15 %). Las dos zeolitas utilizadas son de la compañía Zeolyst con una relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 80. La estructura de las cavidades de la zeolita HZSM5 fue descrita en el capítulo 1. Las dimensiones de las cavidades de la zeolita β de acuerdo con Meier et al.⁴⁶ son de 6.6 x 6.7 Å y 5.6 x 5.6 Å.

Como se muestra en la Tabla 6.1 la distribución de productos con ambos catalizadores presenta diferencias apreciables. La mayor producción de isómeros del n-heptano y del MCHA con el catalizador Mo/H β (20)-Al₂O₃ se debe a las restricciones estéricas menos drásticas en las cavidades de la zeolita H β . La relación 2-MC₆/3-MC₆, que fue mayor para el catalizador con zeolita HZSM5 (\approx 2.5), es una clara indicación de que el transporte del isómero 3-MC₆ (con un diámetro molecular ligeramente mayor que el isómero 2-MC₆) se encuentra restringido en las cavidades de esta zeolita. En contraste, el transporte de ambos isómeros dentro de los poros de la zeolita H β debe ser más efectivo, ya que dicha relación (\approx 0.9) es muy próxima a su valor de equilibrio⁴.

El transporte de los isómeros bi-ramificados del n-heptano, al parecer ocurre con menor dificultad en las cavidades de la zeolita H β , y como consecuencia, los porcentajes de 2,3-DMC₅ y 2,4-DMC₅ se aproximaron a sus valores de equilibrio; incluso el isómero 2,2,3-TMC₄ se produjo en cantidades importantes (0.3 % mol) sobre este catalizador. Efectos similares se han observado durante la

conversión de n-heptano sobre catalizadores MFI y MEL los cuales tienen dimensiones parecidas y sólo difieren en la forma de sus canales, demostrando que el arreglo estructural de la zeolita es un factor importante que modifica la selectividad de la reacción.^{47,48} En otro estudio reciente⁹ se compara el comportamiento de las zeolitas HZSM-22, HY y H β en la hidroisomerización de n-heptano, concluyendo que la acidez de los catalizadores es un parámetro menos importante que la porosidad.

Tabla 6.1 Comparación del comportamiento catalítico de las zeolitas HZSM5 y H β en la hidroconversión de n-heptano-Metilciclohexano-Tolueno^a.

	Mo/HZSM5(20)- Al ₂ O ₃	Mo/H β (20)-Al ₂ O ₃
	% mol	
C ₄ -	8.98	9.15
C ₅	0.48	0.41
C ₆	0.57	0.90
C ₇	0.33	3.47
C ₈	0.04	0.96
C ₉	0.10	0.68
C ₁₀	0.68	0.36
C ₁₀ +	0.17	0.27
MCHA	9.88	6.91
n-heptano	54.79	53.74
Tolueno	23.96	23.14
X _{nc7}	11.9	13.7
X _{MCHA}	8.7	36.1
X _{Tol}	10.8	13.8
Y _c	4.13	4.76
Y _{i+dd}	20.42	47.47
iC ₄ /nC ₄	2.05	11.77
Alquilados/C ₄ -	0.11	0.24
2-MC ₆ /3-MC ₆	2.51	0.91
Isómeros del n-heptano, % mol	0.18	1.81
Isómeros del MCHA, % mol	0.11	1.56

^aComposición de las mezclas modelo (% mol): n-heptano (62.25 %)-MCHA (10.82 %)-Tolueno (26.86 %). Las condiciones de operación de los experimentos fueron T= 315 °C, P= 28 kg/cm², LHSV= 10 h⁻¹, y relación molar H₂/HC= 2.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La relación iC_4/nC_4 para el catalizador con zeolita H β mostró un valor significativamente mayor (≈ 12) en comparación con el catalizador formulado con zeolita HZSM5 (≈ 2), lo cual indica que la desintegración de los isoheptanos ocurre principalmente por el un mecanismo de escisión β tipo B de los isómeros bi-ramificados del n-heptano, los cuales se produjeron en mayor proporción sobre la zeolita H β . En contraste, con la zeolita HZSM5 el mecanismo de desintegración favorecido fue la escisión β tipo C de los isómeros mono-ramificados.

La mayor reactividad del MCHA sobre el catalizador que contiene zeolita H β es también una consecuencia de los efectos estéricos y difusionales menos drásticos en los poros de la zeolita H β .

Los resultados mostrados previamente resaltan algunas características importantes de las propiedades catalíticas de la zeolita H β para el proceso de hidroconversión selectiva. La estructura y tamaño de las cavidades de esta zeolita afectan tanto la distribución de productos como la reactividad de los componentes de la mezcla modelo. Estos cambios también tienen un efecto importante sobre la ganancia en RON del producto de reacción. Con el catalizador Mo/H β (20)-Al₂O₃ la ganancia de RON fue mayor (1 unidad) con respecto al catalizador Mo/HZSM5(20)-Al₂O₃. Sin embargo el estudio debe ampliarse para considerar otros efectos importantes que no se han hecho evidentes en estas pruebas preliminares; uno de ellos es la posibilidad de que los hidrocarburos de alto número de octano reaccionen dentro de las cavidades de la zeolita H β , debido a la ausencia de selectividad de forma hacia productos en este material. La formación de carbón sobre la zeolita H β es otro factor importante que debe considerarse, ya que este tipo de catalizadores presentan una mayor tendencia a formar precursores de carbón, debido a las restricciones estéricas menos marcadas en este tipo de zeolitas.⁴⁹

Contribuciones más importantes del estudio

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Ya que la gran mayoría de los estudios reportados sobre hidroconversión de hidrocarburos se han realizado utilizando moléculas individuales, una de las contribuciones más importantes de esta tesis se refiere al estudio sistemático de la hidroconversión tanto ácida como bifuncional de mezclas modelo de parafinas, cicloparafinas y aromáticos.

El estudio de reacción sobre catalizadores monofuncionales HZSM5(x)-Al₂O₃ permitió comprender la forma en que se modifica el esquema tradicional de hidroconversión ácida del n-heptano por la presencia de aromáticos (Tolueno, benceno) y cicloparafinas (MCHA) en las mezclas modelo de gasolina. Adicionalmente, la hidroconversión bifuncional de las mezclas modelo permitió entender mejor el efecto del balance ácido/metal de los catalizadores Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃ sobre la actividad y selectividad del proceso. Esto permitió establecer los cambios que sufren las rutas de reacción con respecto al esquema de hidroconversión ácida. Los efectos de selectividad de forma de la zeolita

HZSM5 influyeron de forma importante en el proceso, tanto para la hidroconversión ácida como bifuncional de las mezclas modelo; por esto, los esquemas de reacción que se presentan a lo largo de la tesis toman en cuenta, de forma cualitativa, los procesos de transporte en las cavidades de la zeolita.

2. La segunda contribución importante de la tesis se refiere al estudio de los sistemas catalíticos con molibdeno.

Los catalizadores con Mo mostraron un buen balance entre sus funciones ácida e hidrogenante en el proceso de hidroconversión selectiva, lo cual les permitió aportar la mayor ganancia en barril-octano comparados con formulaciones equivalentes de Ni o Pt. Por otro lado, mientras que los estudios de hidroconversión de hidrocarburos sobre catalizadores zeolíticos con Ni y Pt se han reportado frecuentemente en la literatura,^{4,7,13,14,24,25} los estudios con catalizadores Mo-zeolita se han utilizado en forma menos frecuente en estudios de hidroconversión de moléculas modelo^{52,53} o en otros procesos como la aromatización de metano.^{39,51} Los sistemas catalíticos con Mo usados aquí resultaron novedosos e interesantes y su estudio, tanto catalítico como de caracterización, es una contribución importante para comprender mejor el comportamiento de estos sistemas. El estudio de caracterización aportó información valiosa sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores (estructura cristalina, textura, acidez, propiedades superficiales etc.) que permitió explicar el comportamiento de los catalizadores Mo/HZSM5(x)-Al₂O₃ con diferente contenido metálico, en la hidroconversión de las mezclas modelo de gasolina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el presente estudio se exploró la hipótesis de que, *con un catalizador bifuncional Metal/HZSM5-Al₂O₃, balanceado con respecto a sus funciones ácida (HZSM5) y metálica (Ni, Mo, o Pt), se promoverían las reacciones que producen hidrocarburos de alto octano, conservando al mismo tiempo un alto rendimiento de producto líquido.*

El estudio presentado en esta tesis mostró que tanto el balance ácido/metal del catalizador, como las propiedades de selectividad de forma de la zeolita y las propiedades fisicoquímicas del catalizador, son factores importantes que afectan la ganancia de RON y el rendimiento de producto líquido. Dependiendo del balance ácido/metal del catalizador, la ganancia de RON de las mezclas modelo puede darse por diferentes rutas de reacción. Catalizadores con un balance ácido/metal alto aportan compuestos de alto número de octano por las rutas de isomerización, (alquilación alifática-desintegración) y alquilación aromática. Mientras que catalizadores con un balance ácido/metal bajo producen principalmente isómeros del n-heptano y del MCHA. La desintegración del n-heptano y del MCHA siempre compete con las rutas antes mencionadas, pudiendo ser limitada termodinámicamente a bajas temperaturas. Los sistemas con bajo contenido de Mo presentaron un balance ácido/metal

intermedio, más desplazado hacia la función ácida, mostrando una ganancia importante de RON y una pérdida de líquido moderada, dando como consecuencia una ganancia de barril-octano mayor, con respecto a formulaciones equivalentes de Ni o Pt. La incorporación de fósforo en estos sistemas (catalizadores Mo-P/HZSM5(x)-Al₂O₃) originó una mejor dispersión de la fase metálica, y al mismo tiempo una modificación de la acidez del catalizador (decremento de a acidez fuerte y un aumento de la acidez media y débil) lo cual permitió mejorar el rendimiento líquido, manteniendo al mismo tiempo un número de octano alto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias

- (1) Cumming, K. A.; Wojciechowski, B.W. Hydrogen Transfer, Coke formation and Catalyst Decay and their Role in the Chain Mechanism of Catalytic Cracking. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **1996**, 38(1), 101.
- (2) Post, M. F. M. *Diffusion in zeolites molecular sieves*. En Introduction to zeolite science and practice (Van Bekkum H. et al. editors), *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 58, **1991**.
- (3) Chen, N. Y.; Degnan, T. F.; Smith, C.M. *Molecular transport and reaction in zeolites*, VCH, **1994**.
- (4) Giannetto, G. E.; Perot, G. R.; Guisnet, M. R. Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Alkane. 1. Ideal Hydroisomerization PtHY Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, 25, 481.
- (5) Vazquez, M. I.; Escardino, A.; Corma, A. Activity and selectivity of Ni-Mo/HY Ultrastable zeolites for hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 1495-1500.
- (6) Corma, A.; Planelles, J.; Tomás, F. The influence of branching isomerization on the product distribution obtained during cracking of n-heptane on acidic zeolites. *J. Catal.* **1985**, 94, 445-454.
- (7) Jacobs, P. A.; Martens, J. A.; Weitkamp, J.; Beyer, H.K. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, 72, 353.
- (8) Weitkamp, J.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *Appl. Catal.* **1983**, 8, 123.
- (9) Patrigeon, A.; Benazzi, E.; Travers, Ch.; Bernhard, J. Y. Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of n-heptane. *Catal. Today*, **2001**, 65, 149-155.
- (10) Raybaud, P.; Patrigeon, A.; Toulhoat, H. The origin of the C₇-Hydroconversion selectivities on Y, β, ZSM-22, ZSM-23 and EU-1 zeolites. *J. Catal.* **2001**, 197, 98-112.
- (11) Souverinjs, W.; Martens, J. A.; Uytterhoeven, L.; Froment G. F.; Jacobs P. A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 1285.
- (12) Weitkamp, J.; Ernst, S. Catalytic test reactions for probing the pore width of large and superlarge pore molecular sieves. *Catalysis today*, **1994**, 19, 107-150.
- (13) Alvarez, F.; Montes, A.; Perot, G.; Guisnet, M. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. 4. Methylcyclohexane transformation on PtUSHY catalysts. En Zeolites: Facts, figures, future. (Jacobs P.A. and Van Santen editors) *Stud Surf. Sci. catal.* Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- (14) Weitkamp, J.; Jacobs, P.A.; Ernst, S. Shape selective isomerization and hydrocracking of naphthenes over Pt/HZSM5 zeolite. En Structure and reactivity of modified zeolites, (Jacobs P.A. et al. editors) Elsevier, Amsterdam, **1984**.

- (15) Weitkamp, J.; Ernst, S.; Karge, H. G. Peculiarities in the conversion of Naphthenes on Bifunctional Catalysts. *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*, **1984**, 10, 457-462.
- (16) Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Dwyer, F. G. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. 2nd. Ed., Marcel Dekker, Inc., **1996**.
- (17) Gates B. *Catalytic Chemistry*, Wiley **1991**.
- (18) Walsh, D. E.; Rollmann, L. D. *J. Catal.* **1979**, 56, 195.
- (19) Haag, W. O.; Lago, R. M.; Weisz, P. B. Transport and reactivity of hydrocarbon molecules in shape selective zeolite. *Faraday Discussion Chem. Soc.* **1982**, 317.
- (20) Olson, D. H.; Kokotalo, G. T.; Lawton, S. L. Crystal structure and structure-related properties of ZSM5. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2238.
- (21) Haag, W. O.; Chen, N. Y. Catalyst Design with zeolites. En *Catalysts design, progress and perspectives*. (Hegedus L.L. editor) J. Wiley and Sons, **1987**, 163-212.
- (22) Wojciechowski, B. W.; Corma, A. *Catalytic Cracking Catalysts, Chemistry and kinetics*, Marcel Dekker, N.Y., **1986**.
- (23) Blomsma, E.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. Reaction Mechanisms of Isomerization and Cracking of Heptane on Pd/H-Beta Zeolite. *J. Catal.* **1995**, 155, 141.
- (24) Lugsteln, A.; Jentys, A.; Vinek, H. N-Heptane cracking on H- and Ni-containing zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93 (9), 1837.
- (25) Hoang, D. L.; Berndt, H.; Miessner, H.; Schreier, E.; Volter, J.; Lieske, H. Nickel modified HZSM5 catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1994**, 114, 295-311.
- (26) Chen, N.Y.; Haag, W. O. Hydrogen transfer in catalysis on zeolites, en *Hydrogen Effects in Catalysis*, (Z. Paal and G. Menon Eds.) Marcel Dekker N. Y. **1988**.
- (27) Weisz, P. B. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis. *Advances in Catalysis* **1962**, 13, 137.
- (28) Coonradt, M. L.; Garwood, W. E. Mechanism of hydrocracking. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 38.
- (29) Hocht, M.; Jentys, A.; Vinek, H. Hydroisomerization of heptane isomers over Pd/SAPO molecular sieves: Influence of the acid and metal site concentration and the transport properties on the activity and selectivity. *J. Catal.* **2000**, 190, 419-432.
- (30) Zhang, A.; Nakamura, I.; Aimoto, K.; Fujimoto, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1074.
- (31) Chu, Y.; Rosynek, M. P.; Lundsford, J. H. *J. Catal.* **1998**, 178, 352.
- (32) Giannetto, G.; Perot, G.; Guisnet, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 24, 631-638, **1985**.
- (33) Kasztelan, S.; Payen, E.; Toulhoat, H.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. Industrial MoO₃-Promoter Oxide- γ -Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts: Genesis and architecture description. *Polyhedron*, **1986**, 5, No. 1, 2, 157-167.
- (34) Wang, L.; Hall, K. The preparation and genesis of Molybdena-Alumina and related catalyst systems. *J. Catal.* **1982**, 77, 232-241.
- (35) Barath, F.; Turkl, M.; Keller, V.; Maire, G. Catalytic activity of reduced MoO₃/ α -Al₂O₃ for hexanes reforming. I. Preparation, characterization and X-Ray photoelectron spectroscopy studies. *J. Catal.* **1999**, 185, 1-11.
- (36) Wachs, I. E. *Characterization of Catalytic Materials*, Butterworth-Heinemann, **1992**.
- (37) López Cordero, R.; Gil Llambias, F. J.; López Agudo, A. Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of MoO₃/Al₂O₃ and MoO₃/SiO₂ catalysts. Effect of the impregnation PH and molybdenum loading. *Appl. Catal.* **1991**, 74, 125-136.

RECIBIDO
FALLA DE ORIGEN

- (38) Van Veen, J. A. R.; Hendriks, P. A. J. M.; Romers, E. J. G. M.; Andréa, R. R. Chemistry of phosphomolybdate adsorption on alumina surfaces. 1. The molybdate/alumina system. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5275-5282.
- (39) Zhang, W.; Ma, D.; Nan, X.; Liu, X.; Bao, X.; Guo, X.; Wang, X. Methane Dehydro-aromatization over Mo/HZSM5 in the absence of oxygen: A multinuclear solid-state NMR study of the interaction between supported Mo species and HZSM5 zeolite with different crystal sizes. *J. Catal.* **1999**, 188, 393-402.
- (40) Van Veen, J. A. R.; Hendriks, P. A. J. M. The adsorption of heptamolybdate ions on oxidic surfaces, *Polyhedron*, **1986**, 5, No. 1,2, 75-78.
- (41) Wang, L.; Hall, W. K. The preparation and genesis of Molybdena-Alumina and related catalyst systems. *J. Catal.* **1982**, 77, 232-241.
- (42) Spojakina, A. A.; Kostova, N. G.; Sow, B.; Stamenova, M. W.; Jiratova, K. Thiophene conversion and ethanol oxidation on SiO₂-supported 12-PMoV-mixed heteropoly compounds. *Catalysis Today*, **2001**, 65, 315-321.
- (43) Iwamoto, R.; Grimblot, J. Influence of phosphorous on the properties of alumina-based hydrotreating Catalysts. *Advances in catalysis*, **2000**, vol. 44, 417-503.
- (44) Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. Catalytic Chemistry of heteropoly compounds. *Advances in Catalysis*, vol. 41, **1996**.
- (45) Wei, J. A mathematical theory of enhanced p-xylene selectivity in molecular sieve catalysts. *J. Catal.* **1982**, 76, 433-439.
- (46) Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. Atlas of zeolite structure types, 4th revised edition, Elsevier, **1996**.
- (47) Maesen, Th. L. M.; Schenk, M.; Vlught, T. J. H.; Smit, B. Differences between MFI- and MEL-Type zeolites in paraffin hydrocracking. *J. Catal.* **2001**, 203, 281-291.
- (48) Maesen, Th. L. M.; Schenk, M.; Vlught, T. J. H.; de Jonge, J. P.; Smit, B. The shape selectivity of paraffin hydroconversion on TON-, MTT-, and AEL-Type sieves. *J. Catal.* **1999**, 188, 403-412.
- (49) Niu, F.; Hoffman, H. Activity and deactivation behavior of various zeolite catalysts. *Appl. Catal. A: General*, **1995**, 128, 107-118.
- (50) Romero, M. D.; de Lucas, A.; Calles, J. A.; Rodríguez, A. *Appl. Catal. A: General*, **1996**, 146425-441.
- (51) Jun-Zhong; Zhang, Long M.A.; Howe, R.F. Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene, *Catal. Today*, **1998**, 44, 293.
- (52) Becue, T.; Leglise, J.; Manoli, J. M.; Potvin, C.; Cornet, D. Structural and catalytic properties of zeolite EMT containing NiMo sulfide. *J. Catal.* **1998**, 179, 90-99.
- (52) Jiang Hua Zhu Different behaviors of HZSM5 zeolites synthesized in different procedures in loading of MoCl₅ and Methanol to gasoline (MTG) reaction. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, 62, No. 1, 39-46.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 7

Conclusiones

1. El análisis detallado de la distribución de productos a diferentes condiciones de operación, para la hidroconversión de los hidrocarburos modelo y de sus mezclas con los catalizadores ácidos HZSM5(x)-Al₂O₃, permite concluir lo siguiente:

1.1. Las rutas de reacción principales en la hidroconversión de las mezclas modelo de parafinas (n-heptano), cicloparafinas (Metilciclohexano) y aromáticos (Benceno y tolueno) sobre catalizadores ácidos HZSM5(x)-Al₂O₃ son: a) la isomerización de parafinas y cicloparafinas, b) la desintegración de parafinas y cicloparafinas, c) la alquilación alifática-desintegración y d) la alquilación aromática. Siendo las rutas a, c y d, las que aportan hidrocarburos de alto número de octano sobre estos catalizadores.

1.2 La presencia de aromáticos en las mezclas modelo de gasolina incorpora la ruta de alquilación aromática al esquema tradicional de hidroconversión ácida del n-heptano. El MCHA sigue un esquema consecutivo de i) isomerización, ii) apertura del anillo y iii) desintegración. La menor reactividad de esta cicloparafina se debe tanto a su menor reactividad intrínseca como a los posibles efectos de transporte en las cavidades de la zeolita HZSM5.

1.3. Con base en el estudio del comportamiento catalítico de las zeolitas HZSM5 y Hβ en la hidroconversión selectiva de n-heptano-Metilciclohexano-Tolueno a una conversión similar de n-heptano (<15 %) se concluye que, debido a sus propiedades de selectividad de forma, la zeolita HZSM5 impone restricciones estéricas y difusionales que limitan la producción de isómeros biramificados del n-heptano dentro de sus cavidades, afectando la ganancia de RON por esta ruta.

2. Con base en el análisis de resultados de actividad y selectividad para los catalizadores bifuncionales (Metal/Al₂O₃ y Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃, pre-sulfurados y pre-reducidos) se puede concluir que el balance ácido/metal del catalizador modifica la importancia relativa de las rutas de reacción del proceso de hidroconversión selectiva de la siguiente forma:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1 Catalizadores con funciones tanto ácida como metálica débiles ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pre-sulfurados) no catalizan las reacciones de hidroconversión a las condiciones de operación del estudio. Para llevar a cabo las reacciones de hidroconversión parece indispensable la presencia de sitios ácidos de Brønsted en el catalizador.

2.2 Catalizadores con una función hidrogenante débil y una función ácida fuerte ($\text{Ni}/\text{HZSM5}(\text{x})-\text{Al}_2\text{O}_3$ pre-sulfurados) presentan un comportamiento catalítico semejante al de los catalizadores monofuncionales $\text{HZSM5}(\text{x})-\text{Al}_2\text{O}_3$. La función hidrogenante aportada por el níquel pre-sulfurado no modifica las rutas de hidroconversión ácida de las mezclas modelo.

2.3 Catalizadores con una función ácida débil y una función metálica fuerte ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pre-reducidos) favorecen la ruta de hidrogenación de los aromáticos de la carga.

2.4. Catalizadores con ambas funciones, metálica y ácida fuertes ($\text{Pt}/\text{HZSM5}(\text{x})-\text{Al}_2\text{O}_3$ pre-reducidos) promueven el mecanismo bifuncional de hidroconversión selectiva. La presencia de una función hidrogenante fuerte en estos sistemas facilita las etapas de iniciación y terminación vía hidrogenación-deshidrogenación; simultáneamente se promueve la desorción rápida de las olefinas, favoreciendo la ruta de isomerización de parafinas y cicloparafinas, y limitando al mismo tiempo las rutas de alquilación tanto alifática como aromática.

2.5. Los catalizadores con bajo contenido de molibdeno ($\text{Mo}/\text{HZSM5}-\text{Al}_2\text{O}_3$ pre-sulfurados o pre-reducidos) presentan un balance ácido/metal intermedio, más desplazado hacia la función ácida. Estos sistemas: i) mejoran la actividad catalítica con respecto al catalizador monofuncional y ii) producen hidrocarburos de alto RON por las rutas de isomerización, (alquilación alifática-desintegración) y alquilación aromática, manteniendo una producción moderada de ligeros. Por lo tanto estos sistemas ofrecen una ganancia de barril octano mayor comparados con formulaciones equivalentes de Ni o Pt.

3. Con base en el estudio de caracterización se puede concluir que el contenido metálico es un factor importante que modifica las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los sistemas $\text{Mo}/\text{HZSM5}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.1 Con bajos contenidos de Mo ($\leq 3\%$), las especies metálicas en los catalizadores calcinados interactúan fuertemente con la matriz de alúmina, principalmente como especies tetraédricas de Mo (TPR, Ft-IR, FT-RAMAN). Dichas especies se reducen a temperaturas altas ($\cong 800$ °C) sin afectar drásticamente las propiedades texturales del catalizador, debido a su alta dispersión. Estos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

catalizadores presentan un aumento importante de su actividad catalítica, con respecto al catalizador monofuncional; indicando que las especies de Mo ofrecen una actividad hidrogenante capaz de facilitar las reacciones de iniciación y terminación del mecanismo bifuncional de hidroconversión.

3.2. Con altos contenidos de Mo se induce la formación de MoO_3 y de otras especies polimerizadas de Mo en los catalizadores (TPR). Dichas especies causan restricciones adicionales al transporte de los hidrocarburos, limitando el acceso de los aromáticos al interior de los poros de la zeolita (FT-IR). Como consecuencia, la actividad de los catalizadores con alto contenido de Mo sufre una disminución importante y la producción de aromáticos alquilados es seriamente afectada.

3.3. La incorporación de fósforo en los sistemas con molibdeno sistemas (catalizadores Mo-P/HZSM5(x)- Al_2O_3) mejora la dispersión de la fase metálica, y modifica la acidez del catalizador (decremento de a acidez fuerte y un aumento de la acidez media y débil) lo cual permite mejorar el rendimiento líquido, manteniendo al mismo tiempo un número de octano alto, ofreciendo una mayor ganancia de barril-octano con respecto a los catalizadores sin fósforo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice A

Formulación de un modelo de reacción para el proceso de hidroconversión selectiva

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A.1 Introducción

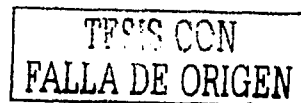
El análisis del proceso de hidroconversión selectiva presentado en el capítulo 3, mostró que el balance ácido/metal de catalizadores Metal/HZSM5(x)-Al₂O₃ afecta la actividad y modifica las rutas de reacción principales y por lo tanto la selectividad del proceso. El comportamiento característico de estas formulaciones cambia de un catalizador con una relación ácido/metal alta, donde las reacciones de desintegración (monomolecular y bimolecular) y la alquilación de aromáticos son las rutas dominantes, hasta una relación ácido/metal baja, donde la desintegración monomolecular y la isomerización del n-heptano tienen mayor impacto en el proceso de hidroconversión selectiva.

El paso de un extremo a otro involucra un gran número de casos intermedios, en donde algunas rutas de reacción, como es el caso de la alquilación de aromáticos, han demostrado ser muy sensibles al balance ácido/metal del catalizador. La explicación que se ha manejado en esta tesis es que la concentración de intermediarios olefínicos pequeños (C₃ y C₄), al modificarse con la relación ácido/metal del catalizador, afecta las reacciones de alquilación de los aromáticos, lo cual tiene un gran impacto sobre la recuperación del número de octano de las mezclas modelo.

Para apoyar la interpretación de los resultados de reacción y así poder dar una explicación consistente a cuestionamientos como el mencionado anteriormente, en este capítulo se realiza la formulación de un modelo matemático para el proceso de hidroconversión selectiva. Este modelo es una extensión del modelo formulado previamente para la hidroisomerización de n-parafinas¹. El modelo consiste de un esquema de reacción por grupos que involucra a los reactivos y a los grupos de productos más importantes observados en los experimentos de hidroconversión selectiva. Los procesos de transporte se toman en cuenta. Para cada una de las reacciones globales se formularon ecuaciones de rapidez de reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood en las cuales la relación entre el *número de sitios ácidos disponibles/número de sitios metálicos disponibles* o balance ácido/metal del catalizador, aparece de una forma explícita. Los balances de materia en un reactor de flujo pistón complementan

la formulación del modelo. Con este modelo se analiza de una forma cualitativa la dependencia de las concentraciones de algunos hidrocarburos importantes en el esquema de reacción, con el balance ácido/metal del catalizador.

Esta parte del estudio representa la primera aproximación para modelar el sistema de reacción para el proceso de hidroconversión selectiva. En un estudio que se encuentra en desarrollo² se realizará la determinación de parámetros y validación del modelo formulado en esta tesis.



A.2 Simplificaciones del modelo

Debido a la complejidad del proceso de hidroconversión selectiva fue necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones y simplificaciones para la formulación del modelo de reacción.

- 1.- El modelo se establece para un tipo de metal específico y con una zeolita definida.
- 2.- Las propiedades fisicoquímicas del catalizador (textura, estructura de las fases) se conservan, aún cuando se modifique su relación ácido/metal.
- 3.- Los procesos de transporte interno son una propiedad particular de la zeolita, y las constantes de rapidez de reacción que se deriven de la formulación del modelo se consideran como constantes "aparentes".
- 4.- El esquema global de reacción se establece utilizando grupos de productos.
- 5.- La concentración de sitios ácidos y metálicos no se modifica con respecto al tiempo de operación del catalizador.

De acuerdo con el punto 4, para la formulación del presente modelo se decidió utilizar la metodología de agrupamiento de productos "Lumping"³. Este tipo de modelamiento representa un grado de complejidad intermedio entre uno fundamental (constituido por etapas elementales)¹²⁻¹⁶ y uno puramente empírico. Tradicionalmente se ha utilizado para analizar otros procesos de importancia industrial como el reformado de hidrocarburos, la hidrodeseintegración de cortes medios y pesados del petróleo y la desintegración catalítica. Una discusión detallada sobre esta metodología y sobre sus aplicaciones se presenta en las revisiones de Astarita³, y de Sapre et al. (1991)⁴.

Debido a la importancia de los procesos de transporte interno en los poros de la zeolita (Apéndice C), se ha decidido asignar el término "aparente" a las constantes de rapidez de reacción (punto 3). Esto implica que las constantes que se deriven en la formulación del modelo, serán el producto de una constante cinética y su respectivo factor de efectividad.

Los puntos 1, 2 y 5 se pueden cumplir satisfactoriamente mediante una planeación adecuada tanto en la preparación de los catalizadores como en el desarrollo de los experimentos catalíticos².

A.3 Definición del esquema de reacción

Utilizando una mezcla modelo de n-heptano (74.9%) y tolueno (24.8%) se realizaron experimentos de hidroconversión selectiva a diferentes tiempos de contacto, de tal forma que la distribución de productos se obtuvo como función de la conversión de n-heptano (reactivo clave). Dichos experimentos se realizaron con un catalizador Mo(3)/HZSM5(20)-Al₂O₃ a 315 °C.

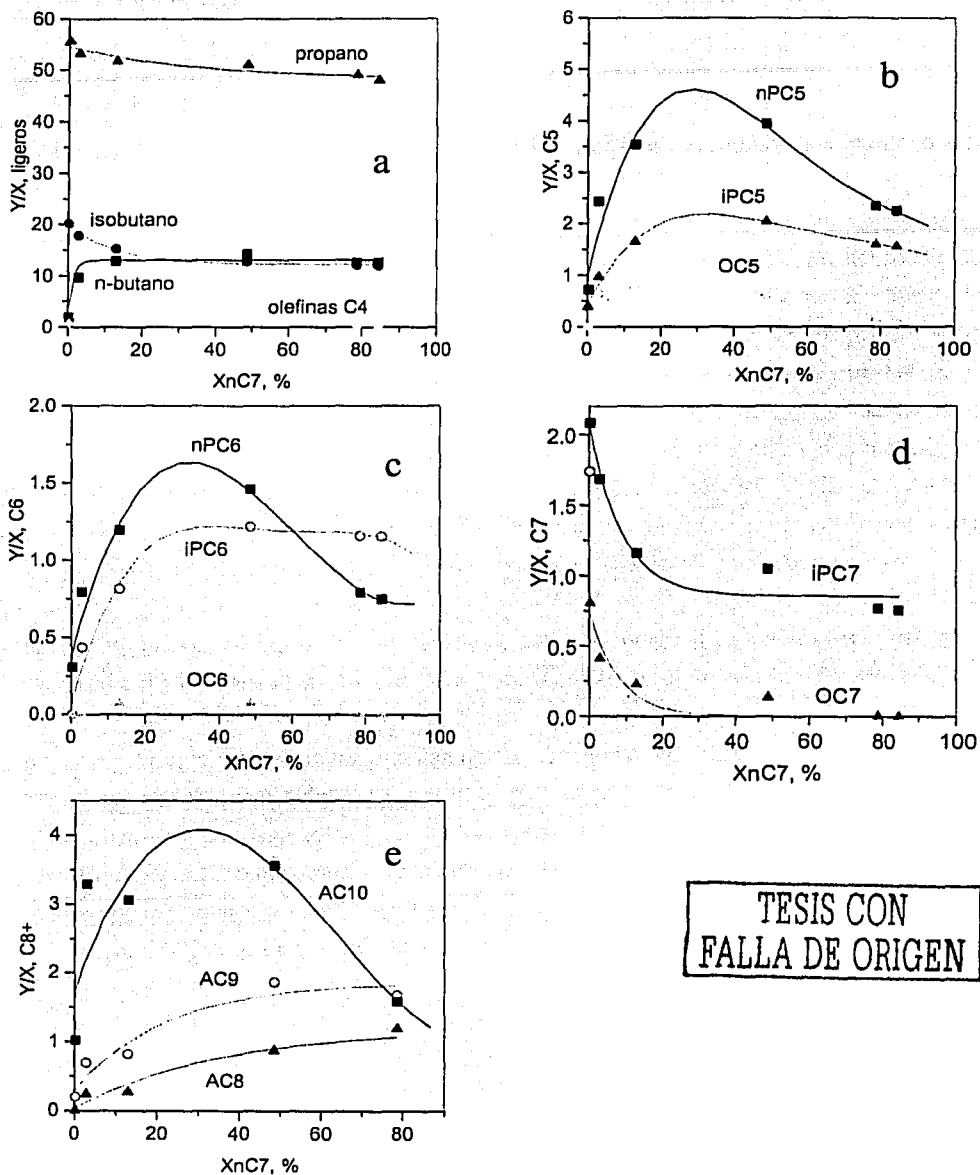
En la Figura A1 se presentan las gráficas de rendimiento molar/conversión (Y/X) contra conversión de n-heptano (X_{nc7}). Estas gráficas son utilizadas en el método "Delplot" de rango 1 para separar los productos primarios de los secundarios o de rango superior en un esquema de reacción complejo, para cualquier orden de reacción⁵. Aquellos productos cuya ordenada al origen sea diferente de cero, generalmente se producirán en las primeras etapas de la reacción, mientras que los productos secundarios o terciarios por lo general presentan una ordenada al origen cercana a cero.

A partir del análisis de las gráficas de selectividad, del análisis presentado en el capítulo 3 y de estudios relacionados reportados en la literatura, (ver capítulo 1) se puede inferir lo siguiente:

1).- Los productos de deshidrogenación del n-heptano aparecen como productos primarios de reacción (Figura A.1d) lo cual coincide con el mecanismo bifuncional clásico de conversión de hidrocarburos⁶, donde la primera etapa de reacción es la deshidrogenación del n-heptano para producir olefinas C₇. En la misma figura se aprecia que las isoparafinas C₇ aparecen también como productos primarios de reacción, indicando que las reacciones de las olefinas C₇ sobre los sitios ácidos son muy rápidas, lo cual origina que estos productos tengan un rango aparente de uno.

2).- Las reacciones de desintegración primaria también se llevan a acabo de una forma rápida sobre los sitios ácidos de la zeolita, de acuerdo con la Figura A.1a. En este caso, la desintegración del n-heptano (en realidad iones alquil-carbenio C₇) ocurre de forma rápida, dando como productos principales isobutano y propano⁷. A conversiones más altas (>10%) otras formas de desintegración comienzan a favorecerse, dando como producto adicional (además del propano e isobutano) n-butano (ver el capítulo 3).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



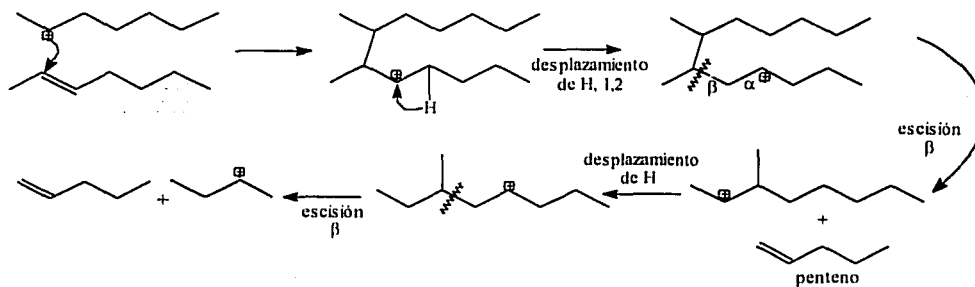
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura A.1. Gráficas de rendimiento molar Y/X en función de la conversión de n-heptano. Carga de n-heptano (74.9%) y tolueno (24.8%). T=315 °C, P= 28 Kg/cm², LHSV= 2-20 h⁻¹, H₂/HC=2 mol/mol.

3).- La concentración de olefinas pequeñas C_3 y C_4 fue en general baja a cualquier nivel de conversión, y su evolución presentó comportamiento típico de las especies que se encuentran en pseudo estado estacionario. El mismo comportamiento se observó para las olefinas C_5 , C_6 y C_7 , las cuales, dada su alta reactividad, es común que se les considere como intermediarios de reacción.

4).- Otros productos importantes que aparecen como productos secundarios o terciarios en el proceso de hidroconversión selectiva fueron n-parafinas, isoparafinas y olefinas de los grupos C_5 y C_6 . No existe una forma de desintegración directa del n-heptano (o iones alquil-carbenio C_7^+) que produzca fragmentos C_5 o C_6 , ya que esto implicaría la formación de iones carbenio primarios, lo cual no se favorece termodinámicamente. Además, en los productos de reacción no se detectaron concentraciones significativas de metano o etano, sugiriendo que debe existir una ruta alterna que produzca los hidrocarburos C_5 y C_6 .

Estudios previos^{8,11} reportaron una ruta de desintegración bimolecular denominada "dimerización-desintegración" para el n-heptano sobre HZSM5. En este mecanismo, un ion carbenio C_7^+ adsorbido en la superficie del catalizador, reacciona con una olefina C_7 de la fase gas para formar un dímero C_{14}^+ (Esquema A.1). Posteriormente este dímero puede llevar a cabo una o varias etapas de desintegración mediante el mecanismo de escisión- β , para producir hidrocarburos C_3 , C_4 , C_5 y C_6 .



Esquema A.1 Ejemplo del mecanismo de (dimerización-desintegración) del n-heptano.

5).- Los productos principales de los grupos C_8 , C_9 y C_{10} fueron aromáticos alquilados y se producen en etapas consecutivas a la desintegración del n-heptano. Un requisito para que se lleven a cabo estas reacciones de alquilación es que existan iones carbenio pequeños (C_3 , C_4) adsorbidos en la superficie del catalizador, implicando que las reacciones de desintegración y alquilación de aromáticos son rutas consecutivas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El análisis previo permite proponer un esquema de reacción-difusión simplificado para el proceso de hidroconversión selectiva (Figura A.2).

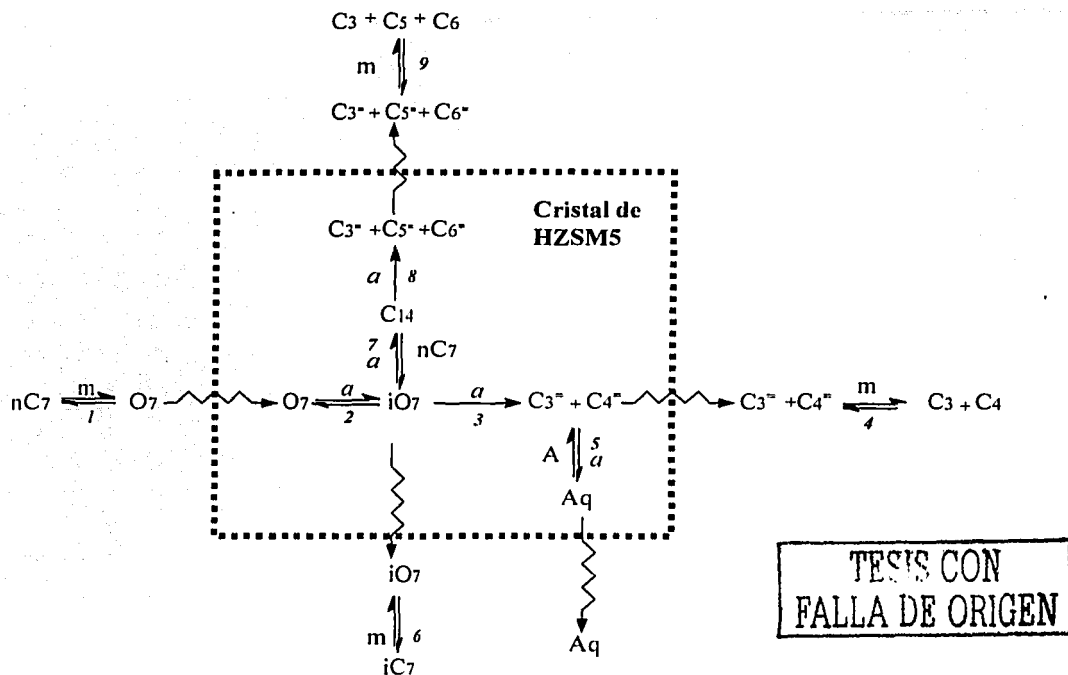


Figura A.2. Esquema global de reacción-difusión para la hidroconversión de n-heptano-tolueno sobre catalizadores bifuncionales.

La iniciación del proceso se desarrolla sobre los sitios metálicos del catalizador (m), por medio de reacciones de deshidrogenación del n-heptano (nC_7) para producir olefinas O_7 . El producto de esta reacción consiste de una olefina lineal (O_7) la cual se desorbe y transporta a un sitio ácido (a) en donde llevan a cabo reacciones de isomerización para generar iso-olefinas (iO_7). Estas iso-olefinas pueden seguir tres rutas, i) la primera es la desorción y transporte a un sitio metálico, donde se

saturará; ii) la segunda ruta posible es la desintegración de esta i-olefina en los sitios ácidos del catalizador mediante un mecanismo monomolecular, para dar como productos dos fragmentos pequeños, uno adsorbido y la otro en la fase gas (productos representados como $C_3^{\equiv} + C_4^{\equiv}$); iii) la tercera ruta es la dimerización-desintegración de un ion carbenio y una olefina $C_7=$ para producir fragmentos ligeros como los C_4 , C_5 y C_6 . Las olefinas C_3^{\equiv} , C_4^{\equiv} , C_5^{\equiv} y C_6^{\equiv} pueden desorberse y transportarse a los sitios metálicos para posteriormente saturarse y aparecer en la fase gas como fragmentos parafínicos. Los fragmentos olefínicos adsorbidos (C_3 y C_4), generados durante la desintegración de las i-olefinas (iO_7), pueden reaccionar con los aromáticos de la carga para dar como productos aromáticos alquilados (Aq), principalmente de los grupos C_9 y C_{10} .

Este esquema de reacción-difusión involucra a los principales grupos de productos observados durante los experimentos de hidroconversión de la mezcla sintética de n-heptano-tolueno. Adicionalmente se debe tener presente que a conversiones altas de n-heptano, las reacciones secundarias que producen una distribución de hidrocarburos diferente empezará a tomar mayor importancia.

A.4 Expresiones de rapidez de reacción

Se propusieron expresiones de rapidez del tipo Langmuir-Hinshelwood⁹ para cada una de las etapas químicas globales presentadas en la Figura A.2. Los procesos de transporte se tomaron en cuenta utilizando un factor de efectividad para cada reacción (Tabla A.1).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A.1 Etapas propuestas para las reacciones de hidroconversión de la mezcla de parafinas y aromáticos.

<i>Etapas</i>	<i>Rapidez relativa</i>	<i>Reacción global</i>
1) $nC_7 + m \rightleftharpoons (nC_7m)$	$(nC_7m) = K_1 P_{nC_7}(m)$	
2) $(nC_7m) + m \rightleftharpoons (O_7m) + (H_2m)$	lenta	$nC_7 \rightleftharpoons O_7 + H_2$
3) $(O_7m) \rightleftharpoons O_7 + m$	$(O_7m) = K_3 P_{O_7}(m)$	
4) $(H_2m) \rightleftharpoons H_2 + m$	$(H_2m) = K_4 P_{H_2}(m)$	
5) $O_7 + a \rightleftharpoons (O_7a)$	$(O_7a) = K_5 P_{O_7}(a)$	
6) $(O_7a) \rightleftharpoons (IO_7a)$	lenta	$O_7 \rightleftharpoons IO_7$
7) $(IO_7a) \rightleftharpoons IO_7 + a$	$(IO_7a) = K_7 P_{IO_7}(a)$	
8) $(IO_7a) \rightarrow (C_4^=a) + C_4^=$	lenta	$IO_7 \rightarrow 2C_4^=$
9) $(C_4^=a) \rightleftharpoons C_4^= + a$	$(C_4^=a) = K_9 P_{C_4^=}(a)$	
10) $A + a \rightleftharpoons (Aa)$	$(Aa) = K_{10} P_A(a)$	
11) $(Aa) + (C_4^=a) \rightleftharpoons (Aq_a) + a$	Lenta	$A + C_4^= \rightleftharpoons Aq$
12) $(Aq_a) \rightleftharpoons Aq + a$	$(Aq_a) = K_{12} P_{Aq}(a)$	
13) $IO_7 + m \rightleftharpoons (IO_7m)$	$(IO_7m) = K_{13} P_{IO_7}(m)$	
14) $(IO_7m) + (H_2m) \rightleftharpoons (IC_7m) + m$	lenta	$IO_7 + H_2 \rightleftharpoons IC_7$
15) $(IC_7m) \rightleftharpoons IC_7 + m$	$(IC_7m) = K_{15} P_{IC_7}(m)$	
16) $C_4^= + m \rightleftharpoons (C_4^=m)$	$(C_4^=m) = K_{16} P_{C_4^=}(m)$	
17) $(C_4^=m) + (H_2m) \rightleftharpoons (C_4m) + m$	Lenta	$C_4^= + H_2 \rightleftharpoons C_4$
18) $(C_4m) \rightleftharpoons C_4 + m$	$(C_4m) = K_{18} P_{C_4}(m)$	
19) $(IO_7a) + nC_7 \rightleftharpoons (C_{14}a)$	$(C_{14}a) = K_{19} K_7 P_{IO_7} P_{nC_7}(a)$	
20) $(C_{14}a) \rightarrow (C_3a) + C_5 + C_6$	lenta	$IO_7 + nC_7 \rightarrow C_3 + C_5 + C_6$
21) $(C_3a) \rightleftharpoons C_3 + a$	$(C_3a) = K_{21} P_{C_3}(a)$	

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Las expresiones de rapidez para las reacciones globales se muestran a continuación, donde las concentraciones superficiales de las diferentes especies adsorbidas se expresan en términos de sus presiones parciales de la fase gas. Las constantes aparentes k'_i son el producto de las constantes cinéticas k_i por su respectivo factor de efectividad η_i .

$$k'_i = k_i(\eta_i)$$

$$i) \quad nC_7 \rightleftharpoons O_7 + H_2 \quad r_2 = \theta_v^2 m_T (k_2' P_{nC7} - k_{-2}' P_{O7} P_{H2}) \quad (A.1)$$

$$ii) \quad O_7 \rightleftharpoons IO_7 \quad r_6 = \psi_v a_T (k_6' P_{O7} - k_{-6}' P_{IO7}) \quad (A.2)$$

$$iii) \quad IO_7 \rightarrow 2C_4= \quad r_8 = \psi_v a_T (k_8' P_{IO7}) \quad (A.3)$$

$$iv) \quad A + C_4= \rightleftharpoons Aq \quad r_{11} = \psi_v^2 a_T (k_{11}' P_A P_{C4=} - k_{-11}' P_{Aq}) \quad (A.4)$$

$$v) \quad IO + H_2 \rightleftharpoons IC_7 \quad r_{14} = \theta_v^2 m_T (k_{14}' P_{IO} P_{H2} - k_{-14}' P_{IC7}) \quad (A.5)$$

$$vi) \quad C_4= + H_2 \rightleftharpoons C_4 \quad r_{17} = m_T \theta_v^2 (k_{17}' P_{C4=} P_{H2} - k_{-17}' P_{C4}) \quad (A.6)$$

$$vii) \quad iO_7 + nC_7 \rightarrow C_5 + C_6 + C_3 \quad r_{20} = \psi_v a_T (k_{20}' P_{iO7} P_{nC7}) \quad (A.7)$$

donde:

$\theta_v = (m/m_T) =$ fracción vacía de sitios metálicos

$\psi_v = (a/a_T) =$ fracción vacía de sitios ácidos

$m_T =$ número total de sitios metálicos disponibles/ g_{cat}

$a_T =$ número total de sitios ácidos disponibles/ g_{cat}

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La fracción vacía de sitios tanto ácidos como metálicos se obtiene realizando un balance de sitios activos, con lo que se llega a las siguientes expresiones:

$$\theta_v = m/m_T = \frac{1}{1 + \sum K_j P_j} \quad (A.8)$$

$$\psi_v = a/a_T = \frac{1}{1 + \sum K_L P_L} \quad (\text{A.9})$$

La sumatoria para estas dos últimas expresiones se extiende para todas aquellas especies adsorbidas en cada tipo de sitio activo.

A.5 Balances de materia en un reactor de lecho fijo tipo flujo pistón

En un reactor de tubular de tipo flujo pistón isotérmico, los balances de materia para cada una de las especies o grupo participante en el esquema global de reacción, se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\frac{dF_j}{dW} = \sum_{i=1}^M v_{ij} \times r_i \quad (\text{A.10})$$

donde:

F_j = flujo molar del componente j

W = masa de catalizador

v_{ij} = coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Por ejemplo los balances de materia para el *n*-heptano, las olefinas y los aromáticos alquilados quedan expresados de la siguiente forma:

n-heptano:

$$\frac{dF_{nC7}}{dW} = -r_2 - r_{20} = -\theta_v^2 m_T (k'_2 P_{nC7} - k'_{-2} P_{O7} P_{H2}) - \psi_v a_T (k'_{20} P_{iO} P_{nC7}) \quad (\text{A.11})$$

heptenos:

$$\frac{dF_{O7}}{dW} = r_2 - r_6 = \theta_v^2 m_T (k'_2 P_{nC7} - k'_{-2} P_{O7} P_{H2}) - \psi_v a_T (k'_6 P_{O7} - k'_{-6} P_{iO7}) \quad (\text{A.12})$$

iso-heptenos:

$$\frac{dF_{iO7}}{dW} = r_6 - r_8 - r_{14} - r_{20} = \psi_{\nu} a_T (k'_6 P_{O7} - k'_{-6} P_{iO7}) - \psi_{\nu} a_T (k'_8 P_{iO7}) - \theta_{\nu}^2 m_T (k'_{14} P_{iO7} P_{H2} - k'_{-14} P_{iC7}) - \psi_{\nu} a_T (k'_{20} P_{iO} P_{nC7}) \quad (A.13)$$

olefinas pequeñas:

$$\frac{dF_{C4}}{dW} = 2r_8 - r_{11} - r_{17} = 2\psi_{\nu} a_T (k'_8 P_{iO7}) - \psi_{\nu}^2 a_T (k'_{11} P_A P_{C4} - k'_{-11} P_{Aq}) - m_T \theta_{\nu}^2 (k'_{17} P_{C4} P_{H2} - k'_{-17} P_{C4}) \quad (A.14)$$

aromáticos alquilados:

$$\frac{dF_{Aq}}{dW} = r_{11} = \psi_{\nu}^2 a_T (k'_{11} P_A P_{C4} - k'_{-11} P_{Aq}) \quad (A.15)$$

A.6 Comentarios acerca del modelo formulado

El modelo formulado previamente se utilizará para analizar de forma cualitativa la relación existente entre la concentración de los intermediarios olefinicos y el balance ácido/metal del catalizador. Debido a que la concentración de olefinas generalmente es baja, y su concentración no se modifica apreciablemente, se puede aplicar la suposición de estado estacionario para los diferentes tipos de alquenos participantes en el esquema de reacción:

heptenos:

$$\frac{dF_{O7}}{dW} = 0 \quad (A.16)$$

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

$$\theta_{\nu}^2 m_T (k'_2 P_{nC7} - k'_{-2} P_{O7} P_{H2}) = \psi_{\nu} a_T (k'_6 P_{O7} - k'_{-6} P_{iO7}) \quad (A.17)$$

para el caso particular donde θ_{ν} y ψ_{ν} no dependan de la composición, la ecuación anterior quedará expresada de la siguiente forma:

$$P_{nC7} = \frac{P_{O7}P_{H2}}{K_{e2}} + \frac{\sigma}{k'_2} (k'_6 P_{O7} - k'_{-6} P_{iO7}) \quad (A.18)$$

donde $\sigma = \frac{\psi_v a_T}{\theta_v^2 m_T}$ representa el balance (ácido/metal) del catalizador

Para el caso de los iso-heptenos y olefinas pequeñas obtendremos expresiones similares:

$$\frac{dF_{iO7}}{dW} = 0 \quad (A.19)$$

$$\psi_v a_T (k'_6 P_{O7} - k'_{-6} P_{iO7}) - \psi_v a_T (k'_8 P_{iO7}) - \psi_v a_T (k'_{20} P_{iO} P_{nC7}) = \theta_v^2 m_T (k'_{14} P_{iO7} P_{H2} - k'_{-14} P_{iC7}) \quad (A.20)$$

$$P_{iC7} = K_{e14} P_{iO7} P_{H2} - \frac{\sigma}{k'_{-14}} (k'_6 P_{O7} - (k'_{-6} + k'_8 + k'_{20} P_{iO}) P_{iO7}) \quad (A.21)$$

olefinas pequeñas:

$$\frac{dF_{C4}}{dW} = 0 \quad (A.22)$$

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

$$2\psi_v a_T (k'_8 P_{iO7}) - \psi_v^2 a_T (k'_{11} P_A P_{C4} - k'_{-11} P_{Aq}) = m_T \theta_v^2 (k'_{17} P_{C4} P_{H2} - k'_{-17} P_{C4}) \quad (A.23)$$

$$P_{C4} = K_{e17} P_{C4} P_{H2} + \frac{\sigma}{k'_{-17}} (2k'_8 P_{iO7} - \psi_v (k'_{11} P_A P_{C4} - k'_{-11} P_{Aq})) \quad (A.24)$$

Un análisis de las expresiones (A.18), (A.21) y (A.24) permitirá estudiar el efecto del balance ácido/metal bajo dos situaciones extremas:

i) Cuando exista una función metálica fuerte y/o un exceso de metal en el catalizador (σ pequeño), dichas expresiones indican que se logrará establecer un equilibrio entre las parafinas y sus olefinas correspondientes. El segundo término del lado derecho de dichas expresiones será muy pequeño y por lo tanto la concentración de olefinas estará afectada por aquellos factores que modifiquen el equilibrio entre las parafinas y las olefinas (temperatura, presión de operación y relación H_2/HC).

ii) Por otra parte, una deficiencia de metal en el catalizador o una baja capacidad hidrogenante (σ grande) provocará una desviación, con respecto al equilibrio, entre las olefinas y sus parafinas correspondientes, la cual estará determinada por el segundo término del lado derecho de dichas ecuaciones.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso de hidroconversión selectiva, el caso (i) corresponde a un catalizador como el $Pt/HZSM5(10)-Al_2O_3$ pre-reducido (capítulo 3). Con este catalizador la concentración de olefinas disminuye de forma importante, con respecto al catalizador monofuncional. Por lo tanto, bajo las condiciones de operación del estudio (presión parcial de H_2 alta) el equilibrio entre parafinas y olefinas se encontrará desplazado hacia la hidrogenación. Esto tendrá un efecto importante sobre todas las reacciones que requieren de olefinas para llevarse a cabo. Las reacciones de alquilación aromática, las cuales requieren de olefinas pequeñas como reactivo, sufrirán una disminución en su rapidez de reacción, ya que esta depende de la presión parcial de estos hidrocarburos (ecuación A.15). Esto explica la escasa formación de aromáticos alquilados observada experimentalmente con el catalizador $Pt(0.3)/HZSM5(10)-Al_2O_3$ pre-reducido.

Con los catalizadores que contienen una función hidrogenante débil (Ni o Mo pre-sulfurados) la concentración experimental de olefinas fue mayor comparada con el caso anterior. En este caso el equilibrio entre parafinas y olefinas difícilmente se establecerá, y la concentración de dichas especies en la fase gas aumentará ante la falta de una función hidrogenante suficientemente fuerte. Con estos catalizadores las reacciones de alquilación fueron favorecidas, y de hecho cuando se incrementó experimentalmente la concentración de olefinas mediante la adición de n-hepteno a la carga, la producción de aromáticos alquilados C_8+ aumentó de forma importante.

Finalmente cabe mencionar que tanto la determinación de parámetros como la validación del modelo antes propuesto es una etapa que actualmente se encuentra en desarrollo. Para esto se prepararon catalizadores bifuncionales con diferente relación ácido/metal, y se diseñó un programa experimental para poder ajustar la distribución de productos obtenida experimentalmente, al modelo propuesto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias

- (1) Degnan, T. F.; Kennedy, C. R. Impact of Catalyst Acid/Metal Balance in Hydroisomerization of Normal Paraffins. *AIChE J.* **1993**, Vol. 39, No. 4, 607.
- (2) Ocaranza, S. E. Tesis de Doctorado, Facultad de Química UNAM, en proceso de redacción.
- (3) Astarita, G., *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*, Amsterdam, Elsevier, **1991**.
- (4) Sapre, A. V.; Krambeck, F. J. (Eds.), *Chemical Reactions in complex Mixtures*, Van Nostrand Reinhold N.Y., **1991**.
- (5) Bhole, N. A.; Klein M. T.; Bischoff K. B. The Delplot technique: A new method for reaction pathway analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 313-316.
- (6) Coonradt, M. L.; Garwood, W. E. Mechanism of hydrocracking. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 38.
- (7) Sie, T. S. Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 1. Discussion of Existing Mechanisms and Proposal of a New Mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 1881.
- (8) Meusinger, J.; Liers, J.; Mosch, A.; Reschetilowski, W. Cracking of n-Heptane on Metal-Free H-ZSM-5 Zeolite at High Hydrogen Pressure. *J. Catal.* **1994**, 148, 30.
- (9) Smith, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, **1973**.
- (10) Van Trimont, P. A.; Marin, G. B.; Froment G.F. Reforming of C₇ hydrocarbons on a sulfided commercial Pt/Al₂O₃ catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 51-57.
- (11) Haag, W. O.; Dessau, R. M. Duality of Mechanism for Acid-Catalyzed Paraffin Cracking. En *Proceedings of the Eighth International Congress on Catalysis, Berlin*, Dechema Frankfurtam-Main, **1984**, 2, 305.
- (12) Froment, G. F., *Catalysis Today*, **1987**, 1, 455.
- (13) Baltanas, M. A.; Vansina, H.; Froment, G. F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1983**, 22, 531.
- (14) Baltanas, M. A.; Van Raemdonck, K. K.; Froment, G. F.; Mohedas, S. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1989**, 28, 899.
- (15) Thybaut, J. W; Marin G. B.; Baron G. V.; Jacobs P. A.; Martens J. A. Alkene Protonation Enthalpy Determination from Fundamental Kinetic Modeling of Alkane Hydroconversion on Pt/H-(US)Y-Zeolite. *Journal of Catalysis*, **2001**, 202, 324-339.
- (16) Martens, G. G.; Marin, G. B.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; Baron, G. V. A Fundamental Kinetic Model for Hydrocracking of C₈ to C₁₂ Alkanes on Pt/US-Y Zeolites. *Journal of Catalysis*, **2000**, 195, 253-267.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice B

Estudio de caracterización complementario

B.1 Composición de bulto

La composición de la zeolita HZSM5, determinada por fluorescencia de rayos X, se presenta en la Tabla B.1. Los porcentajes de impurezas presentes en esta muestra son pequeños comparados con aquellos de los principales constituyentes de la zeolita (SiO_2 y Al_2O_3). Tomando como referencia estos datos, se calculó la concentración de aluminio en la zeolita: 1.2397×10^{20} (átomos de Al/g de zeolita), lo cual es una medida de la concentración teórica de sitios ácidos de Brönsted en este material. Este resultado se infiere tomando en consideración los resultados de ^{27}Al -RMN, los cuales indicaron que el aluminio presente en la zeolita pura se encuentra principalmente en coordinación tetrahédrica (ver el Capítulo 4).

Tabla B.1 Composición de bulto de la zeolita HZSM5

Componente	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5
% peso	97.57	1.71	0.17	0.002	0.03	0.31	0.05	0.07	0.07	0.02

B.2 Propiedades texturales

Como se aprecia en la Tabla B.2 las propiedades texturales de los catalizadores con Ni sólo se modificaron ligeramente con la muestra de alta carga metálica (3.5% de Ni). De igual forma, para los catalizadores que contienen Pt no se presentaron cambios importantes en el volumen de poro, para ambas cargas metálicas utilizadas. Esto se debe a los bajos porcentajes de metal empleados en estos catalizadores. En contraste para el catalizador con 9% de Mo existe una disminución importante en el volumen de poro y área superficial, indicando que en esta muestra las especies de Mo bloquean parcialmente los poros del catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla B.2 Propiedades texturales para los catalizadores bifuncionales Metal/HZSM5(10)-Al₂O₃

%Metal	0%	1% Ni	3.5% Ni	3%Mo	9% Mo	0.3%Pt	0.5%Pt
A (m ² /g)	271	274	259	271	234	267	263
Vp (cm ³ /g)	0.44	0.43	0.42	0.42	0.36	0.42	0.41

B.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura B.1 se comparan los difractogramas de las muestras Ni(1)/HZSM5, Pt(0.4)/HZSM5 y la zeolita sin metal. Las líneas de difracción para las muestras con Ni o Pt coinciden con las correspondientes a la muestra sin metal, indicando que la estructura cristalina de la zeolita se conserva después de la incorporación de dichos porcentajes de estos metales. La intensidad de las líneas de difracción disminuye sólo ligeramente para las muestras con Ni y Pt, lo cual puede estar relacionado con el efecto de dilución y los cambios en las propiedades de difracción, que origina la propia incorporación de los metales.

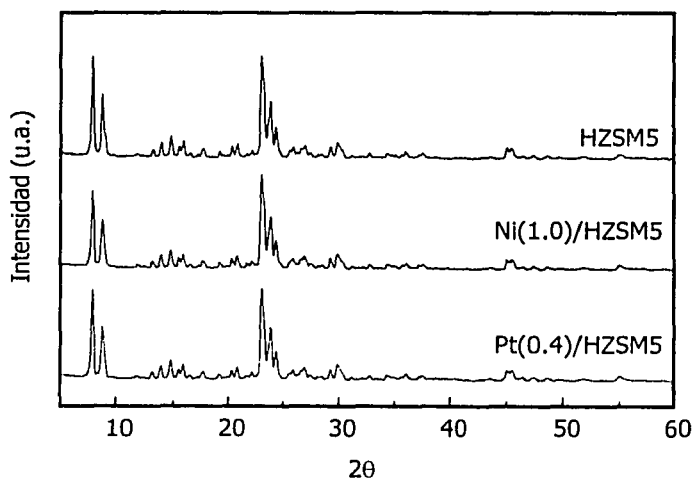


Figura B.1 Difractogramas para diferentes muestras soportadas sobre la zeolita HZSM5.

B.4 Acidez superficial

Desorción de amoníaco a temperatura programada para los Catalizadores (Ni, Mo, Pt)/HZSM5(x)-Al₂O₃

Utilizando la técnica de TPD de NH₃ también se caracterizaron los catalizadores con Ni (1 y 3.5%), Mo (3 y 10%) y Pt (0.2 y 0.5%), con objeto de determinar las variaciones de acidez al impregnar diferentes cargas de estos metales sobre un soporte HZSM5(10)-Al₂O₃. El estado del componente metálico en estas muestras probablemente será diferente al que prevalecerá a las condiciones de reacción, en donde el metal se encontrará parcialmente sulfurado o reducido. Sin embargo, debido a que las características ácidas de los catalizadores están determinadas principalmente por la acidez de la zeolita y esta no sufre modificaciones drásticas durante los tratamientos de sulfuración o reducción, esta técnica nos proporciona información sobre los cambios en acidez que ocurren después de la incorporación de los diferentes metales en los soportes ácidos.

En la Tabla B.3 se presenta un análisis cuantitativo de los termogramas de NH₃-TPD para diferentes catalizadores bifuncionales. En esta tabla los termogramas se dividieron en tres zonas, caracterizadas por su "fuerza" de acidez: débil: T_{amb}-200 °C; media: 200-300 °C y fuerte: 300-T_{final}).

La incorporación de Ni al catalizador monofuncional (1 y 3.5%) origina un pequeño decremento (5 y 13%, respectivamente) en la acidez fuerte de los catalizadores calcinados, mientras que la acidez tanto débil como media prácticamente no se modifican. Estos cambios en acidez se asocian con el proceso de intercambio iónico que ocurre entre las especies de N²⁺ y los sitios de Brönsted de la zeolita¹.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Tabla B.3 Resultados acidez (TPD-NH₃) para diferentes catalizadores bifuncionales Metal/HZSM5(10)-Al₂O₃.

	μmoles de NH ₃ /g						
	Sin metal	Ni(1)	Ni(3.5)	Mo(3)	Mo(9)	Pt(0.3)	Pt(0.5)
Tamb-200 °C	210.2	209.7	196.9	228.9	150.9	234.2	225.2
200-300 °C	83.45	80.39	80.57	69.24	61.80	85.69	80.05
300-Tfinal °C	150.29	142.50	130.70	122.57	85.21	151.79	144.77
Total	444	432.6	408.2	420.8	298	471.7	450

El número de sitios de acidez media y fuerte de la muestra Mo(3)/HZSM5 disminuyó 17% y 18% respectivamente, comparado con el catalizador monofuncional, mientras que su acidez débil se incrementó sólo ligeramente (9%). Un comportamiento similar se aprecia para la muestra con 9% de

Mo. En esta muestra la acidez total disminuyó aproximadamente 30%, como resultado del decremento de la acidez débil (26%) y media (28%), tomando como referencia al catalizador monofuncional.

Las muestras impregnadas con 0.3 y 0.5% de Pt mostraron cambios pequeños en sus propiedades ácidas, sólo se apreció un ligero incremento en la acidez débil y media de estas muestras.

B.5 Espectroscopia FT-RAMAN

En la Figura B.2 se presentan los espectros FT-IR RAMAN para diferentes muestras de catalizador con Mo y Mo-P soportadas sobre HZSM5(20)-Al₂O₃. Esta caracterización se utilizó para corroborar el efecto del fósforo sobre la distribución de Mo en los catalizadores. Los catalizadores con 3% de Mo con y sin fósforo presentan un espectro similar, con una banda ancha centrada en 950 cm⁻¹, la cual generalmente se asocia con la interacción molibdeno-alúmina²⁻⁴. Este resultado indica que el fósforo tiene un efecto poco importante sobre la distribución de las especies de Mo en catalizadores con cargas bajas de Mo. En este caso las especies de Mo o Mo-P interaccionan preferentemente con la superficie de la alúmina, dando como resultado especies metálicas difíciles de reducir (ver resultados de TPR).

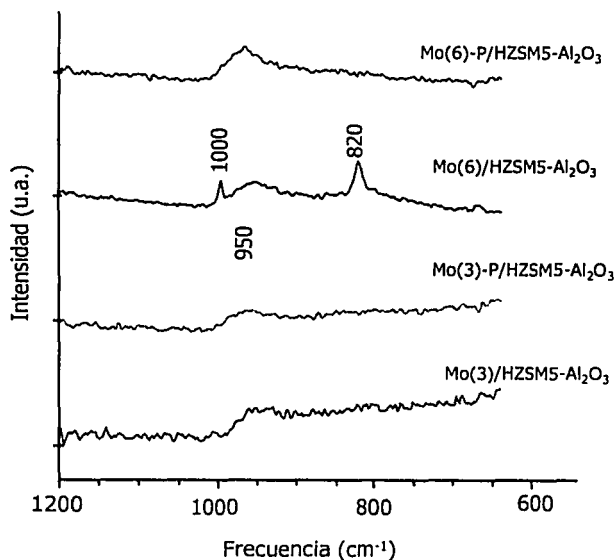


Figura B.2 Espectros Ft-IR RAMAN en la región 600-1200 cm⁻¹ para diferentes formulaciones de catalizador.

Cuando la carga de Mo se duplicó, la formación de especies de MoO_3^{3-5} se vio favorecida. Estas especies se caracterizan por las bandas centradas en 820 y 1000 cm^{-1} . En este caso la incorporación de fósforo limita la formación de dichas especies, permitiendo una mejor distribución del Mo en los catalizadores.

Referencias

- (1) Romero, M. D.; de Lucas, A.; Calles, J. A.; Rodríguez, A. *Appl. Catal. A: General* **1996**, 146, 425-441.
- (2) Jeziorowski, H.; Knözinger, H. Raman and ultraviolet spectroscopic Characterization of Molybdena on alumina catalysts. *The J. of Phys. Chem.*, **1979**, vol. 83, no. 9, 1166-1173.
- (3) Medema, J.; van Stam, C.; de Beer, V. H. J.; Konings, A. J. A.; Koningsberger, D. C. Raman spectroscopic study of Co-Mo/ γ - Al_2O_3 catalysts. *J. Catal.* **1978**, 53, 386-400.
- (4) Cheng, C. P.; Schrader, G. L. Characterization of supported Molybdate catalysts during preparation using Laser Raman spectroscopy. *J. Catal.* **1979**, 60, 276-294,.
- (5) Wachs, I.E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide Catalysis. *Catalysis Today*. **1996**, 27, 437-455.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice C

Estimación de la influencia de las resistencias internas en el proceso de hidroconversión selectiva

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C.1 Introducción

Debido a que las dimensiones de los poros de la zeolita HZSM5 (0.53 x 0.56 nm para los canales rectos y 0.51 x 0.55 nm para los canales en "zig-zag")¹ son muy parecidas a las dimensiones moleculares críticas de los reactivos y de algunos productos de reacción, es muy probable que en el proceso de hidroconversión selectiva se presente la peculiar *catálisis con selectividad de forma*.² En la catálisis con selectividad de forma tanto las restricciones estéricas como los procesos de transporte interno (incluyendo el régimen difusivo configuracional) influirán sobre la actividad y selectividad del catalizador.^{3,4,5}

En esta tesis se utilizó la zeolita HZSM5 con el objeto de aprovechar sus propiedades de selectividad de forma para incrementar el número de octano de las mezclas modelo de gasolina FCC hidrotratada. Las ventajas que proporcionará el uso de la zeolita HZSM5 en la hidroconversión de una carga real de gasolina FCC hidrotratada son varias; en principio, al actuar como una malla molecular, la zeolita HZSM5 permitirá transformar selectivamente los compuestos de bajo número de octano excluyendo, por sus dimensiones moleculares, a hidrocarburos de alto octano. Adicionalmente, la menor difusividad efectiva de algunos reactantes voluminosos de alto número de octano, causará una disminución en su reactividad en los microporos de la zeolita, permitiendo conservar su aportación al RON de la gasolina. Por otro lado la alta resistencia al envenenamiento de esta zeolita también se encuentra relacionada con las restricciones estéricas que limitan la formación de los precursores de carbón en el catalizador.²

Por lo tanto en esta sección se analizará la influencia de los procesos de difusión interna en los experimentos de hidroconversión selectiva. Los catalizadores utilizados en el estudio están constituidos por un sistema poroso bimodal, con microporos en el interior de los cristales de la zeolita y mesoporos en la matriz de alúmina. Por lo tanto a continuación se utilizarán los criterios desarrollados por Mears⁶ y Weisz⁷ para estimar la importancia de las resistencias a la transferencia de masa intra-partícula e intra-cristal, respectivamente.

C.2 Estimación de las resistencias internas en la partícula de catalizador

Para estimar la influencia de las resistencias internas en los macroporos de un catalizador bi-disperso, Karger³ y Chen⁴, recomiendan utilizar los criterios tradicionales desarrollados por Mears⁶. De acuerdo con Mears para asegurar que $\eta \geq 0.95$ en una partícula isotérmica esférica, el criterio requiere que:

$$\frac{(r_{\text{obs}})(r_p^2)}{(C_s)(D_e)} < 1 \quad (\text{C.1})$$

donde:

r_{obs} = rapidez de reacción observada experimentalmente (mol/s cm³)

r_p = radio de la partícula de catalizador (cm)

C_s = Concentración de reactivo en la superficie del catalizador (mol/cm³)

D_e = difusividad efectiva (cm²/s)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para evaluar la rapidez de reacción se seleccionaron datos obtenidos con un catalizador típico de este estudio (Mo(3)/HZSM5(20)-Al₂O₃). Se seleccionó un experimento donde el reactor operó como reactor diferencial, en el cual la conversión de n-heptano fue de 3.7%. Las condiciones de operación en el experimento fueron las siguientes: T=315 °C, P=28 kg/cm², H₂/HC=2 mol/mol, el flujo molar total de reactivos fue de 0.385 mol/h. La alimentación al reactor fue una mezcla de n-heptano (62.29% mol), tolueno (26.74 % mol) y metilciclohexano (10.83 %mol).

Para calcular la rapidez de reacción se utilizó el balance de materia en un reactor diferencial⁸:

$$r_{\text{obs}} = \frac{F_{A_0} \Delta X}{W} \quad (\text{C.2})$$

ΔX = conversión del reactivo (3.7%)

F_{A_0} = flujo molar de reactivo a la entrada (0.0805 mol/h)

W = masa de catalizador (0.2 g)

La sustitución de los valores anteriores en la ecuación (2) dio el siguiente resultado para la rapidez de reacción: $r_{\text{obs}} = 0.0152 \text{ mol/h g}_{\text{cat}}$.

La difusividad efectiva en los mesoporos de la matriz de alúmina fue calculada utilizando la expresión que combina la difusividad molecular (D_{AB}) y la difusividad de Knudsen (D_k)⁸.

$$De = \frac{\epsilon D}{\tau} \quad (C.3)$$

$$D = \frac{1}{1/D_{AB} + 1/D_k} \quad (C.4)$$

Los valores estimados para la porosidad del catalizador (ϵ) y del factor de tortuosidad (τ) fueron 0.5 y 2.5 respectivamente⁹. Un dato adicional para el cálculo de la difusividad de Knudsen es el diámetro de poro del catalizador el cual fue determinado utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno ($d_p = 44 \text{ \AA}$).

El valor estimado para la difusividad efectiva utilizando las correlaciones anteriores fue:

$$De = 1.03 \times 10^{-3} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

Los datos restantes para evaluar el criterio (C.1) son la concentración de reactivo en la superficie del catalizador, la cual se consideró igual a su valor de la fase fluida ($C_s = 1.168 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$) debido a que las resistencias externas fueron poco importantes en los experimentos (capítulo 3). El radio de la partícula de catalizador (r_p) tiene un valor aproximado de 0.0125 cm.

Con esta información el criterio (C.1) tomó el siguiente valor:

$$\frac{(r_{\text{obs}})(r_p^2)}{(C_s)(D_e)} = 5.07 \times 10^{-3} < 1$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Debido a que el criterio anterior se satisface, este resultado indica que los procesos de transporte interno en los poros de la matriz de alúmina son poco importantes. Por lo tanto ahora se verificará la importancia de las resistencias internas en el interior de los cristales de la zeolita.

C.3 Estimación de las resistencias internas en los cristales de la zeolita HZSM5

Para estimar la importancia de los procesos de difusión interna en los microporos de la zeolita se recomienda utilizar la siguiente correlación^{10,11,12}, también conocida como el número de Weisz⁷.

$$W_z = \eta_z \phi_z^2 = \frac{1}{(C_A)_{\text{oz}}} \left(\frac{-dn_A}{V_z dt} \right) L_z^2 D_z \quad (C.5)$$

El tamaño de cristal de la zeolita fue determinado por microscopía electrónica, dando un diámetro promedio de 3 μm , por lo tanto la longitud característica de la partícula considerando geometría esférica es $L = (dz/6) = 3.33 \times 10^{-5}$ cm.

La rapidez de reacción experimental corresponde a la rapidez de transformación de n-heptano y fue calculada de la forma explicada anteriormente para un reactor diferencial, en este caso la rapidez de reacción se proporciona por unidad de volumen de la zeolita:

$$\left(\frac{-dn_A}{V_z dt} \right) = 4.21 \times 10^{-5} \text{ mol/s cm}^3$$

La difusividad efectiva del n-heptano en los cristales de la zeolita ZSM5 fue tomada de los valores reportados por Post⁵ para un hidrocarburo C_7 . $D_z = 1 \times 10^{-8}$ cm^2/s . Entre los datos disponibles en la literatura este valor representa el límite inferior para un hidrocarburo de este tipo, ya que por ejemplo en el caso del n-hexano, Haag¹³ reportó un valor aproximado de 10^{-5} cm^2/s .

La concentración de reactivo en la superficie de la zeolita fue la misma que para la fase gas, en vista de que tanto las resistencias externas como las resistencias internas en los mesoporos del catalizador fueron poco importantes $(C_A)_{oz} = 1.168 \times 10^{-4}$ mol/ cm^3 .

El dato para la densidad de los cristales de zeolita ZSM5 fue tomado del estudio de Heering¹⁰ $\rho_z = 2$ g/ cm^3 .

Haciendo uso de la información anterior se obtuvo el siguiente resultado:

$$W_z = \eta_z \phi_z^2 = \frac{1}{(C_A)_{oz}} \left(\frac{-dn_A}{V_z dt} \right) \frac{L_z^2}{D_z} = 0.040$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Utilizando la expresión para el factor de efectividad de una partícula con geometría esférica (ecuación C.6) se obtuvo un valor para $\eta_z > 0.9$.

$$\eta_z = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (\text{C.6})$$

Los resultados presentados previamente indicaron que las resistencias difusionales internas en los mesoporos del catalizador son de poca importancia en el proceso de hidroconversión selectiva.

Con respecto a las resistencias internas en los microporos de la zeolita, el análisis realizado para la transformación de n-heptano indicó que aún con un valor estimado de difusividad efectiva muy pequeño (1×10^{-8} cm²/s), los procesos de transporte interno en los poros de la zeolita resultan de poca importancia, lo cual se debe tanto al diámetro crítico de la molécula lineal de n-heptano (menor de 5 Å), como al tamaño de cristal de la zeolita ($d_z = 3 \mu\text{m}$).

Cuando se analizó la importancia de las resistencias internas para la transformación del tolueno, tomando en este caso un valor de difusividad efectiva similar al reportado para el benceno o p-xileno (Tabla 1), se pudo apreciar que las resistencias internas también fueron de poca importancia en el proceso. Sin embargo para el caso del o-xileno, el número de Weisz tomó un valor relativamente grande (6.15) indicando que el proceso de difusión interna fue lento comparado con el proceso químico de la reacción. Por lo tanto para los aromáticos alquilados de mayor peso molecular se espera que las resistencias internas sean de mayor importancia en el proceso.

Tabla 1 Difusividad de algunos hidrocarburos sobre ZSM5 a 315 °C¹⁴

Hidrocarburo	Tamaño (Å)	De (cm ² /s)	Wz	referencia
n-heptano		10^{-8}	0.04	5
benceno	6.3	10^{-7}	0.006	14
p-xileno	6.3	10^{-7}	--	14
o-xileno	6.9	10^{-10}	6.15	14
1,3,5-trimetilbenceno	7.8	10^{-12}	--	14
Pentametilbenceno	7.8	10^{-12}	--	14

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C.4 Efecto de las propiedades de selectividad de forma de la zeolita HZSM5 sobre las rutas de reacción del proceso

El estudio del proceso de hidroconversión selectiva (Capítulo 3) mostró algunas evidencias experimentales de que las propiedades de selectividad de forma de la zeolita HZSM5 influyen de forma importante sobre la actividad y selectividad de los catalizadores.

1). La baja producción de los isómeros Dimetil-pentanos, en la hidroconversión de las mezclas modelo es el resultado de factores estéricos y difusionales en los poros de la zeolita HZSM5. Experimentalmente se ha encontrado que la difusividad efectiva para estos isómeros en la zeolita

HZSM5, es menor con respecto a la difusividad efectiva para la molécula lineal de n-heptano o de los isómeros metil-hexanos^{2,15}.

2). El orden de reactividad para los aromáticos de la mezcla de n-heptano-benceno-tolueno (capítulo 3), fue benceno>tolueno, lo cual también es originado por los efectos de transporte interno en las cavidades de la zeolita, como resultado de la menor difusividad efectiva del tolueno⁵.

3). Debido a su diámetro molecular, algunos aromáticos alquilados como el o-xileno, y otros productos C₈+ presentan problemas de transporte en las cavidades de la zeolita HZSM5. Anteriormente se estimó que el transporte del p-xileno ocurre con relativa facilidad en la zeolita HZSM5, mientras que el o-xileno presenta restricciones difusionales importantes en los poros de la zeolita, lo cual afecta su transporte hacia la fase fluida, disminuyendo de esta forma su rendimiento. Los resultados experimentales presentados en el capítulo 3, confirman esta observación ya que se encontró un exceso de p-xileno en la mezcla de sus isómeros con respecto a su composición de equilibrio.

4). Otras características importantes de la distribución de productos, se relacionan también con las propiedades de selectividad de forma de la zeolita HZSM5. Por ejemplo, la baja producción de hidrocarburos pesados C₁₀+, es el resultado de las restricciones estéricas en las cavidades de la zeolita. Este resultado es importante en este proceso, ya que algunos de estos productos pesados se consideran precursores de carbón en el catalizador². Esta es una de las razones por las cuales la zeolita HZSM5 ha sido seleccionada en este estudio.

Los resultados previos indican que debido a las propiedades de selectividad de forma de la zeolita HZSM5, es muy probable que la rapidez de las reacciones globales del proceso de hidroconversión selectiva se encuentre afectada por procesos de transporte interno. Este efecto, como se vio anteriormente, será más importante para los hidrocarburos de mayor diámetro crítico. Adicionalmente se espera que los efectos de contradifusión también afecten el transporte de reactivos y productos en las cavidades de la zeolita.

Por lo tanto, como se menciona en el Apéndice A, las constantes de rapidez de reacción que aparecen en las expresiones A.1-A.7 se consideran como constantes aparentes, las cuales serán el producto del término cinético por su respectivo factor de efectividad, $k'_i = \eta_i(k_i)$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias

- (1) Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. Atlas of zeolite structure types, 4th revised edition, Elsevier, **1996**.
- (2) Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Dwyer, F. G. Shape Selective Catalysis in Industrial Applications. 2nd. Ed., Marcel Dekker, Inc., **1996**.
- (3) Karger J.; Ruthven D. M. Diffusion in zeolites and other microporous solids. John Wiley and Sons. **1992**.
- (4) Chen, N. Y.; Degnan, T. F.; Smith C. M. Molecular transport and reaction in zeolites, VCH, **1994**.
- (5) Post, M. F. M. Diffusion in zeolites molecular sieves; En, Introduction to zeolite science and practice, (Van Bakkum H. Et al eds.) *Stud, Surf. Sci. Catal.* Vol. 58, **1991**.
- (6) Mears, D. E. Test for transport limitations in experimental catalytic reactors. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **1971**, 10, No. 4.
- (7) Weisz, P. B. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis. *Advances in Catalysis* **1962**,13, 137.
- (8) (a) Smith, J. M. Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, **1973**. (b) Satterfield C. N. Mass transfer in heterogeneous Catalysis, M.I.T. Press, **1970**.
- (9) Ruckenstein, E.; Valdyanathan, A. S.; Youngquist G. R. Sorption by solids with bi-disperse pore structures. *Chem. Eng. Sci.* **1971**, 26, 1305.
- (10) Heering, J.; Kotter, M.; Reikert, L. Diffusion and catalytic reaction in zeolite ZSM5. *Chem. Eng. Sci.* **1982**, 37, 4, 581-584.
- (11) García, S. F.; Weisz, P. Effective Diffusivities in zeolites. *J. Catal.* **1990**, 121, 294-311.
- (12) Xiao, J.; Wei, J. Diffusion Mechanisms of hydrocarbons in zeolites. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, No. 5, 1123.
- (13) Haag, W. O.; Lago R. M.; Weisz, P. B. Transport and reactivity of hydrocarbon molecules in shape selective zeolite. *Faraday Discussion Chem. Soc.* **1982**, 317.
- (14) Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L. Crystal structure and structure-related properties of ZSM5. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2238.
- (15) Raybaud, P.; Patriceon, A.; Toulhoat, H. The origin of the C₇-Hydroconversion Selectivities on Y, β , ZSM-22, ZSM-23 and EU-1 zeolites. *J. Catal.* **2001**, 197, 98-112.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice D

Mecanismos de reacción seleccionados

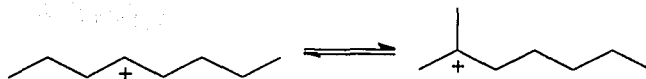
Tabla D.1 Calores de formación de los iones alquil-arbenio reportados por Franklin.¹

Ion carbenio	Tipo de ion	ΔH_f (kcal/mol)
Metilo	primario	258
Etilo	primario	225
n-propilo	primario	218
n-butilo	primario	211
isopropilo	secundario	194
Sec-butilo	secundario	190
Tert-butilo	terciario	174

Tipo A: El número de ramificaciones permanece constante (vía desplazamientos de hidruro y de grupos alquilo).



Tipo B: El número de ramificaciones se incrementa o decrece (vía ciclopropano protonado no-clásico)

**Figura D.1** Clasificación de los arreglos de los iones alquil-carbenio.²

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

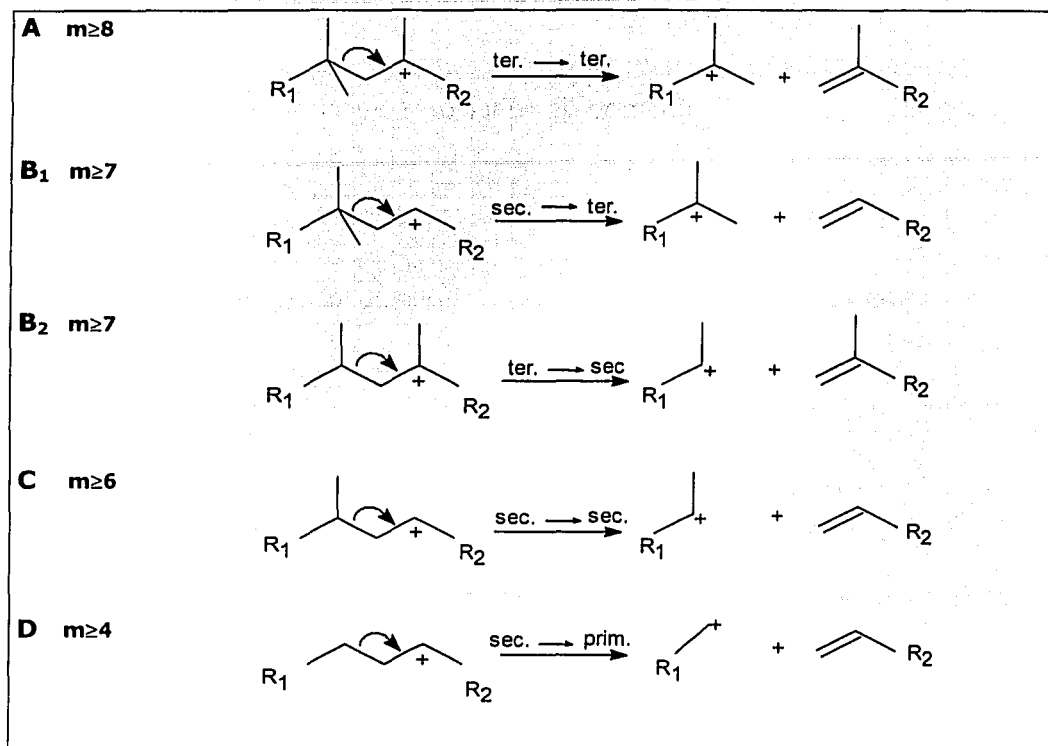


Figura D.2 Clasificación de los tipos de escisión de los iones alquil-carbenio³.

La escisión β tipo A inicia con un ion carbenio terciario y termina con otro terciario (se requieren tres ramificaciones arregladas en las posiciones α , α , γ y un mínimo de 8 átomos de carbono). La escisión β tipo B inicia con un ion carbenio secundario y termina con uno terciario o viceversa (se requieren dos ramificaciones en las posiciones α , α y α , γ , respectivamente y un mínimo de 7 átomos de carbono). La escisión β tipo C inicia con un ion carbenio secundario y produce otro ion secundario (se requiere al menos una ramificación y un mínimo de 6 átomos de carbono). La escisión β tipo D inicia con un ion carbenio secundario y produce un ion primario.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

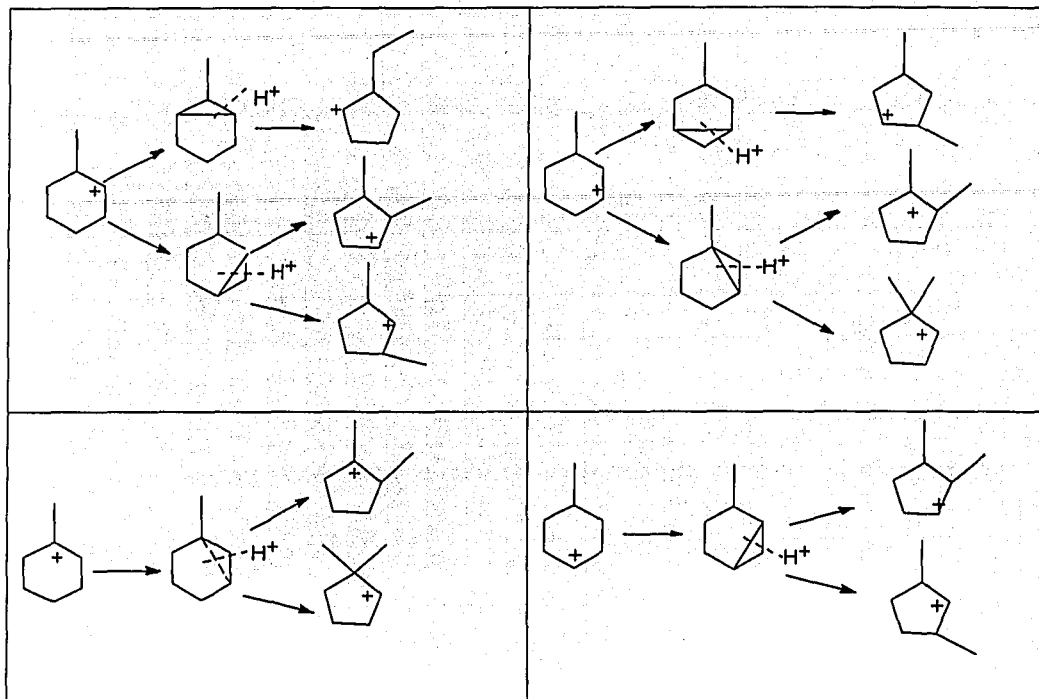


Figura D.3 Arreglos tipo B de los iones carbenio cíclicos derivados del Metilciclohexano⁵.

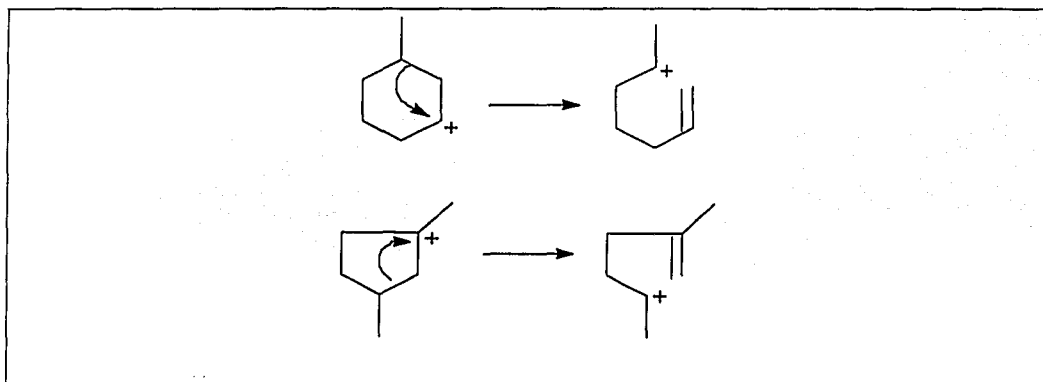


Figura D.4 Escisión de iones carbenio derivados del metilciclohexano y de los isómeros dimetilpentanos⁵.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

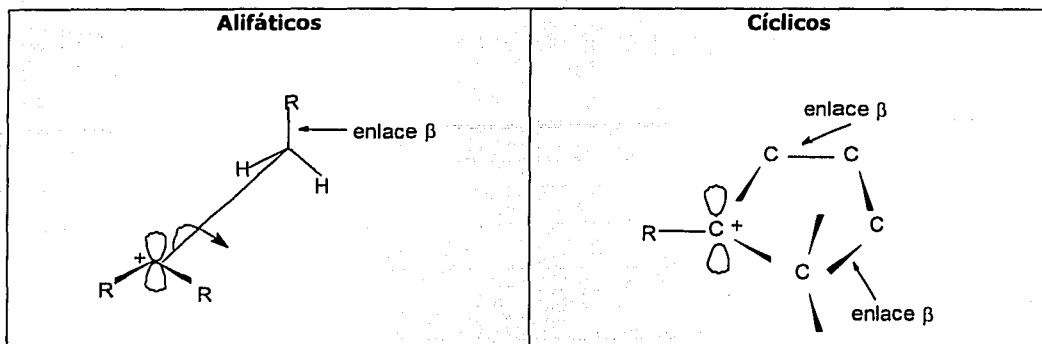


Figura D.4 Orientación de los orbitales para los iones carbenio alifáticos y cíclicos.⁴

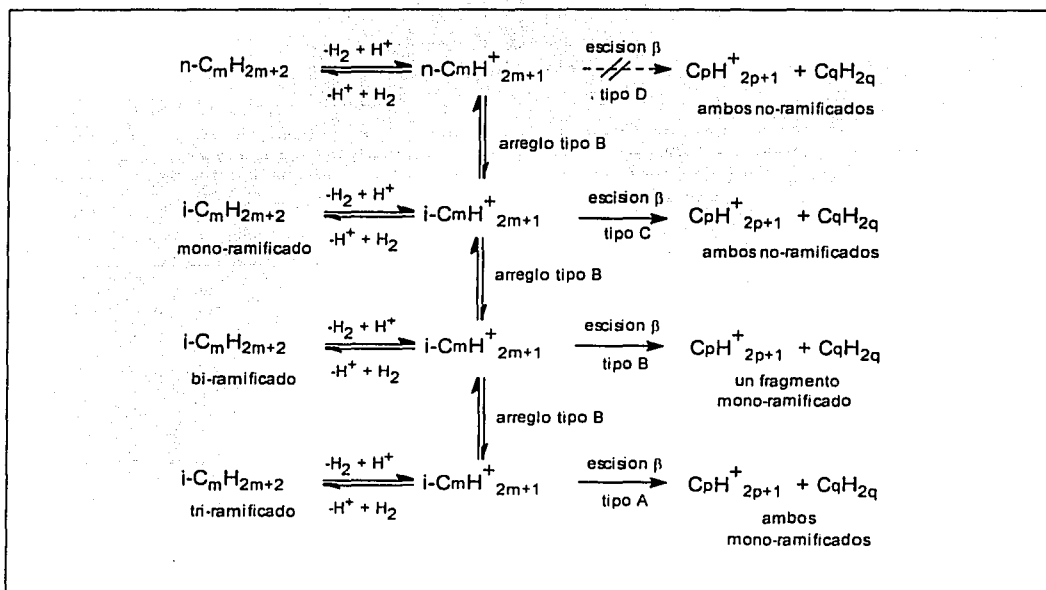


Figura D.5 Esquema de reacción para la isomerización y desintegración de alcanos sobre catalizadores bifuncionales.^{6,7}

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

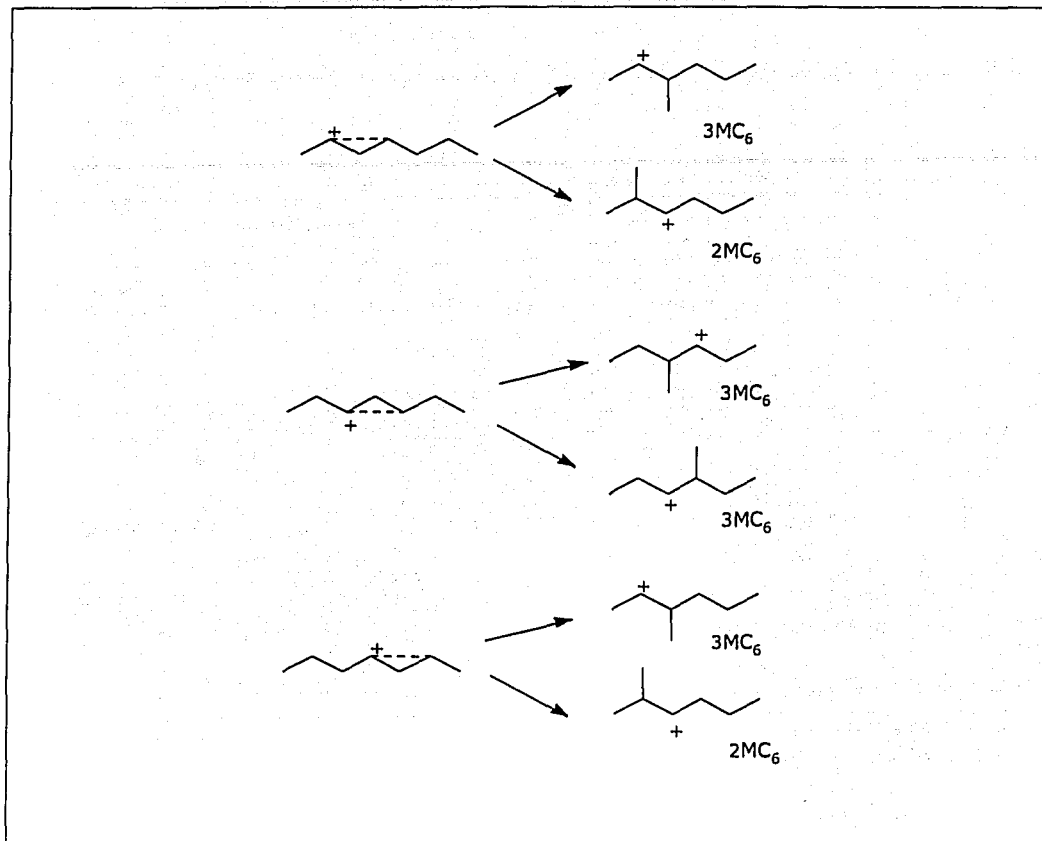


Figura D.6 Formación de 2-Metilhexano y 3-Metilhexano a partir de Intermediarios de tipo ciclopropano protonado C₇⁺.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

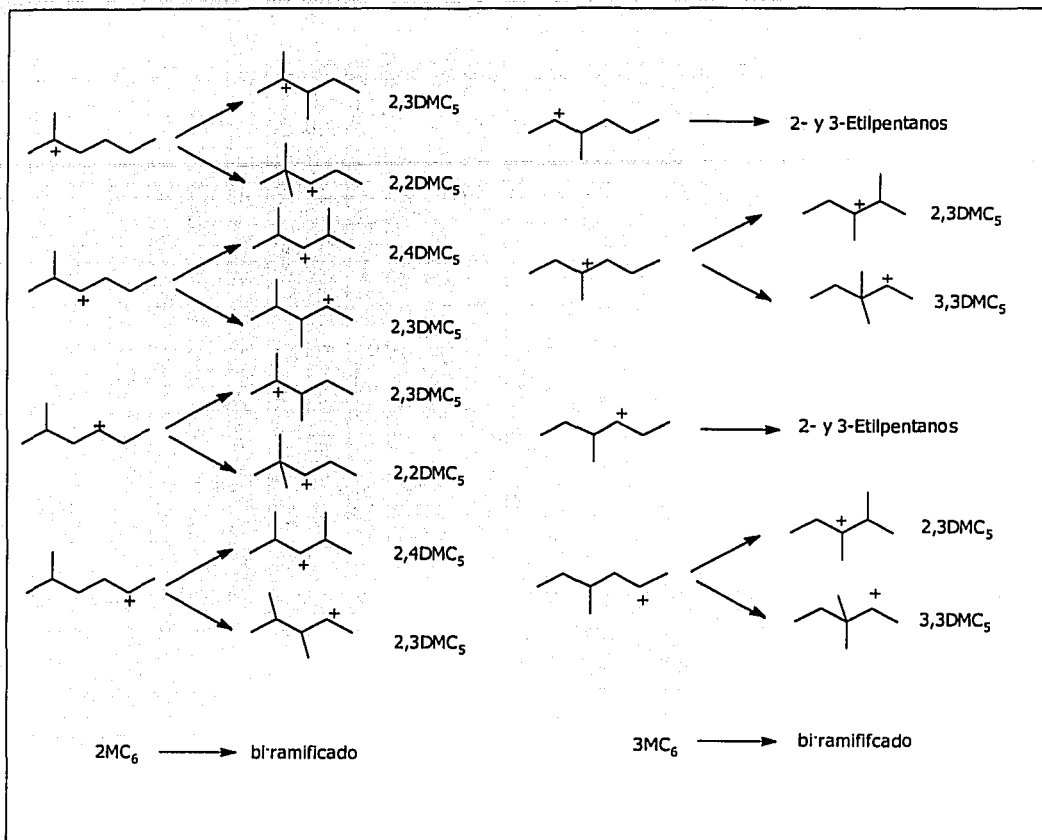


Figura D.7 Formación de isómeros bi-ramificados C₇⁺ a partir del 2-Metilhexano y 3-Metilhexano vía intermediarios de tipo ciclopropano protonado⁸.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias

- (1) Franklin, J. L. Thermodynamic Aspects. Carbonium Ions (Olah G.; Schleyer P. Von R. Eds.) Interscience, New York, **1968**.
- (2) Weitkamp, J.; Ernst, S. Catalytic test reactions for probing the pore width of large and superlarge pore molecular sieves. *Catalysis today*, **1994**, *19*, 107-150.
- (3) Weitkamp, J.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *Appl. Catal.*, **1983**, *8*, 123-141.
- (4) Brouwer, D. M. En, *Chemistry and chemical engineering of catalytic processes* (R. Prins and G. C. A. Schuit Eds.) Sijthoff and Noordoff, Alphen aan de Rijn, The Netherlands, **1980**, pp. 137-160.
- (5) Alvarez, F.; Montes, A.; Perot, G.; Guisnet, M. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. 4. Methylcyclohexane transformation on PtUSHY catalysts. En, *Zeolites: Facts, Figures, Future*. (P.A. Jacobs; R.A. van Santen Eds.) Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- (6) Weitkamp, J.; Ernst, S. En, *Catalysis 1987* (J. W. Ward Editor) *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 38, Elsevier, Amsterdam, **1988**, 367-382.
- (7) Steijns, M.; Froment, G. F. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1981**, *20*, 660-668.
- (8) Vazquez, M. I.; Escardino, A.; Corma, A. Activity and selectivity of Ni-Mo/HY Ultrastable zeolites for hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 1495-1500.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN