



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**FORMACIÓN DE CARBÓN EN CATALIZADORES Pt-Sn/Al₂O₃
UTILIZADOS EN LA REFORMACIÓN DE NAFTA Y SU EFECTO
SOBRE SUS PROPIEDADES TEXTURALES Y FISCOQUÍMICAS.**

ESTUDIO EXPERIMENTAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

FÉLIX LOYOLA MORALES



MÉXICO D. F.



2004

**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA**



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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Prof. Jorge Alcaraz Cienfuegos
Secretario	Prof. Rogelio Cuevas García
1er. suplente	Prof. María Rafaela Gutierrez Lara
2º. suplente	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de investigación en procesos, L-223 conjunto E.
Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:



Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos

Sustentante:



Félix Loyola Morales

Dedicado a cada persona que me ha permitido "ser"

INDICE

	Página
Introducción	1
Capítulo 1	
Aspectos generales de la reformación	6
1.1 Antecedentes	7
1.2 Descripción del proceso de reformación	8
1.3 Regeneración del catalizador de reformación	14
Bibliografía	17
Capítulo 2	
Catálisis de la reformación	18
2.1 Generalidades sobre el catalizador	18
2.2 Acidez de alúminas (soporte)	22
2.3 ¿Porqué un metal de transición?	23
2.4 Efecto de la adición de un segundo metal (Sn)	28
2.5 Química del proceso	30
Bibliografía	36
Capítulo 3	
Desactivación del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ por coque	39
3.1 Efecto de las condiciones de operación	40
3.2 Efecto de los depósitos de carbón en las reacciones de reformación	49
3.3 Características fisicoquímicas de los depósitos de coque	51
3.4 Mecanismo de la formación de coque	56
3.5 Cinética de la formación de coque	58
Bibliografía	62
Capítulo 4	
Sección experimental	65
4.1 Equipo de carbonización	66
4.2 Identificación de muestras de catalizador	68
4.3 Reactivos	69
4.4 Pruebas de caracterización	69
4.4.1 Adsorción física	69
4.4.2 Adsorción química	70
4.5 Análisis por termogravimetría	71
Bibliografía	72

Capítulo 5	
Resultados y discusión	73
5.1 Resultados	73
5.2 Cuantificación de coque depositado	74
5.3 Efecto del coque depositado en las propiedades texturales del catalizador	77
5.4 Efecto de los depósitos de coque sobre la acidez total	82
Bibliografía	84
Conclusiones	85

INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista tecnológico y económico, el problema de la desactivación de catalizadores causado por la formación de carbón es de suma importancia en la refinación del petróleo y la industria petroquímica. Hoy en día, las plantas químicas son de grandes dimensiones y más sofisticadas en su diseño integrado, por lo que, el tiempo de operación se ha convertido en uno de los principales parámetros para su funcionamiento, es decir, el paro de operaciones por razones tales como el cambio de catalizador debido a su grado de desactivación, se traduce en un efecto perjudicial en la economía de la planta. Así, un alto grado de integración, significa que la más débil parte de la cadena del proceso, en este caso la actividad del catalizador, puede determinar el funcionamiento de la planta entera. Por lo tanto, un reto para los fabricantes de catalizadores es el desarrollo de catalizadores más estables y resistentes a la formación de carbón; y para la ingeniería de procesos la optimización del diseño y equipamiento de reactores así como procedimientos para la regeneración de catalizadores, que aseguren un funcionamiento sustentable de la planta.

Con el objeto de obtener la información necesaria para el diseño y optimización de procesos, se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de la química de la formación de carbón y su relación con la actividad y selectividad del catalizador. Cabe mencionar que en este trabajo la palabra “desactivación” será usada para definir el fenómeno por el cual la actividad del catalizador decrece debido a la interacción de moléculas que contienen carbono con los sitios activos del catalizador. Así también, el término “coque” o “carbón” será usado indistintamente para describir a los productos resultantes de la condensación y de reacciones de extracción de hidrógeno de especies que contienen carbono adsorbidas en el catalizador, cuyos ejemplos más conocidos son los hidrocarburos. A su vez el coque, será a menudo subdividido en reversible e irreversible. De manera más explícita, se llamará *coque reversible* o con un nivel bajo de grafitización, cuando las especies adsorbidas estén parcialmente deshidrogenadas y por lo tanto sean fáciles de remover cuando se hace pasar una corriente de hidrógeno a una temperatura entre 400-430 °C; cuando las especies adsorbidas tengan un alto grado de deshidrogenación y por lo tanto de grafitización (prácticamente grafito puro), se referirá a ellas como *coque no reversible*.

El proceso de reformación catalítica de naftas es una de las operaciones más importantes en la industria de refinación del petróleo, las principales reacciones en este proceso incluyen la producción de hidrocarburos aromáticos a partir de hidrocarburos saturados, por medio de una serie de reacciones entre las que se cuentan, deshidrogenación, isomerización y ciclización. El objetivo de este proceso es producir gasolinas de alto octanaje como resultado del aumento en la concentración de los componentes aromáticos presentes.

El catalizador usado en el proceso de reformación ha venido evolucionando con el tiempo, los primeros catalizadores empleados en reformación catalítica fueron óxidos de cromo y óxidos de molibdeno soportados en alúmina, a pesar de que estos catalizadores eran estables producían grandes cantidades de coque, provocando su desactivación en periodos cortos de operación. Posteriormente, ante la necesidad de obtener combustibles con mayor octanaje y disminuir la desactivación del catalizador por depósitos de carbón, entre otras desventajas que presentaba el anterior sistema, fueron utilizados a nivel industrial de 1950 hasta 1960 catalizadores monometálicos platino-alúmina [1]. Poco después, este catalizador fue sustancialmente mejorado mediante la adición de un segundo metal (Re, Ge o Sn), que lo provee de una mayor estabilidad, lo cual entre otras, es relacionado con un decremento en la depositación de carbón sobre su superficie, es decir, se consigue una disminución en la velocidad de desactivación por formación de carbón.

El catalizador empleado en reformación, posee sitios catalíticos metálicos y sitios ácidos, como componente metálico utiliza platino ya que este posee una alta actividad para las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, mientras que como sitios de carácter ácido se utiliza alúmina, que a la vez funciona como soporte del elemento metálico, y está relacionada con reacciones como isomerización y ciclización.

Autores como Ponec V. y Bond G.C. [2] afirman que la adición de un segundo elemento a los catalizadores de reformación, se explica por el hecho de que estos aditivos mejoran las características del metal activo soportado, la actividad específica, la selectividad del metal, la dispersión, la estabilidad térmica de las partículas soportadas, así como la resistencia a varios agentes contaminantes, principalmente los depósitos de carbón.

Muchos son los autores que han explicado las causas que desactivan los catalizadores, en 1987 Buyanov [3] propone una clasificación de acuerdo con la cual todos los cambios en las propiedades catalíticas son divididas en dos grupos.

1. Cambios en la actividad específica y selectividad debido a cambios en la composición química del catalizador durante el curso del proceso.
2. Cambios en la estructura del catalizador (textura), los cuales son responsables de la pérdida de actividad catalítica como resultado de una disminución en el área superficial de trabajo y su accesibilidad.

De esta manera, la desactivación de catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados es un resultado de los cambios en sus propiedades químicas y estructurales, tanto del componente soportado como del soporte. El primer grupo incluye cambios en la superficie y composición de la fase del componente soportado así como la interacción entre el componente activo y el soporte, el segundo grupo incluye cambios en la dispersión del componente activo soportado como sinterización, coquización, cambios en la composición de la fase del soporte y degradación mecánica del soporte.

La estabilidad térmica del componente activo y su resistencia a la desactivación por depósitos de carbón son un problema actual en el caso de catalizadores bimetálicos utilizados en la reformación catalítica, donde la pérdida de actividad del catalizador debido principalmente a la acumulación de carbón en su superficie ha sido el principal factor para determinar el ciclo de operación del catalizador.

El desarrollo de este trabajo considera los aspectos formales de la desactivación por formación de carbón, cambios en la textura de la fase sólida y modificación de la acidez total del catalizador.

El objetivo principal de este trabajo fue caracterizar una serie de catalizadores bimetálicos Pt-Sn/alúmina que se emplean en el proceso de reformación catalítica con regeneración continua, los cuales fueron carbonizados en un sistema de reacción construido en el laboratorio, con el propósito de observar las variaciones que los depósitos de carbón provocan en las propiedades físicas y químicas, las cuales podrán proporcionar otros parámetros que contribuyan a entender mejor el proceso de desactivación. Para lograr este objetivo se realizaron las siguientes actividades:

1.- Construcción y puesta en operación de un sistema de reacción capaz de provocar la depositación de coque sobre la superficie de catalizadores, con el objeto de estudiar el efecto de los cambios de parámetros de operación sobre la cantidad de coque depositado.

2.- Carbonización del catalizador haciendo reaccionar ciclohexeno en un reactor tubular de cama fija y a condiciones que favorecieran la formación de carbón.

3.- Con el propósito de observar variaciones en las propiedades texturales se realizaron pruebas de fisisorción de N_2 a 77 °K.

4.- Se llevaron a cabo pruebas de quimisorción de NH_3 con la intención de obtener los valores de acidez de cada una de las muestras.

BIBLIOGRAFÍA.

1. John R. Anderson and Michel Boudart. “catalysis science and technology” vol. 1, p. 257 – 259, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1981.
2. Ponc, V. And Bond G. C., “ Catalysis by metals and alloys”, stud. Surf. Sci. Catal., vol. 95. Elsevier, Amsterdam, 1995.
3. Buyanov, R. A., Kinet. Katal., 1987, vol 28, no.1, p. 157.

CAPÍTULO 1

ASPECTOS GENERALES DE LA REFORMACIÓN

INTRODUCCIÓN

El proceso de reformación catalítica (RC) ha sido un punto central durante muchos años para la mayoría de las refinerías. El objetivo principal que se persigue en este proceso, es la conversión selectiva de hidrocarburos saturados a hidrocarburos aromáticos, con el fin de mejorar el octanaje de las naftas de destilación primaria. Con el paso del tiempo también se incluyeron en la carga de reformación productos obtenidos por otros procesos (desintegración térmica y catalítica) que estuvieran dentro del intervalo de ebullición de la nafta para mejorar el octanaje.

Posteriormente, la reformación se expandió para incluir la producción de aromáticos específicos (planta de reformación BTX), de esta manera la industria química pudo contar con benceno, tolueno y mezclas de xileno de alta pureza.

En lo que respecta al hidrógeno producido por las reacciones de aromatización, éste se utiliza tanto para la preparación de las cargas a reformación como también en los procesos de hidrotratamiento.

El proceso de reformación catalítica se ha estado mejorando continuamente para poder satisfacer las necesidades cambiantes de la industria. Los esfuerzos combinados de las áreas de desarrollo de catalizadores e ingeniería han aumentado la flexibilidad del proceso de reformación, trayendo consigo cambios sustanciales en éste. Esta flexibilidad se ha

traducido en el surgimiento de nuevos procesos (cíclicos y continuos) así como también nuevos catalizadores, los cuales presentan mayor actividad y estabilidad.

Dada la importancia del proceso y el objetivo que se persigue, es necesario tener un amplio conocimiento de la operación del proceso, las características de la carga, así como también de las reacciones que ocurren (química del proceso) y las modificaciones que éstas sufren por efecto de las condiciones de operación. También es de suma importancia considerar el carácter funcional del catalizador.

1.1 ANTECEDENTES

Las bases científicas de la (RC) fueron sentadas a principios del siglo XX. En 1911, Zelinski demostró que empleando catalizadores de Pt y de Pd se podía realizar la deshidrogenación de los cicloalcanos hexagonales a aromáticos sin reacciones secundarias. Ese mismo año, Ipatiev llevó a cabo esta reacción sobre un catalizador de óxido metálico [1]. En 1936, en tres laboratorios de la URSS, simultáneamente, se descubrió la reacción de deshidrociclización de alcanos: Moldavski y Kamusher realizaron esta reacción a 450-470 °C sobre óxido de cromo; Karshev y colaboradores, la efectuaron a 500-550 °C sobre un catalizador de cobre y cromo; mientras que Kazanski y Plate, lo hicieron empleando Pt sobre carbón activado a 304-310 °C [2].

El desarrollo de las instalaciones industriales de Reformación Catalítica ha estado íntimamente ligado al desarrollo de los catalizadores. Las primeras unidades de RC a nivel industrial fueron para producir gasolina de alto índice de octano y con un contenido alto de hidrocarburos aromáticos, estas son conocidas con el nombre de “Hidroforming” en EEUU y “D.H.D” en Alemania. En estas unidades se utilizaron catalizadores de óxido de molibdeno sobre un gel de alúmina activada. El catalizador contenía 9 % de óxido de molibdeno, éste presentaba una muy buena resistencia a las sustancias desactivantes, alcanzando un tiempo de operación de 9-12 meses.

La realización de estos procesos a gran escala en el año de 1940, fue impulsada por la necesidad de fabricar gasolinas con alto índice de octano para la aviación militar, así como por la alta demanda de hidrocarburos aromáticos (benceno y tolueno) necesarios para la fabricación de explosivos. Después de la segunda guerra mundial, la normalización del tráfico aéreo y de la fabricación de explosivos, provocó que las unidades de RC existentes

fueran enfocadas hacia la producción de gasolinas para automóvil o puestas fuera de operación. Esto se debió a que la gasolina fabricada por procesos tradicionales (reformación térmica) era más barata, ya que una significativa parte de los gastos importantes se generaban de la fabricación del catalizador y más precisamente de la necesidad de regenerarlos a intervalos de pocas horas de operación.

Las necesidades crecientes de gasolina para automóvil con alto octano, así como de hidrocarburos aromáticos para la nueva industria petroquímica, determinaron la aparición de nuevos procesos de RC. En marzo de 1949 fue patentado el proceso "Platforming", el cual a los pocos meses, (octubre de 1949) fue realizado a escala industrial. A partir de ese momento la RC ha sufrido un desarrollo casi constante y vertiginoso (entre 1950 y 1956 fueron constituidas más de 100 unidades) el cual ha estado muy ligado al desarrollo y perfeccionamiento del catalizador utilizado, pasando éste de los óxidos metálicos al Pt soportado.

En la actualidad, existen en el mundo diferentes licenciadores que ofrecen una modalidad del proceso de reformación. Estos procesos difieren en el tipo de operación¹ (semiregenerativo, cíclico, o continuo), tipo de catalizador, y diseño de ingeniería del proceso; todos los licenciadores coinciden en la necesidad de hidrotreatar previamente la alimentación a la unidad reformadora para remover sustancias que envenenan al catalizador de manera permanente y para reducir a los más bajos niveles las que lo hagan de manera temporal. La tabla 1.1.1 presenta una descripción resumida de los procesos comerciales de reformación.

En la siguiente sección se describirá el proceso Platforming desarrollado por la compañía Universal Oil Products Co. (UOP), así como los catalizadores empleados a lo largo de su evolución; recordando que las muestras de catalizador utilizados para el desarrollo de este trabajo provienen de dicho proceso.

1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE REFORMACIÓN

En 1949, fue puesta en operación a escala comercial la primera unidad Platforming desarrollada por UOP [3]. Originalmente, el proceso estaba enfocado a elevar el bajo

¹ Debido a la particularidad del trabajo, sólo los procesos semiregenerativo y continuo serán descritos en la sección 1.2.

número de octano que tiene el corte de destilado de petróleo denominado nafta para producir combustibles de alto octanaje para motor, sin embargo, el proceso ha sido utilizado también para la producción de LPG y aromáticos de alta pureza.

A partir de que fue comercializada la primera unidad Platforming, UOP ha sido la compañía vanguardista en la tecnología de la reformación. UOP ha hecho innovaciones en varios rubros, incluyendo la optimización de variables de proceso, formulación de catalizadores, diseño de equipo, y maximización en la producción. Estos avances fueron impulsados por la necesidad de incrementar la conversión y número de octano y al mismo tiempo, controlar la depositación de coque en el catalizador.

Las primeras unidades Platforming fueron llamadas semiregenerativas (SR), o de cama fija, estas unidades empleaban catalizador monometálico. La característica principal de las unidades SR, es que éstas deben salir de operación para regenerar el catalizador. Esta regeneración consiste en quemado del coque depositado y reacondicionamiento del metal activo. Para maximizar el tiempo de vida (ciclo) del catalizador entre regeneraciones, estas primeras unidades fueron operadas a altas presiones, en el rango de 28 a 35 kg/cm² (27.2 a 34 atm).

El diagrama típico del proceso SR es presentado en la figura 1.2.1. De acuerdo al diagrama de flujo del proceso, la corriente de alimentación a la unidad de reformación es mezclada con una corriente de recirculación de gas hidrógeno, posteriormente, para elevar su temperatura hasta la requerida para la reacción, primero es cruzada con el efluente del último reactor, con la que intercambia calor, posteriormente entra a un horno de fuego directo en el que alcanza la temperatura requerida, finalmente es cargada a la sección de reactores, que pueden ser tres o cuatro conectados en serie. Debido a que la mayor parte de las reacciones son endotérmicas es necesaria la instalación de intercalentadores (horno) para mantener la temperatura deseada a lo largo de todos los reactores. El efluente del último reactor es parcialmente enfriado al intercambiar calor con la corriente de alimentación, esto con el objetivo de recobrar la máxima cantidad de energía. El enfriamiento hasta la temperatura ambiente es alcanzado mediante el uso de aire o agua de enfriamiento. Posteriormente, el efluente es cargado a la sección de separación, donde los productos líquidos y gases son separados. Una porción de gas del separador es comprimido y regresado a la sección de reacción. El hidrógeno neto producido es enviado a los lugares

que requieren hidrógeno dentro del complejo o usado como combustible para calentamiento. El líquido separado es bombeado al estabilizador de productos, donde los hidrocarburos ligeros más volátiles son separados de los productos de alto octanaje.

Inicialmente UOP mejoró el proceso Platforming introduciendo catalizadores bimetalicos a las unidades SR. Este catalizador permitió disminuir la presión de operación severa que se tenía a una alrededor de 14 a 21 kg/cm² (13.6 a 20.4 atm), obteniendo un número de octano de 95 a 98 con la típica duración de ciclo de 1 año. Sin embargo, la alta coquización del catalizador siguió limitando la operación y la posibilidad de disminuir más la presión de operación. La simple evolución del catalizador no resolvió el problema; fue necesaria una innovación en el proceso. En 1960, fue desarrollado el proceso de reformación cíclico para disminuir esta barrera. El proceso de reformación cíclico aún usaba camas fijas de catalizador, pero contaba con un reactor adicional de reserva, éste podía sustituir a cualquiera de los otros reactores que conformaban el tren cuando requiriera ser regenerado. De esta forma, sólo un reactor a la vez se pondría fuera de operación para ser regenerado mientras que la planta continuaba en operación sin tener pérdidas de producción

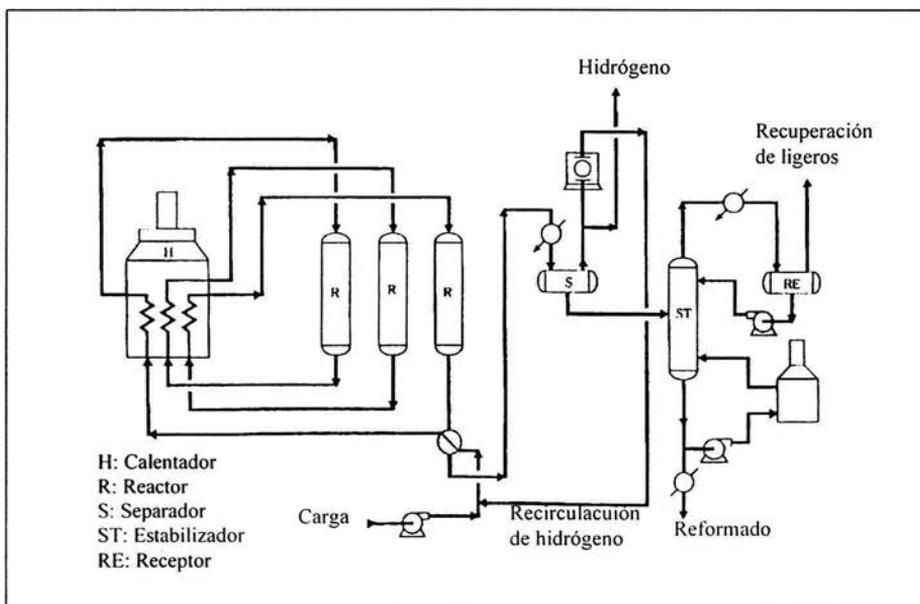


Figura 1.2.1 Proceso Platforming Semiregenerativo (SR). (De ref.: 4)

Tabla 1.1.1 Procesos comerciales de reformación catalítica. (De ref.: 4)

Licenciador	Nombre del proceso	Unidades comerciales instaladas	Aplicación	Tipo alimentación (nafta)	Tipo de proceso
Universal Oil Products (UOP) Div. de procesos	Platforming	Arriba de 700 unidades	<ul style="list-style-type: none"> • Combustible de alto octano para motor. • Aromáticos 	<ul style="list-style-type: none"> • Directa de destilado • Hidrodesintegrada, FCC, • Desintegrada térmicamente 	<ul style="list-style-type: none"> • Semiregenerativo • Regeneración continua
Institut Francais du Pétrole (IFP)	Reformación Catalítica	90 Unidades, (30 Reg. Cont.)	<ul style="list-style-type: none"> • Reformado de alto octano • BTX y LPG 	<ul style="list-style-type: none"> • Directa de destilado • Desintegrada térmica y catalíticamente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Semiregenerativo • Regeneración continua
Chevron Research Co.	Rheniforming	73 unidades	<ul style="list-style-type: none"> • Mezcla de gasolina de alto octanaje • Aromáticos 	<ul style="list-style-type: none"> • Directa de destilado • FCC • Hidrodesintegrada 	<ul style="list-style-type: none"> • Semiregenerativo
Engelhard	Magnaforming	150 unidades	<ul style="list-style-type: none"> • Reformado de alto octanaje 	<ul style="list-style-type: none"> • Directa de destilado • Hidrodesintegrada • Nafta coquizadora 	<ul style="list-style-type: none"> • Semiregenerativo • Cíclico
Exxon Research and Engineering Co.	Powerforming	1.4 millones de BPSD	<ul style="list-style-type: none"> • Mezcla de gasolina • Aromáticos 	<ul style="list-style-type: none"> • Directa de destilado 	<ul style="list-style-type: none"> • Semiregenerativo o cíclico
Amoco Oil Co.	Ultraforming	150 Unidades	<ul style="list-style-type: none"> • Reformado de alto octanaje • Aromáticos 	<ul style="list-style-type: none"> • Directa de destilado • Desintegrada térmico y catalíticamente 	<ul style="list-style-type: none"> • Cíclico o semiregenerativo
Houdry División of Air Products and Chemicals, Inc.	Houdriforming	0.25 millones de BPSD	<ul style="list-style-type: none"> • Mezcla para aviación • Aromáticos • Gasolina para motor 	<ul style="list-style-type: none"> • Variación en la alimentación, con un punto de ebullición máximo de 200 °C 	<ul style="list-style-type: none"> • Semiregenerativo

UOP sabía de las limitaciones (en cuanto a estabilidad del catalizador se refiere) en el uso de camas fijas, por lo que desarrolló el proceso Platforming con regeneración continua (CCR). La primera unidad "Platforming" con sistema de regeneración continua del catalizador inició su operación a escala industrial en mayo de 1971, teniendo una capacidad de 20000 BPD [5]. En este proceso la sección de reacción de lecho móvil se encuentra acoplada a una sección de regeneración, ambas diseñadas para operar en forma continua e independiente. El catalizador es removido continuamente del último reactor, regenerado a condiciones y velocidad controladas y después transportado nuevamente al primer reactor, con lo que esencialmente, se está reformando con catalizador fresco, es decir, con alta actividad y alta selectividad. Esto permite operar a bajas presiones obteniendo de esta manera mayor rendimiento en el producto líquido. El espacio-velocidad (LHSV) es mayor con lo que se reducen los costos de inversión y el utilizar una baja relación H_2/HC disminuye los gastos de operación; además, se asegura una alta producción de H_2 , la cual es prácticamente constante, tanto en cantidad como en calidad.

El proceso "Platforming" CCR presenta la opción de usar cuatro o tres reactores sobrepuestos. Sin embargo, la operación y sus características son básicamente las mismas. La carga al proceso previamente hidrodesulfurada se mezcla con una corriente rica en H_2 (gas de recirculación) e intercambia calor con el efluente del último reactor (ver figura 1.2.2), pasando enseguida a un primer calentador donde la mezcla alcanza la temperatura requerida para la reacción, el siguiente paso es entrar a un primer reactor donde se considera que la reacción predominante es la deshidrogenación de naftenos. Debido a la endotermicidad de la reacción se observará una disminución de la temperatura de la mezcla a la salida del reactor. Para ajustar nuevamente la temperatura se emplea un segundo calentador, ésta secuencia de calentador-reactor se repite, requiriéndose un total de 3 o 4 calentadores, dependiendo del diseño de la unidad. El efluente del último reactor, después de intercambiar calor con la carga, continúa enfriándose, primero en un sistema con aire y después en un condensador con agua. La corriente está constituida por reformado C_5+ , hidrocarburos C_1-C_4 e hidrógeno, por lo que la siguiente etapa del proceso consiste en la separación de los componentes. La corriente entra a un separador en donde la fase gaseosa constituida principalmente por hidrógeno, metano, etano, propano y butano se divide, una parte se recircula con un compresor al proceso; el excedente, por medio de un control de

Finalmente, es posible hacer una breve comparación entre las características de los procesos SR y CCR:

- a) El CCR tiene un lecho móvil de catalizador, en cambio en el proceso SR el catalizador esta en el lecho fijo (figuras 1.2.1 y 1.2.2).
- b) La regeneración del catalizador en el proceso SR se realiza *in situ*, por lo que se suspende la producción por no estar dotado de torre de regeneración.
- c) Para mantener la uniformidad del producto en el proceso SR es necesario ir aumentando progresivamente la temperatura, en cambio en el CCR la uniformidad del producto se asegura solo con operar correctamente la torre de regeneración. La pérdida de actividad del catalizador producida por su envejecimiento se puede mantener con purgas y/o adiciones de catalizador.
- d) Las condiciones de operación en el CCR son más severas que en el caso del Platforming SR, como se puede apreciar en la tabla 1.2.1.

En la tabla 1.2.1, se presenta una comparación resumida entre sus condiciones de operación

Tabla 1.2.1 Comparación del proceso SR y CCR. De ref. (3 y 6)

Proceso tipo	SR	CCR
Catalizador	R-56	R-132
LHSV Bls/Bls h	1.1	1.8
Relación H ₂ /HC, mol/mol	5.5	2.5
Presión Reactor kg/cm ²	16.5	3.5
Índice de octano del reformado (RONC)	97	102
% Vol. Reformado	75.7	81.7
H ₂ Producido, m ³ H ₂ /m ³	189	272

1.3 REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR DE REFORMACIÓN

La formación de depósitos de carbón en la superficie del catalizador es una reacción indeseable que tiene lugar durante el proceso de reformación de naftas. Estos depósitos, gradualmente desactivan el catalizador al cubrir sus sitios activos, lo que implica una reducción en la conversión, selectividad y número de octano del reformado. En un proceso tipo SR, este decaimiento de la actividad se puede ir compensando mediante el incremento de la temperatura; que es una práctica normal en la industria. Sin embargo, después de cierto tiempo, será necesario sacar de operación la unidad para regenerar *in-situ* el

catalizador y prácticamente recobrar sus propiedades originales. Las condiciones de operación del proceso de regeneración del catalizador dependen de la reactividad del coque. La naturaleza de los depósitos de coque, su mecanismo de formación y su facilidad a la gasificación son variables importantes que deben ser consideradas cuando se establece un proceso de regeneración, ya que generalmente, la operación de quemado de carbón de la superficie del catalizador es la que consume la mayor parte del tiempo que se necesita para el proceso de regeneración.

En el proceso Platforming CCR, el catalizador es removido continuamente del último reactor, llevado a la sección de regeneración, donde es reacondicionado a condiciones controladas para posteriormente ser llevado de vuelta al primer reactor. El proceso CCR representó una etapa de cambio en la tecnología de la reformación. El tiempo de residencia del catalizador a través de los reactores sólo es entre siete y doce días, lo que representa un bajo tiempo de operación (ciclo) comparado con los del proceso tipo SR; que eran de alrededor de un año. En el caso de la regeneración continua, la naturaleza del coque es menos polimérico y menos grafitizado, esto conlleva a disminuir el tiempo requerido para el proceso de quemado.

Nuevamente, debido a que la procedencia de los catalizadores empleados en este trabajo es de un proceso Platforming tipo CCR, a continuación se describirá la operación de regeneración del catalizador en esta unidad.

Regeneración de catalizador

La regeneración del catalizador utilizado en los procesos CCR conlleva cuatro operaciones básicas [6]:

- a) Quemado del carbón
- b) Oxidación de los metales promotores y ajuste del balance de cloro
- c) Secado del catalizador y
- d) Reducción de los metales promotores

Las primeras tres operaciones ocurren en la columna de regeneración y la cuarta en la zona de reducción que esta en la parte superior del primer reactor (ver figura 1.2.2). Para ser regenerado el catalizador, éste debe ser transferido de los reactores al regenerador. Lo anterior se logra por medio de un proceso intermitente de transferencia controlado por dos sistemas lógicos: uno para el catalizador gastado y el otro para el catalizador regenerado. El

catalizador a regenerar fluye por gravedad del fondo del último reactor a través de un colector hacia una tolva de almacenamiento, y de allí a un elevador donde, por la acción de una corriente de nitrógeno es transportado a una tolva de venteo situada en la parte superior de la torre de regeneración. El nitrógeno y los finos del catalizador son removidos en esta tolva, el gas inerte se recircula y el polvo de catalizador va a dar a un colector de finos. El catalizador, nuevamente por gravedad, baja al regenerador, el cual tiene un diseño similar al de los reactores. El flujo de catalizador cae a través de una sección anular y entra en contacto con el gas que fluye radialmente hacia el centro. La composición de este gas va variando, siendo inicialmente nitrógeno con baja concentración de oxígeno para realizar el quemado de carbón. Cuando se lleva a cabo la oxidación y la cloración del catalizador la corriente de gas se enriquece en O_2 (18-20 % mol) y además se le inyecta dicloroetano. De la zona de cloración, el catalizador pasa a la zona de secado en donde se le pone en contacto con aire caliente que se inyecta en la base del regenerador. Finalmente pasa a un colector en donde se realizan las adiciones del catalizador nuevo de reposición. Por un sistema similar al utilizado para transportar el catalizador del fondo del reactor al domo de la torre de regeneración, el catalizador regenerado es transportado a la zona de reducción, solo que en este caso, el gas de transporte es hidrógeno producido durante la reacción, el cual, además de servir como medio de transporte, realiza la reducción de las especies metálicas catalíticas. Nuevamente, por gravedad, el catalizador se desplaza por los reactores hasta llegar al fondo del último reactor y reiniciar el ciclo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Raseev-Ionescu, Reformarea Catalitica, Editura Tehnica, 1967.
2. Proskuriakov V. A. y Drabkin A. E., Química del petróleo y del gas, MIR. Moscú, 1984.
3. R. A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, New York, 1997, p. 4.3.
4. A. M. Aitani, in Catalytic naphtha reforming, (G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1995, p. 419.
5. Sutton E. A., Greenwood A. R., Adam F. H., J. Oil and gas, 21, (may 1972), p. 52.
6. L. M. Rodriguez, Tesis "Cambio del proceso de regeneración semicontinua a regeneración continua en las plantas de reformación catalítica", Fac. Quím. UNAM, México D. F., 1989, p. 2-52.

CAPÍTULO 2

CATÁLISIS DE LA REFORMACIÓN

INTRODUCCIÓN

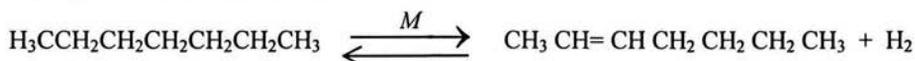
Industrialmente, el proceso de reformación es utilizado para producir gasolinas de alto octanaje y aromáticos como benceno, tolueno, y xilenos. En este proceso, ocurren simultáneamente un gran número de reacciones (deshidrogenación-hidrogenación, deshidrociclización, isomerización, e hidrodeseintegración) que son diferentes en su termodinámica, cinética, y equilibrio. Muchos investigadores han propuesto varios modelos e hipótesis que explican el mecanismo de las reacciones de reformación sobre la superficie del catalizador. En este capítulo se presentarán algunos conceptos fundamentales encaminados a explicar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador de reformación relacionado con la estructura del catalizador; recordando que el mejor desempeño del catalizador soportado no sólo depende del soporte o de las especies activas individualmente, sino también de su mutua interacción, que modifica las propiedades de ambos.

2.1 GENERALIDADES SOBRE EL CATALIZADOR

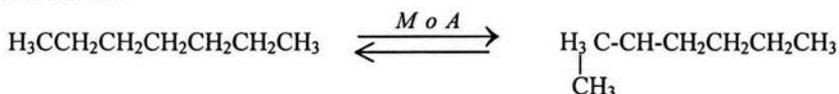
El proceso de reformación se lleva a cabo sobre un catalizador que generalmente consiste en uno o más metales, es muy común el uso de platino, que a su vez puede estar combinado con renio, estaño o iridio, dispersados sobre un soporte ácido, generalmente alúmina ácida. Estas dos partes que constituyen al catalizador, tienen sus propias y

diferentes funciones durante las reacciones catalíticas (bifuncionalidad del catalizador). La actividad para la deshidrogenación-hidrogenación es asociada al componente metálico que está dispersado en el soporte, mientras que las reacciones como isomerización, deshidrociclización, y desintegración son gobernadas predominantemente por la función ácida. De manera general, las siguientes reacciones muestran las funciones ácida (A) y metálica (M) del catalizador de reformación:

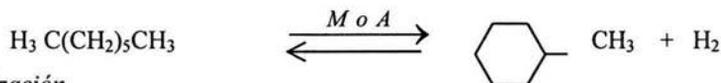
Deshidrogenación-hidrogenación



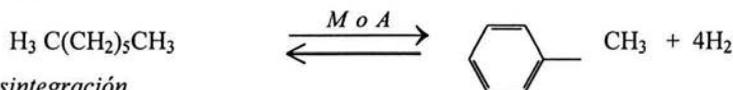
Isomerización



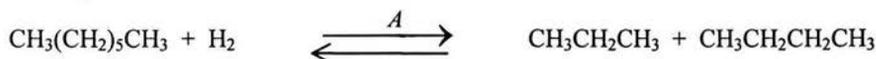
Ciclización



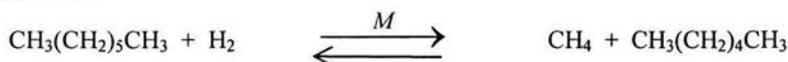
Aromatización



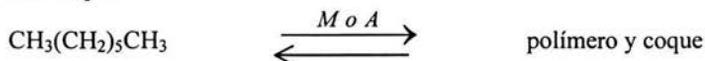
Hidrodesintegración



Hidrogenólisis



Formación de coque



El desarrollo de algún catalizador, en general, comprende tres aspectos fundamentales: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad y selectividad del catalizador son propiedades inherentes controladas por la estructura de su superficie. La estabilidad de la actividad y selectividad del catalizador referido a un periodo de tiempo es determinado por la naturaleza de la desactivación, que puede ser por sinterización del catalizador o por envenenamiento causado por depositación de impurezas contenidas en la corriente de alimentación o por la formación de residuos sobre la superficie (coque) provenientes de

algunas de las reacciones que se lleva a cabo durante el proceso. En función de la estructura de su superficie, los catalizadores presentan diferentes tipos de sitios activos sobre su superficie, que son responsables de catalizar varias reacciones. Para algunas reacciones un sitio activo podría ser un solo átomo del catalizador; para otras, muchos átomos arreglados de alguna manera serán los responsables de la actividad o selectividad. En la actualidad, la forma de hacer investigación en el área de la catálisis heterogénea ha cambiado de estudiar la cinética de las reacciones y mecanismos a investigaciones que conlleven al entendimiento de la estructura del catalizador y la composición química del área de trabajo del catalizador a escala atómica [1]. Al respecto, han surgido muchas investigaciones que se relacionan con reacciones en superficies específicas, identificación de superficies intermediarias e interpretación del proceso catalítico en términos de la estructura cristalina e imperfecciones, coordinación de la superficie, e interacción electrónica entre substrato y superficie. El concepto de sensibilidad de estructura de las reacciones es una de las áreas de investigación que demandan ser consideradas con cierto detalle. En este sentido, un aspecto importante que es relevante y determinante en el comportamiento del catalizador de reformación es el *efecto de ensamble*. Boudart et al. [2] clasificó las reacciones catalíticas sobre metales del grupo VIII en dos categorías:

1. *Reacciones estructura-insensible* o reacciones fáciles, Para las que la rapidez de reacción es proporcional al total del área superficial. En esta categoría, algunos átomos superficiales accesibles forman un centro activo cuyas propiedades son independientes de la cristalografía y ambiente del sitio.
2. *Reacciones estructura-sensible*¹ o reacciones complicadas, cuya actividad específica (disminución) varía con la estructura del sitio activo. En esta categoría de reacciones, la rapidez no es proporcional al área metálica sino depende de la dispersión del metal y del método de preparación del catalizador.

De acuerdo a esta clasificación, las reacciones complicadas tienen lugar preferentemente en partes específicas de la superficie. Algunas reacciones de reformación son de tipo estructura-sensible, mientras que algunas otras de tipo estructura-insensible. La deshidrogenación de ciclohexano y la hidrogenación de benceno son consideradas como tipo estructura-sensible [3, 4]. El segundo tipo de reacciones puede requerir, en la

¹ En la sección 2.4 se describirá con cierta abundancia el concepto de teoría del ensamble.

superficie, o bien un particular tipo de sitio activo o un grupo de átomos con una específica coordinación y tamaño. La actividad y selectividad de uno u otro tipo de reacciones presumiblemente dependiente de la disponibilidad de ensambles específicos, y de la existencia de sus correspondientes arreglos especiales de átomos que les proveen sitios específicos para la adsorción ha sido demostrado por Boudart [5]. Coq y Figueras [6] mostraron que una división de la superficie de platino en pequeños conjuntos, en este caso disminuidos por átomos promotores (adición de un segundo metal), disminuye el número de átomos contiguos y con lo que incrementa el número de centros activos. Esto aumenta la actividad y reduce la depositación de coque o desactivación al prevenir el tipo de adsorción en la que una sola molécula de hidrocarburo ocupa varios sitios de la superficie (adsorción en múltiples puntos).

Otros importantes factores externos que determinan la actividad del catalizador son la influencia de los variados parámetros de operación². Las principales condiciones de operación que controlan la actividad y estabilidad del catalizador son temperatura, presión, espacio velocidad, y relación molar de hidrógeno a hidrocarburo. Por otro lado, la composición de la alimentación, también tiene una importante influencia sobre el desempeño del catalizador. Algunos modificadores de superficies como azufre, y otras impurezas en la alimentación también tienen un efecto significativo.

En términos macroscópicos, el desarrollo de catalizadores para los procesos de reformación con regeneración continua ha estado enfocado en los siguientes puntos:

- Disminuir depósitos de carbón en el catalizador para disminuir costos de regeneración.
- Alta tolerancia de los ciclos de regeneración múltiple para maximizar la vida del catalizador y minimizar costos. Esto incluye minimizar la rapidez de disminución del área superficial; una disminución de ésta, incrementa la dificultad para dispersar el metal en la superficie del soporte.
- Mejorar las propiedades mecánicas del catalizador, para reducir la atrición como un resultado de la transferencia en el proceso.
- Reducir el contenido de metal en el catalizador y con esto reducir el capital de trabajo requerido.

² En el capítulo 3, se hace una extensa revisión de la influencia de estos parámetros en la formación de coque.

UOP comercializa desde 1992 la serie R-130 de catalizadores para los procesos de regeneración continua, estos son caracterizados por tener un alta área superficial, estabilidad, actividad y mayor resistencia mecánica, con el uso de catalizadores R-130 se obtiene una mayor selectividad hacia la conversión de hidrocarburos aromáticos [7].

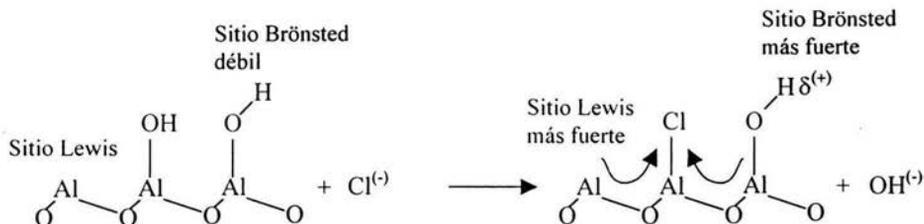
El catalizador que se analiza en este trabajo pertenece a la serie R-130, como elementos metálicos posee platino y estaño, soportados en alúmina clorada.

2.2 ACIDEZ DE ALÚMINAS (SOPORTE)

En los catalizadores usados en la reformación catalítica, el soporte preferido es la alúmina debido a su versatilidad. Los soportes de alúmina pueden ser preparados en una amplia variedad de formas cristalinas, áreas superficiales, porosidades, y purezas. Además, la acidez de la superficie puede ser manipulada fácilmente mediante la adición de halógenos o metales alcalinos. La actividad catalítica está íntimamente ligada a la cantidad y fuerza³ de los sitios ácidos distribuidos sobre la superficie del catalizador. Los sitios ácidos muy débiles pueden no ser activos catalíticamente; por otro lado, sitios ácidos muy fuertes pueden conducir a excesivas reacciones de desintegración y depositación de carbón en el catalizador. Se ha sugerido que los sitios ácidos tipo Brønsted (donador de protones) son mucho más activos que los sitios ácidos tipo Lewis (receptor de un par de electrones) para transformaciones de la estructura de hidrocarburos. Los sitios ácidos Lewis se observan con frecuencia en muchos óxidos metálicos solos o combinados [8], mientras que los sitios ácidos Brønsted se encuentran sólo en un número limitado de óxidos combinados, por ejemplo, sílica-alúmina [9, 10]. Dunken y Deming [11, 12] con técnicas de espectroscopia de infrarrojo (IR) han demostrado la existencia de los sitios ácidos tipo Lewis adsorbiendo piridina en la superficie de la alúmina, en sus resultados no se detecta la presencia de piridina protonada, solamente se detecta la presencia de piridinas coordinadas con los sitios ácidos de Lewis. Sin embargo, la adsorción de bases más fuertes ha hecho posible detectar sitios ácidos Brønsted de acidez débil en la superficie de la γ -alúmina. De hecho, los sitios ácidos Brønsted se observan raramente en óxidos puros libres de aditivos como P, Cl, o S. Por lo tanto, como la alúmina no posee acidez protónica, no tienen

³ El término "fuerza ácida" está referida a la temperatura de desorción (T_d) de una base adsorbida en un sitio ácido de la alúmina (p ej NH_3); acidez débil (25-200°C), acidez media (200-400°C) y acidez fuerte (400-600°C) [34].

actividad para la conversión de hidrocarburos, en donde se involucra la formación de un ion carbonio. Por otro lado, si se adiciona HF a la alúmina, ésta presentará acidez protónica tan fuerte, que será capaz de catalizar reacciones de desintegración de hidrocarburos. En un catalizador de reformación, donde el metal está soportado sobre alúmina, la acidez se promueve con compuestos de cloro. En este caso, la acidez promovida en la alúmina, es responsable de las reacciones de isomerización sin inducir de manera excesiva la desintegración; que resultan ser reacciones indeseables. Se ha dicho que la adición de iones cloro aumentan la acidez de las alúminas, esto no significa que haya aumentado el número total de sitios ácidos. Se cree que el cloro sólo reemplaza los grupos hidroxilo, y al ser altamente electronegativo genera una polarización en la estructura a través de un efecto inductivo, el cual afecta tanto a los grupos $\text{OH}^{(-)}$ que no fueron sustituidos, como a la estructura electrónica del aluminio. En ambos casos se produce un aumento de la fuerza ácida; en el primero de tipo Brönsted y en el segundo de tipo Lewis, como se muestra en el siguiente esquema:



En conclusión, en la actualidad el soporte usado en los catalizadores de reformación es una alúmina modificada mediante la adición de iones cloro, que con un buen balance en la cantidad adicionada, le proporcionan la óptima actividad para catalizar reacciones deseables de hidrocarburos que involucren un cambio estructural de sus moléculas.

2.3 ¿ PORQUÉ UN METAL DE TRANSICIÓN ?

Los metales de transición catalizan una gran cantidad de reacciones, de las cuales las reacciones de deshidrogenación e hidrogenación son los ejemplos más importantes, un entendimiento de las propiedades catalíticas de las superficies metálicas requiere un

conocimiento más detallado de las características que hacen de estos metales ingredientes esenciales de una gran variedad de catalizadores.

Las principales razones por las cuales los elementos de transición son utilizados como componentes de catalizadores, se resumen en los siguientes puntos [13]:

- a) Capacidad de enlace
- b) Efectos del ligando
- c) Variabilidad de estados de oxidación
- d) Variabilidad de números de coordinación

a) Capacidad de enlace.

Los metales de transición poseen nueve orbitales o capas de valencia – s, p_x , p_y , p_z , d_z^2 , $d_x^2 - y^2$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} – en los cuales puede acomodar sus electrones de valencia mismos que tienen la capacidad de formar orbitales híbridos moleculares de enlace con otros grupos. La disponibilidad de estos orbitales de valencia de los metales de transición les da la capacidad de formar enlaces sigma (σ) y pi (π) con otros compuestos, siendo esta característica uno de los factores determinantes de las propiedades catalíticas de los metales de transición y sus complejos.

b) Efectos del ligando

En el contexto de la química de los metales de transición un ligando se define como cualquier elemento o combinación de elementos, los cuales forman enlaces químicos con un elemento de transición.

Los elementos de transición tienen la capacidad de formar enlaces con cualquier otro elemento de la tabla periódica y con casi todas las moléculas orgánicas, es esta propiedad la causante de que estos elementos posean una buena química de coordinación la cual es especialmente relevante para su papel como catalizador.

Formalmente un ligando puede influir el comportamiento de un metal de transición en un catalizador, por modificación del ambiente estérico o electrónico en el sitio activo, es decir, los sitios en los cuales combinan los ligandos.

c) Variabilidad de estados de oxidación

En teoría un metal de transición puede tener acceso a tantos estados de oxidación positivos como electrones de valencia *d* o *s* posea.

La capacidad para formar complejos estables en una variedad de estados de oxidación es común entre los elementos de transición; aunque no todos los elementos forman complejos estables con todos sus estados de oxidación disponibles. El tener acceso a varios estados de oxidación ayuda a los metales de transición a formar complejos con un amplio rango de otros elementos y compuestos. Sin embargo, quizá más importante que el acceso a esos estados de oxidación es su capacidad de cambiar rápidamente de uno a otro estado de oxidación durante el curso de la reacción catalítica.

d) Variabilidad de números de coordinación

La capacidad de un metal de transición para acomodar diferentes ligandos en su esfera de coordinación es claramente importante si esta reacción es catalizada entre uno o mas sustratos. Sin embargo, como en el caso de los estados de oxidación, igual de importante es la capacidad de adoptar diferentes números de coordinación y consecuentemente diferente estequiometría, como la capacidad de cambiar rápidamente entre estos números de coordinación.

Diferentes autores [14,15] sostienen que la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador es una característica necesaria en el proceso catalítico, aunque también reconocen que la adsorción por sí misma no necesariamente conduce a que la reacción sea catalizada. Para que una reacción entre especies adsorbidas se lleve a cabo, la adsorción de los reactivos no debe ser excesivamente fuerte o demasiado débil, cuándo la adsorción es muy débil la cantidad de especies adsorbidas es baja como para que se lleve a cabo la reacción, por el otro lado cuando la adsorción es demasiado fuerte el sustrato no puede dejar la superficie y el catalizador comienza a ser envenenado. En las reacciones de adsorción química es conveniente que este proceso sea rápido pero con fuerza de adsorción moderada, se ha observado que para las reacciones de hidrogenación los catalizadores metálicos mas activos son los del grupo VIII B; ya que de los metales de transición los de las familias V y VI B presentan adsorción demasiado fuerte, mientras que con los metales del grupo IB esta fuerza es demasiado débil o inexistente, esto por que los átomos de

hidrógeno pueden ser quimisorbidos bajo condiciones en las que el hidrógeno molecular no está adsorbido químicamente en el catalizador.[16]

En la figura 2.3.1 se muestra una de las correlaciones más interesantes de la actividad catalítica de estos metales. En las abscisas se representa la fuerza de adsorción, mientras que en el eje de las ordenadas se puede representar cualquier propiedad de reacción de distintos catalizadores, el gráfico tiene forma de cono volcánico indicando que el catalizador óptimo se encuentra entre el Oro y Plata por un lado y Cromo por el otro. Los metales del extremo derecho tienen una fuerza de adsorción tan grande que debe esperarse una adsorción sobre el metal más fuerte de lo deseado. Las condiciones óptimas son, evidentemente, próximas a las del Platino y el Iridio, para los que la adsorción no es tan fuerte como sobre el Cromo, pero más fuerte que sobre el oro, por esta razón hay un mayor aprovechamiento de los centros superficiales disponibles

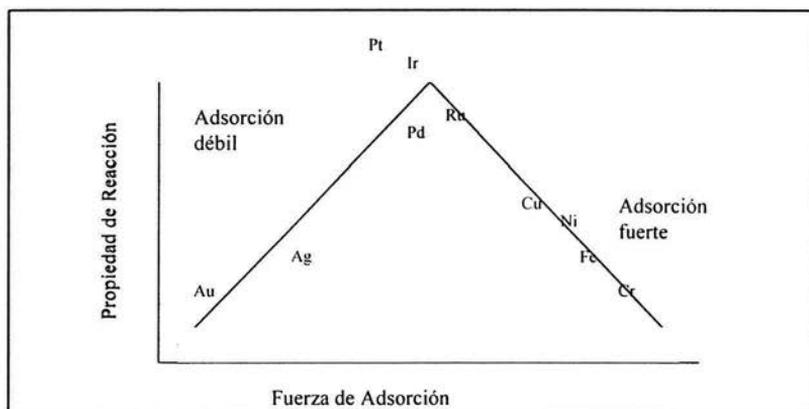


Figura 2.3.1 Diagrama de volcán relacionando fuerzas de adsorción con propiedades de reacción tales como rapidez de reacción.

De lo anterior podemos decir, que uno de los propósitos de un catalizador es proveer el medio de reacción por medio del cual los enlaces de los reactivos puedan ser debilitados o rotos, seguidos por la formación de intermediarios de reacción en la superficie del catalizador. Para ilustrar este punto se puede considerar la adición de hidrógeno a un alqueno para formar un alcano (figura 2.3.2). Esta reacción incluye el rompimiento de un enlace sigma (σ) H-H y un enlace pi (π) C=C, seguido por la formación de dos enlaces σ C-H, mientras la totalidad de este proceso es exotérmico no hay una manera viable por la

cual se pueda llevar a cabo la reacción de hidrogenación, así que la energía necesaria para promover el rompimiento de los enlaces H-H y C=C antes de la formación de los enlaces C-H tiene que ser suministrada por el catalizador.

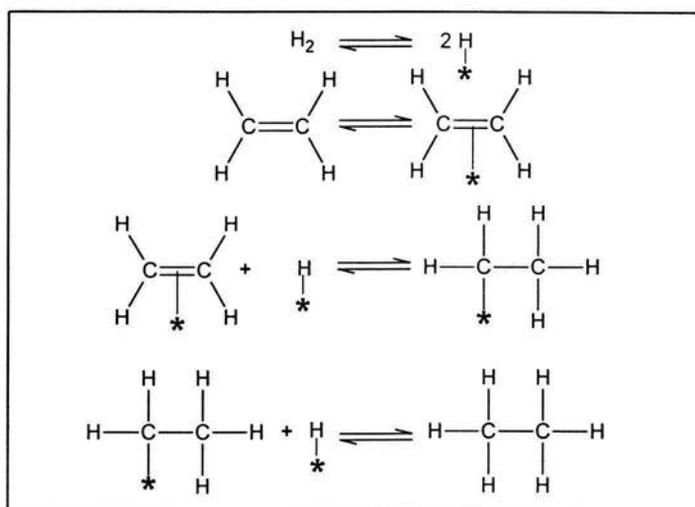


Figura 2.3.2. Hidrogenación del doble enlace

El debilitamiento o rompimiento del enlace π del alqueno puede ser entendido utilizando el modelo clásico de Chatt–Dewar–Duncanson en el que se explica la formación del complejo entre un metal de transición y un alqueno (figura 2.3.3a). En este modelo, los electrones del doble enlace son donados a un orbital vacío de un átomo metálico en la superficie del catalizador. Este es acompañado por interacciones entre los orbitales d de la superficie metálica con orbitales π de antienlace (π^*) del alqueno. Ambos, la donación de los electrones de enlace “enlazantes” y el aumento de los orbitales π^* sirven para debilitar el enlace π del alqueno.

La coordinación de un alqueno a un centro metálico altera la densidad electrónica en el doble enlace, volviéndolo susceptible a un ataque nucleofílico por especies tales como $\text{OH}^{(-)}$ y $\text{H}^{(-)}$ [17].

Un procedimiento análogo ocurre con orbitales de enlace σ para que se pueda llevar a cabo la adsorción de hidrógeno, como se muestra en la figura 2.3.3b. En este caso la donación de los electrones del enlace σ a los orbitales vacíos de los átomos metálicos y la

interacción de los orbitales completamente ocupados (d) con los orbitales de antienlace (π^*) son los responsables del rompimiento del enlace H-H y la formación de enlaces M-H que son enlaces más reactivos.

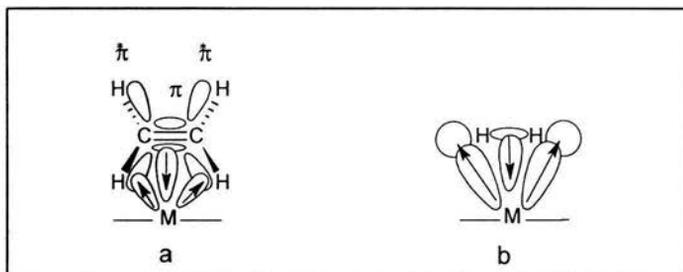


Figura 2.3.3. a) Modelo clásico Chatt – Dewar – Duncanson para la adsorción de un alqueno en un sitio metálico activo; b) Representación análoga para la adsorción de Hidrógeno.

2.4 EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN SEGUNDO METAL (Sn)

En la actualidad, la reformación catalítica, es una de las tecnologías más eficientes para la producción de gasolinas de alto octanaje, aromáticos de alta pureza e hidrógeno. El catalizador bimetalico usado en este proceso ha sido uno de los mayores desarrollos tecnológicos en catálisis heterogénea. Fue en los años 60's , cuando se introdujeron por primera vez, inicialmente en las unidades tipo SR ya existentes, donde el uso de catalizador Pt-Re/ γ -Al₂O₃ o Pt-Ir/ γ -Al₂O₃, predominantemente, permitió incrementar el ciclo de vida del catalizador. Ya en los 70's, el surgimiento de las unidades tipo CCR trajo consigo al catalizador Pt-Sn/ γ -Al₂O₃, que permitió trabajar a condiciones más severas (presiones más bajas y temperaturas más altas) gracias a diferentes beneficios proporcionados por la presencia del estaño en el catalizador. La razón de esta sección es describir estos cambios observados, así como presentar las diferentes y algunas veces contradictorias conclusiones de algunos investigadores al tratar de explicar su origen. Finalmente, se abundará sobre el estado en que se encuentra el estaño en la superficie de catalizador.

Volter y Kurschner [18] estudiaron el efecto que tiene la adición de estaño al catalizador Pt/Al₂O₃ sobre su desempeño en una reacción con metilciclopentano. Encontraron que la producción de benceno incrementaba considerablemente, la hidrogenólisis y la desactivación disminuían, sin embargo, la cantidad formada de coque no se afectada, pero si se localizaba en mayor proporción en el soporte. De la misma forma,

Lieske [19] encontró que la adición de Sn provocaba una disminución en la fuerza con que se absorbía el 1-hexeno sobre el catalizador, respecto al efecto sobre la formación de coque, encontró el mismo comportamiento. Ambos autores sugirieron que sus observaciones podrían ser explicadas por un impedimento estérico a la adsorción en base a un efecto de ensamble provocado por el estaño aleado: sobre Pt/Al₂O₃ las moléculas de hidrocarburo pueden ser adsorbidas en una posición plana (enlaces carbono-metal múltiples), mientras que sobre Pt-Sn/Al₂O₃, sólo podrían adsorberse en una posición inclinada. Otros autores han encontrado resultados diferentes a los citados anteriormente y a la vez contrarios entre sí, es decir, existen evidencias que muestran que la presencia de estaño provoca una disminución en la cantidad de coque formado [20], así como el efecto opuesto [21], sin embargo han coincidido en señalar que la presencia del estaño produce una mayor resistencia de los sitios metálicos a la depositación de coque, ya que facilita su migración hacia el soporte; la explicación a estas discrepancias pueden encontrarse nuevamente en el tipo de técnicas usadas y condiciones. Verbeck y Sachtler [22] observaron que la adsorción de etileno sobre platino fue muy fuerte e irreversible, sin embargo, sobre aleaciones platino estaño la adsorción fue reversible y progresivamente debilitando cuando se incrementaba el contenido de estaño. En el intento de retomar esta discusión, Rangel y colaboradores [23] encontraron que este segundo elemento afecta propiedades metálica y ácida del catalizador, particularmente, provoca un decremento en las propiedades metálicas del Pt: la capacidad de adsorción de hidrógeno y la actividad catalítica hacia la deshidrogenación de ciclohexano son notablemente disminuidas, de la misma manera, se disminuye la hidrogenólisis y la producción de precursores de coque altamente deshidrogenados; en cuanto a las funciones ácidas: provoca un aumento de la ciclización y una disminución de la desintegración. Es cierto que no existen las suficientes evidencias para concluir puntualmente el efecto que tiene la adición de Sn al catalizador Pt/Al₂O₃; sin embargo, tratando de rescatar algunas de las coincidencias entre los trabajos hechos al respecto, se puede decir de manera general, que el estaño provee al catalizador de mayor estabilidad hacia la desactivación por coque e incrementa su selectividad hacia la producción de aromáticos; que de cierta forma coincide con lo observado en la operación a escala comercial.

Estado del estaño en el catalizador

Existen diferentes reportes acerca del estado y función del Sn en el catalizador. Ha sido observado que dependiendo de las técnicas experimentales usadas y los parámetros en estudio, las conclusiones obtenidas difieren. Estudios de superficie de sistemas Pt-Sn por absorción de H_2-O_2 y microdifracción de electrón han revelado que el Sn existe en estado de oxidación (2+) y no existen aleaciones Pt-Sn [24]. Por medio de estudios de espectroscopia fotoelectrón de rayos-X (XPS), se encontró que el Sn no se encontraban en estado metálico independientemente del estado del platino [25, 26]. Usando la técnica de difracción de rayos X (XRD) mostró la presencia de aleaciones de Pt-Sn en una relación atómica de uno [34]. Basados en estudios de reducción a temperatura programada (TPR), Lieske y Volter [27] reportaron que solo una pequeña parte del estaño se reducía a su estado metálico, que al combinarse con Pt formaba aleaciones, mientras que la mayor parte se reducía a Sn^{2+} , y que la cantidad de estaño aleado incrementa con el contenido de estaño presente en el catalizador. Los estudios de Mössbauer [28-29] dieron evidencias de la formación de aleaciones Pt-Sn y de la presencia de partículas altamente dispersadas que contenían Sn^{4+} , Sn^{2+} , y Sn^0 . Balakrishnan y Schwank [30] estudiaron el catalizador Pt-Sn/ Al_2O_3 usando XPS, encontraron que no existe una evidencia directa de la presencia de estaño en estado de oxidación cero e indicaron que si existían pequeñas cantidades de aleaciones Pt-Sn, se encontraban fuera del límite de detección de la técnica XPS. Li et al. [31] usando la técnica de Mössbauer para estudiar la formación de aleaciones en Pt-Sn/ Al_2O_3 , encontró que existían aleaciones Pt-Sn en la superficie y que su cantidad incrementaba con el contenido de estaño. Si bien es cierto que los últimos reportes coinciden respecto a la existencia de aleaciones entre el Sn y el Pt, aún existe la controversia, por lo que no es posible expresar conclusiones definitivas acerca del estado y mecanismo de la acción promotora del estaño.

2.5 QUIMICA DEL PROCESO**Reacciones químicas de la reformación.**

Como se ha venido mencionando, el propósito fundamental del proceso de reformación catalítica de naftas consiste en producir hidrocarburos aromáticos e hidrógeno a partir de

hidrocarburos saturados por medio de una serie de reacciones que se describen a continuación:

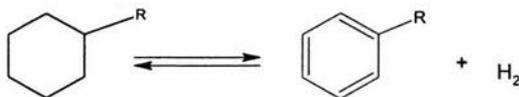
1. Deshidrogenación de naftenos (ciclohexano y alquilociclohexano a aromáticos).
2. Isomerización de parafinas y naftenos.
3. Deshidrociclización de parafinas.
4. Hidrodesintegración de parafinas.
5. Hidrodealquilación de aromáticos.
6. Hidroisomerización de olefinas.
7. Otras reacciones.

Para que algunas de estas reacciones se lleven a cabo se requiere de un medio ácido que favorezca la formación de iones carbonio, mientras que otras requieren de un metal que favorezca la deshidrogenación, es decir, se requiere que los catalizadores de reformación tengan centros ácidos y centros metálicos.[26].

1. Deshidrogenación de naftenos a aromáticos.

La deshidrogenación de naftenos a aromáticos es la reacción mas importante en la reformación.

La conversión de un ciclohexano al aromático correspondiente es sumamente rápida y esencialmente cuantitativa. Los naftenos, son los componentes deseables de la carga, por que es fácil de promover su reacción de deshidrogenación y producir hidrógeno, así como hidrocarburos aromáticos. Esta reacción es muy endotérmica y la promueve una función metálica del catalizador y se ve favorecida por una temperatura de reacción alta y presión baja. La conversión está limitada normalmente por el equilibrio termodinámico.



R= radical o cadena lateral unida al anillo, por ejemplo: - CH₃, - CH₂-CH₃, etc.

2. Isomerización de naftenos y parafinas.

2.1.- Isomerización de naftenos.

La isomerización de un alquil-ciclopentano a un ciclohexano, debe ser el primer paso de su transición hasta aromático. Dicha isomerización incluye un reordenamiento del anillo y la probabilidad de que el anillo se abra para formar una parafina, es muy alta. Por lo tanto, esta reacción de los alquilociclopentanos a ciclohexanos no es cuantitativa. La reacción depende considerablemente de las condiciones del proceso.



R y R1 = radicales o cadenas laterales unidas al anillo.

En la transición de alquil-ciclopentanos a aromáticos, la etapa que controla la reacción es la isomerización, que es lenta debido a que en la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de reformación, el equilibrio entre alquil-ciclopentano y ciclohexano está a favor de los compuestos alquil-ciclopentanos.

2.2.- Isomerización de parafinas.

La isomerización de parafinas es de menor importancia, puesto que la mayor parte de los isómeros son relativamente de bajo octano, aunque este tipo de reacciones ocurren con facilidad.



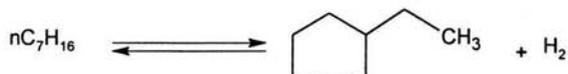
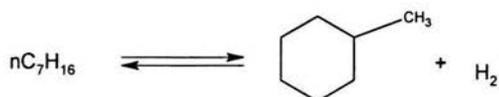
Las reacciones de isomerización resultan de las reacciones intermedias de los iones carbonio; la función ácida del catalizador promueve estas reacciones y no dependen de la presión de operación.

Esta reacción de isomerización de parafinas, al igual que la isomerización de naftenos, es ligeramente exotérmica y seguirá el mismo comportamiento del equilibrio termodinámico con respecto a la temperatura de reacción y a las presiones total y parcial del hidrógeno.

3. Deshidrociclización de parafinas.

La deshidrociclización de parafinas, es la reacción de reformación más difícil de promover. Consiste en un reordenamiento molecular sumamente difícil de una parafina a un nafteno. En caso de parafinas ligeras, la reacción se ve limitada por las condiciones de balance.

Las reacciones de deshidrociclización de parafinas son endotérmicas, por lo que la conversión a naftenos se verá favorecida por incrementos en la temperatura.



Desde el punto de vista de la relación rendimiento–número de octano, esta reacción es importante, particularmente porque representa un medio de convertir hidrocarburos parafínicos con bajo número de octano en hidrocarburos nafténicos y posteriormente a aromáticos. La ciclización de las parafinas se facilita más conforme aumenta el peso molecular de estas, debido a que hay una mayor probabilidad de formación de nafteno, aunque existe también la posibilidad de que se lleven a cabo reacciones de hidrodeseintegración. Las reacciones de deshidrociclización se ven favorecidas a bajas presiones y altas temperaturas, siendo necesario que el catalizador tenga funciones ácido–metálicas. Esta reacción es el paso limitante hacia la siguiente reacción de aromatización que se lleva a cabo muy rápidamente.

4. Hidrodeseintegración de parafinas.

Esta reacción consiste en la fragmentación de una parafina de alto peso molecular para producir dos o más hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular.



La hidrodeseintegración de las parafinas es relativamente rápida y esta fomentada por altas presiones y temperaturas. La transformación de las parafinas de alto peso molecular en hidrocarburos ligeros (con punto de ebullición menores a los de la gasolina) por medio de

la hidrodesintegración concentra a los aromáticos en el producto y por lo tanto, de una manera indirecta contribuye a una mejoría en el octanaje. La reacción sin embargo, consume hidrógeno, y como consecuencia resultará en rendimiento global reducido del reformado. Esta reacción es bastante exotérmica.

5. Hidrodealquilación de aromáticos.

La reacción de hidrodealquilación es una reacción de hidrodesintegración que separa las cadenas laterales ligadas a los anillos aromáticos, sin que estos sean atacados.



La hidrodealquilación es una reacción exotérmica y sucederá más fácilmente entre más grandes sean las cadenas laterales adheridas al anillo. La reacción puede visualizarse como una desintegración de los iones carbonio catalizados por el ácido y se ve favorecida también por alta temperatura y presión.

6. Hidroisomerización de olefinas.

Es una reacción que se lleva a cabo en el proceso de reformación como paso intermedio de reacciones que son activadas por una parte funcional del catalizador usado en este proceso.



La reacción es exotérmica, se inhibe con la temperatura y se favorece con el incremento en la presión total y en la presión parcial del hidrógeno. Estas olefinas también pueden reaccionar hacia una ciclización con características parecidas a la ciclización de las parafinas.

7. Otras reacciones.

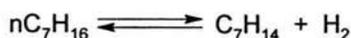
Además de las reacciones ya descritas, suceden otras reacciones de especies que contienen azufre, nitrógeno o cloro en su molécula, hidrodesulfurando o hidrodesnitrogenando la carga.

Los cloruros derivados de estas reacciones se depositan sobre el catalizador y aumentan la actividad ácida del mismo, mientras que el depósito de compuestos de azufre y nitrógeno disminuyen tal actividad.



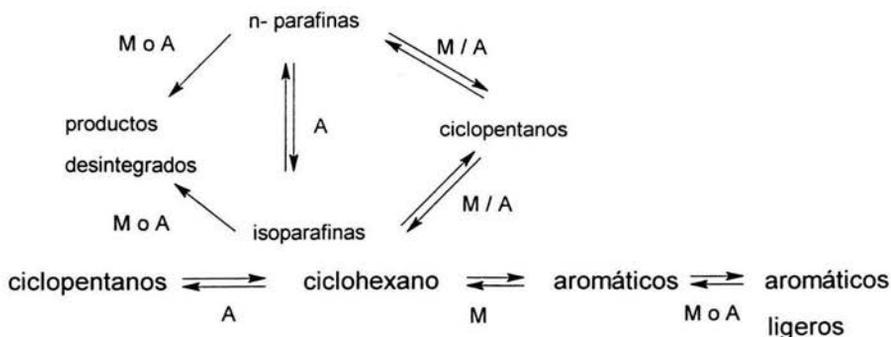
7.1 Deshidrogenación de parafinas a olefinas.

La conversión de parafinas a olefinas resulta en un aumento del número de octano, sin embargo, la formación estable de olefinas requiere de temperaturas mucho más altas a la temperatura de reformación, por lo cual en el producto final su concentración es despreciable.



Esta reacción es endotérmica y se ve favorecida por los aumentos en la temperatura e inhibida por los aumentos en las presiones total y parcial del hidrógeno.

Debido al rango tan amplio de parafinas y naftenos contenidos en la carga de las reformadoras y dado que los índices de las reacciones varían considerablemente dependiendo del número de carbonos del reactante, estas reacciones ocurren en serie y en paralelo, formando el siguiente esquema de reacciones:



BIBLIOGRAFÍA

1. K. R. Murthy, N. Sharma, N. George, in Catalytic naphtha reforming, (G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1995, p. 208.
2. M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, y C. Girvin Harkins, On the specific activity of platinum catalyst. *J. Catal.* 6, (1966) 92.
3. G. Maire, C. Corolleur, D. Juttard, y F. G. Gault, Comments on a dispersion effect in hydrogenolysis of methyl ciclopentane and isomerization of hexanes over supported platinum catalysts. *J. Catal.* 21, (1971) 250.
4. J. H. Sinfelt, J. L. Carter, and D. J. Yates, Catalytic hydrogenolysis and dehydrogenation over copper-nickel alloys. *J. Catal.* 24, 283 (1972).
5. M. Boudart, Catalysis by supported metals. *Adv. Catal.* 20, 153 (1969).
6. B. Coq and F. Figueras, Conversion of methylcyclopentane on platinum-tin reforming catalysts. *J. Catal.* 85, 197 (1984).
7. R. A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, New York, 1997, pp.4.20-4.26
8. E. P. Parry, An infrared of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J. Catal.* 2, 371 (1963).
9. A. E. Hirscher and J. E. Hudson, The reaction of triphenylmethane and perylene with silica-alumina. The nature of acid sites. *J. Catal.* 3, 238 (1964) 239.
10. M. R. Basila, An infrared study of silica-alumina surface. *J. Phys. Chem.* 66, 2223(1962).
11. Dunken H., Fink P., and Pily E., *Chem. Tech. (Leipzig)* 18, 490(1996).
12. Deming J., Monks G.T., and Youll B., *J. Cattal* 44, 226(1976).
13. Christopher Mauters. Homogeneous transition-metal catalysis. London New York. Chapman and hall 1981. p. 5-20.
14. Douglas M. Ruthuen. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & sons 1984. p 29-43.
15. J.M. Thomas, W.J. Thomas., Principles and practice of heterogeneous catalysis., Weinheim; New York; Baser; Cambridge; Tokyo, 1996. p. 65-142

16. Charles N. Satterfield., Heterogeneous catalysis in practice. Mc Graw Hill book company 1980. p. 129-130.
17. Robert L. Augustine., Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist., Marcel Dekker, Inc, 1996. p. 9-12.
18. J. Volter, and U. Kurschner, Deactivation of supported Pt and Pt-Sn catalysts in the conversion of methylcyclopentane, *App. Catal.* 8, 167-176 (1983).
19. H. Lieske, A. Sárkány, and J. Volter, Hydrocarbon adsorption and coke formation on Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts, *App.Catal.*,30, 69-80 (1987).
20. J. Beltramini, and D. L. Trim, Activity, selectivity and coking over mono- and bi-metallic reforming catalysts, *App. Catal.*, 32, 71-83 (1987).
21. J. Datka, and R. P. Eischens, Infrared study of carbon deposition on platinum-tin alumina, in *Catalyst deactivation*, (C. H. Bartholomew and J. B. Butt, eds.), Elsevier science publishers B. V., Amsterdam, 1991.
22. H. Verbeek, and W. M. Sachlter, *J. Catal.* 42, 167 (1976).
23. M. C. Rangel, L. S. Carvalho, P. Reyes, J. M. Parera, and N. S. Fígoli, *Catal. Lett.*, 64, 171-178 (2000)
24. A. C. Muller, P. A. Engelhard, and J. E. Weisang, Surface study of platinum-tin bimetallic reforming catalysts, *J. Catal.* 56, 65 (1979).
25. S. R. Adkins and B. H. Davis, The chemical state of tin in platinum-tin alumina catalysts. *J. Catal.* 89, 371 (1984).
26. B. A. Sexton, A. E. Hughes, and K. Foger, An X-ray photoelectron spectroscopy and reaction study of Pt-Sn catalysts. *J. Catal.* 88, 466 (1984).
27. H. Lieske and J. Völter, State of tin Pt-Sn/Al₂O₃ Reforming catalysts investigated by TPR and chemisorption, *J. Catal.* 90, 96 (1984).
28. R. Bacaud, P. Bussiere, and F. Figueras, Mossbauer spectra investigation of the role of tin in platinum-tin reforming catalysts. *J. Catal.* 69, 399 (1981).
29. V. I. Kuznetsov, A. S. Belyi, E. N. Yurchenko, M. D. Sonolikov, M. T. Protasova, E. V. Zatolokina, and V. K. Duplyakin, Mossbauer spectroscopic and chemical analysis of the composition of Sn containing components of Pt-Sn/Al₂O₃ (Cl) reforming catalyst, *J. Catal.* 99, 159 (1986).

30. K. Balakrishnan and J. Schwank, Chemisorption and XPS study of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 127, 287 (1991).
31. Yong-Xi Li, K. J. Klabunde, and B. H. Davis, Alloy formation in supported Pt-Sn catalysts: Mossbauer studies. *J. Catal.* 128, 1 (1991).
32. Manual de operación de la unidad 500, reformadora de naftas No. 2, sector Hidros II. Instituto mexicano del petróleo. Subdirección de proyectos de plantas industriales.
33. P. Berteau and B. Delmon, Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-Butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. *Catalysis Today*, 121, 5 (1989).
34. R. Srinivasan, R. J. De Angeles, and B. H. Davis, Alloy formation in Pt-Sn-alumina catalysts: in situ X-ray diffraction study. *J. Catal.* 106, 449 (1987).

CAPÍTULO 3

DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR Pt-Sn/Al₂O₃ POR COQUE

INTRODUCCIÓN

La disminución de la actividad intrínseca de un catalizador, provocada por un proceso químico o físico, puede ser clasificado como desactivación. Para propósitos prácticos, pueden distinguirse tres clases principales de desactivación en catalizadores: *química*, *térmica* y *mecánica*. El presente apartado se enfocará en una forma de desactivación química, que se delimitará completamente más adelante. La desactivación química incluye cambios inducidos químicamente en la actividad del catalizador. Estos cambios pueden relacionarse con la competitividad en la adsorción reversible del precursor de veneno (inhibición); con la adsorción irreversible (deposición), o reacción del precursor de veneno en o con la superficie (envenenamiento); a la reestructuración de la superficie inducida por el veneno; o al bloqueo físico de la estructura de poro del soporte (taponamiento de poro).

De acuerdo con el precursor de veneno, distinguimos: *envenenamiento por impurezas de auto envenenamiento*; el autoenvenenamiento se presenta cuando uno o más de los participantes en la reacción (reactivos, productos y/o intermediarios) actúan como precursores de veneno. Una gran clase de reacciones de auto envenenamiento es representada por **coquización del catalizador**; que resulta ser el tema que nos ocupa y sobre el que se abundará.

La formación de coque generalmente ocurre mediante una secuencia de reacciones elementales, que en cada caso depende: del tipo o tipos de reacciones principales en estudio, composición de la alimentación, tipo de catalizador usado, y condiciones de reacción. En el proceso de reformación catalítica de naftas, la desactivación de catalizadores es atribuida principalmente a la formación y depositación de coque, por ello, ha sido insistente la búsqueda del remedio a este problema mediante varias estrategias que incluyen tanto modificaciones en la composición de su superficie como el uso de catalizadores polimetálicos y/o por manipulación de las condiciones de reacción.

Los procesos de transporte de calor y de masa en la interfase o intrafase, y el efecto de la acumulación de carbón en los coeficientes de transporte, están enmascarando la complejidad de la química de la formación de carbón. Así, como es el caso de muchas reacciones heterogéneas, existen muchos resultados contradictorios en la literatura. Desafortunadamente, en esta ocasión, las diferencias que podrían explicar cada discrepancia, se encuentran escondidas o englobadas como una sola causa con el nombre de “coque”, que como antes se había mencionado, representa a muchas especies carbonizantes. Aún más, el tipo de reacciones por las que el coque es producido, no necesariamente ocurre en el mismo sitio activo que la reacción principal. De esta manera, hay evidencias que muestran que existe una relación directa entre la actividad del catalizador y la cantidad de coque formado, así como evidencias que muestran el resultado opuesto. Esto indica, que las discrepancias son debidas al papel que juega el coque en la desactivación del catalizador, lo que a su vez refleja la existencia de diferencias entre los precursores de coque y su efecto en el catalizador usado. Por lo tanto, los efectos que son manifestados por un tipo de carga y catalizador, no necesariamente se extrapola a otras cargas y catalizadores.

3.1 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones de operación del proceso de reformación catalítica de naftas reflejan un balance entre la termodinámica de reacciones deseables e indeseables, por ejemplo, las reacciones de isomerización, ciclización y aromatización son deseables, pero las de hidrogenólisis, hidrogenólisis y formación de coque no lo son. Obedeciendo a esta idea, en esta sección se hará una descripción de las condiciones de operación que influyen de manera más marcada en el desarrollo del proceso, haciendo énfasis en su relación directa

con la formación de coque. Dichas condiciones son: las presiones de hidrógeno e hidrocarburo y presión global de operación, la temperatura de reacción, el espacio-velocidad, y la composición de la alimentación.

A. Presión parcial de hidrógeno e hidrocarburo y presión global

Desde un estricto punto de vista termodinámico, sería mejor operar las unidades de reformación a la más baja presión posible, sin embargo, esto favorecería la formación de coque, por lo que muchas unidades operan a altas presiones con el propósito de incrementar la vida del catalizador. Mieville [1] obtuvo experimentalmente una relación para la rapidez de formación de carbón en función de las presiones parciales de hidrógeno e hidrocarburos, determinando un orden de -1 para la presión parcial de hidrógeno y de 0.75 para la de hidrocarburos. La figura 3.1.1, muestra que a 225 psig de presión parcial de hidrógeno, la rapidez de formación de coque es relativamente baja, mientras que a 75 psig, esta se torna a muy rápida. Un resultado similar se encontró para la presión parcial de hidrocarburos. De la misma forma, Barbier et al. [2, 3] y Figoli et al. [4] han determinado un orden negativo para la reacción de depositación de carbón con respecto a la presión total de reacción, manteniendo la relación hidrógeno a hidrocarburo (H_2/HC) constante.

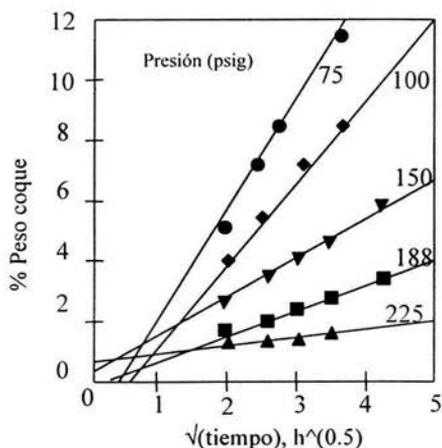


Figura 3.1.1 Efecto de la presión de hidrógeno en la formación de carbón.

Condiciones: 504 °C, Presión de hidrocarburos 50 psig. (De Ref.: 1)

Por otro lado, las presiones altas alteran la localización y la naturaleza del coque. Barbier et al. (2, 3, 5) han señalado que el coque depositado a altas presiones está más deshidrogenado (figura 3.1.2) y con una mayor proporción en forma de grafito (tabla 3.1.1), sugiriendo que éste se localiza principalmente sobre el soporte [6]. De hecho, los resultados reportados en la tabla 3.1.2 revelan que a altas presiones de coquización, sólo una pequeña cantidad de coque se depositó sobre el metal y que su impacto sobre la actividad metálica resultó ser baja cuando se midió para la reacción de hidrogenación de benceno. Las mismas conclusiones fueron expresadas por Pieck y Parera [7] cuando compararon un catalizador comercial coquizado a altas presiones con uno coquizado en el laboratorio a bajas presiones. El coque formado sobre el catalizador ensuciado en el laboratorio es rico en hidrógeno y cubre el área metálica en una alta proporción, y como consecuencia, la actividad catalítica para la hidrogenación (reacción en sitio metálico) disminuyó. Sin embargo, el decremento de la actividad ácida en ambos catalizadores producida por el coque depositado fue similar.

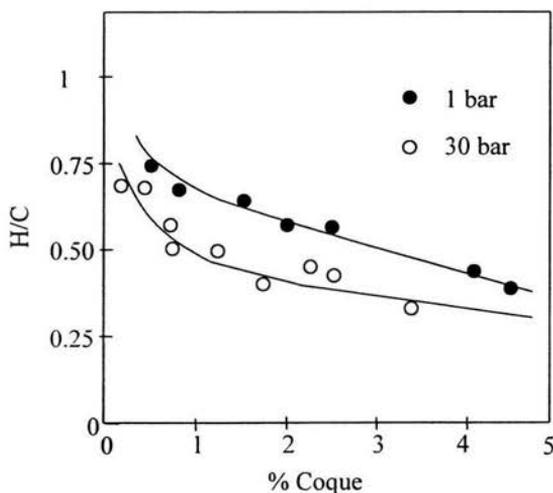


Figura 3.1.2 Efecto de la presión de trabajo en el contenido de hidrógeno de los depósitos de coque durante una reacción de coquización a partir de ciclopentano sobre Pt/Al₂O₃ temperatura usada 440 °C. H/C: relación de átomos de hidrógeno a átomos de carbono. (De Ref.: 2)

Cuando se mantiene la presión total constante y se disminuye la relación H₂/HC, los depósitos de carbón y por lo tanto el ensuciamiento del catalizador se incrementa [8]. La estructura del coque también depende de la relación H₂/HC. Espinat et al. [9] reportó que el incremento en la presión de hidrógeno usando un catalizador monometálico Pt/Al₂O₃ daba depósitos de carbón que al analizarse con Espectro Raman, estos eran completamente similares a los producidos cuando se usaba un catalizador bimetálico Pt-Ir. Por lo tanto, el incremento en la presión de hidrógeno tendría el mismo efecto que la adición de un segundo metal al platino. Esta conclusión concuerda con la de Barbier et al [3], quien sostuvo que a presión atmosférica, la adición de iridio o renio al platino actúa de la misma manera sobre los depósitos de carbón que el incremento de presión de trabajo en el catalizador Pt/Al₂O₃ sólo.

Tabla 3.1.1 Efecto de la presión del proceso de coquización en el nivel de grafitización del coque. (Reactivo precursor de coque: Ciclopentano). (De Ref.: 2)

Condiciones de coquización	Total Coque formado (%)	Coque reversible (%)	Coque no reversible (grafito) (%)
30 bar, 440 °C, 10h	0.50	8	95
10 bar, 440 °C, 0.5h	0.60	25	75

Tabla 3.1.2 Efecto de la presión de operación sobre la selectividad del coque hacia la actividad metálica. (De Ref.: 5).

Presión de coquización (bar)	Tiempo de contacto (min)	Total de coque formado (%)	a/a ₀ (actividad relativa en la hidrogenación de benceno)	C _m (Coque en el metal, at ₀ /at del metal)
30	900	0.9	0.70	0.8
10	360	1.0	0.35	1.4
1	60	0.9	0.18	2.8

B. Temperatura de reacción

Durante la operación normal de una unidad industrial de reformación, la temperatura resulta ser la variable de operación que se manipula para compensar la pérdida de actividad del catalizador y así, poder mantener las especificaciones requeridas del reformado, por lo tanto, es de suma importancia conocer cuál es su influencia en el ensuciamiento por coque.

Aumentando la temperatura de reacción se incrementarán las reacciones de aromatización e hidrogenación, sin embargo, la hidrogenación será aumentada en mayor proporción. Por lo tanto, la temperatura de los reactores deberá establecerse de tal forma que se lleve a cabo la reacción de aromatización en el mayor grado posible y con la menor hidrogenación, para dar el número de octano y rendimiento deseado en el producto reformado. Las reacciones térmicas también se ven favorecidas por el aumento de la temperatura, contribuyendo a la formación de coque.

Se ha encontrado que en superficies cristalinas de platino, la morfología de los depósitos de coque cambian de bidimensionales, a bajas temperaturas (<277 °C), a tridimensionales a temperaturas mayores de alrededor de 327 °C [10]. Por lo tanto, en el intervalo de temperatura de operación del proceso de reformación (480-520°C), los depósitos de coque siempre tendrán una estructura tridimensional.

La cantidad de coque formado se incrementa con el aumento de la temperatura [2, 5, 11, 12, 13], esta evolución se puede explicar por el efecto que tienen las altas temperaturas en el número de productos insaturados que son los precursores de coque. El incremento de la temperatura también acelera el proceso de grafitización del coque [13, 14]. La figura 3.1.3 muestra que la fracción de coque reversible (parcialmente hidrogenado) decrece cuando la temperatura y por lo tanto la cantidad de coque aumentan. De la misma forma, Barbier et. al. [11] señaló que el coque aumenta principalmente en el soporte al aumentar la temperatura y que este es más deshidrogenado.

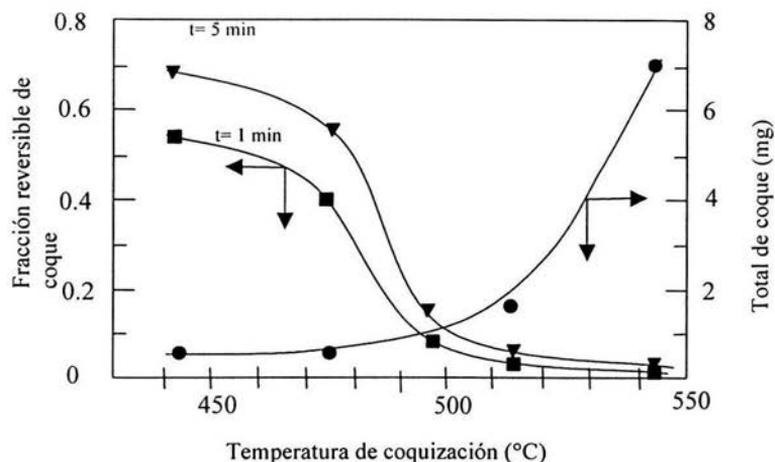


Figura 3.1.3 Fracción de coque reversible depositado sobre catalizador Pt/Al₂O₃ a diferentes temperaturas. (De Ref.: 15)

C. Espacio-Velocidad

El espacio velocidad indica la cantidad de nafta por hora alimentada a los reactores por cantidad de catalizador. Sus unidades dimensionales son h⁻¹. Cuando la alimentación de nafta es medida en unidades de volumen por hora y dividida por el volumen de catalizador, es común llamarle LHSV. Cuando es medida en peso por hora y dividida por el peso del catalizador, suele llamársele WHSV.

El espacio/velocidad tiene un gran efecto sobre la calidad del producto (número de octano), ya que mientras más alto sea éste, menor será la calidad del producto como consecuencia de tener un tiempo menor de reacción, este efecto puede ser compensado por un incremento en la temperatura de reacción. Dentro de los parámetros normales de la reformadora, el espacio/velocidad tiene poco efecto sobre los rendimientos del producto y la estabilidad catalítica.

Como la cantidad de catalizador es fija, el espacio velocidad puede variar sólo por cambios en la velocidad de alimentación. Un decremento de la velocidad de alimentación (abatimiento del espacio/velocidad), debe ser seguida de su correspondiente reducción de temperatura en el reactor; un incremento en el flujo de alimentación requerirá un incremento en la temperatura para obtener la misma calidad de producto.

Finalmente, cuando se disminuye el espacio velocidad pero se mantiene constante la relación H₂/HC, la cantidad de coque se incrementa principalmente en el soporte [4, 13]. Por lo que, se podría decir que el efecto de disminuir el espacio velocidad es similar al efecto de disminuir la relación H₂/HC a presión constante.

D. Composición de la alimentación

Dependiendo del origen, las características de la alimentación a una unidad reformadora varían ampliamente en su intervalo de temperatura de ebullición y en la distribución del tipo de hidrocarburos (parafinas, naftenos y aromáticos) que la constituyen. Así, se conoce que cortes pesados, generalmente producen una mayor cantidad de coque. Sin embargo, durante un estudio de la dependencia que tiene la composición de la alimentación con la cantidad de coque formado [16] se mostró que, cortes de punto de ebullición final de alrededor de 204 °C, producen una reducción de 1.6 a 2.3 % en el ciclo de operación del catalizador por cada °C en que se incremente el punto final de ebullición; mientras que a un punto de ebullición final de alrededor de 216 °C, el decremento en el ciclo de operación es de 2.1 a 2.8 % por °C. Las mismas conclusiones fueron esbozadas por Figoli et al. [17], quien encontró que cortes de alto punto de ebullición, provocaban la desactivación de catalizadores por altos depósitos de carbón. Sin embargo, estos autores también mostraron que cortes con un muy bajo intervalo de punto de ebullición produjeron el mismo efecto y concluyeron que la depositación de coque no es determinada solamente por el intervalo de punto de ebullición de la alimentación. En realidad, los cortes con el más bajo intervalo en su punto de ebullición tienen un alto contenido de compuestos ciclopentánicos, que son tan buenos productores de coque como los cortes pesados [18-22]. Aún más, se ha encontrado que ciertas estructuras de hidrocarburos tienen un alto efecto en la coquización; por ejemplo, Myers et al. [22] mostró que algunos hidrocarburos como ciclopentano, *n*-dodecano y metil-naftaleno resultaron ser muy buenos precursores de coque. De la misma manera, al adicionar pequeñas cantidades de aromáticos cíclicos a *n*-parafinas (*n*-hexano o *n*-heptano) incrementó significativamente el ensuciamiento por coque del catalizador [12]. Zhorov et al [21] clasificó varios hidrocarburos de acuerdo a su efectividad para causar la depositación de carbón: ciclohexano (1 = referencia) < benceno (3) < etil-benceno (23) < *n*-hexano (35) < *n*-nonano (41) < metilciclopenteno (370) < ciclopentadieno (670). Por otra

parte, Cooper y Trimm [19], estudiaron el ensuciamiento por coque sobre Pt/Al₂O₃ usando diferentes hidrocarburos con seis átomos de carbono encontrando el siguiente orden: metilciclopentano > 3-metilpentano > *n*-hexano > 2-metilpentano > benceno > ciclohexano. Mievile [1] relacionó la velocidad de coquización de varios hidrocarburos puros sobre alúmina en ausencia de platino (tabla 3.1.3) y a condiciones típicas del proceso de reformación. Beltramini et al. [23] y Parera et al. [24] examinaron el efecto de la adición de diferentes hidrocarburos puros a cortes de nafta durante pruebas de coquización. Cuando doparon con parafinas normales, los autores encontraron que la depositación de coque y la desactivación fue mínima para *n*-heptano. Considerando aromáticos con una cadena parafínica, la tendencia a producir coque se incrementa con la posibilidad de que las cadenas formen anillos de cinco átomos de carbono. Cuando doparon con naftenos, la formación de carbón y la desactivación eran mayores si los anillos eran de cinco átomos de carbonos que cuando estaban conformados por seis. Lo que es más, la depositación de coque se incrementa en el orden de ciclopentano < ciclopenteno < ciclopentadieno [23]. Estos resultados también concuerdan con los de Barbier et al. [25], quien mostró que el ciclopentadieno es el agente responsable de la depositación de coque durante la reacción del ciclopentano.

Tabla 3.1.3 Diferencias en la velocidad de coquización de hidrocarburos sobre alúmina. Condiciones de reacción: 504 °C, 25 psig hidrocarburo, 50 psig H₂, WHSV = 6. (De Ref.: 1)

Hidrocarburo	Velocidad de coquización (Relativo a nC7)
<i>n</i> heptano	1.0
Tolueno	1.5
<i>n</i> -nonano	2.0
Ciclohexano	7.0
2-Metilpentano	4.5
Metilciclopentano	43
1-Hexeno	90
Ciclohexeno	540

Se ha encontrado que en catalizadores bifuncionales, los depósitos de coque se encuentran principalmente en los sitios ácidos del soporte. Por su parte, Appleby et al. [26] encontró que existe una relación entre las propiedades ácido-base del par catalizador-reactante y la cantidad de coque formado; la cantidad de coque depositado incrementa con la basicidad del hidrocarburo procesado. La figura 3.1.4 muestra los datos obtenidos en términos del logaritmo de la constante de basicidad de hidrocarburos de moléculas policíclicas y el porcentaje de coque depositado, cuando se hicieron reaccionar sobre un catalizador de desintegración catalítica (ácido).

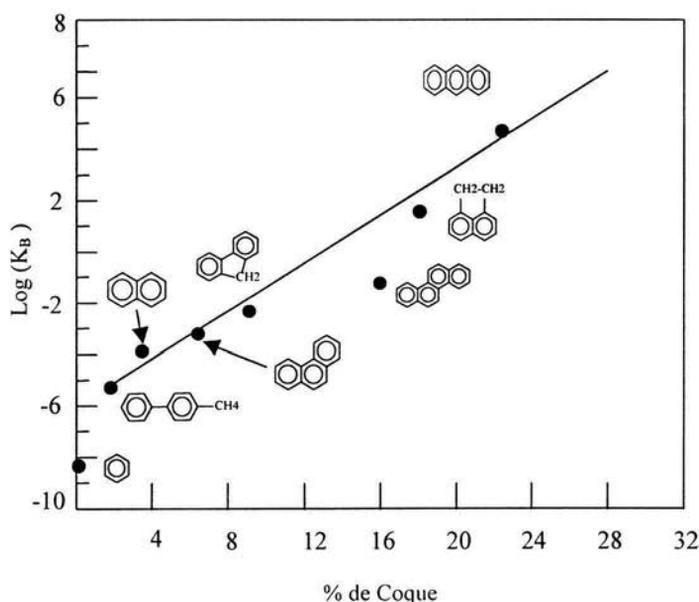


Figura 3.1.4 Influencia de la basicidad del hidrocarburo en la formación de coque sobre catalizador de desintegración catalítica (ácido). (De Ref.: 26.)

El efecto de la fuerza ácida del soporte también tiene una influencia directa en la formación de coque. Jinxiang y sus colaboradores [27], encontraron que cuando se adicionaba un metal alcalino a catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃, la depositación de carbón sobre estos disminuía en gran medida, y que esta disminución se hacía mayor al aumentar la concentración del metal alcalino.

Para concluir, la desactivación de coque no es relacionada sólo con el peso molecular de los hidrocarburos procesados; ya que las estructuras cíclicas de cinco carbonos y policiclos de aromáticos con cadena parafínica son efectivos agentes carbonizantes. Además, se ha observado que la depositación de coque sobre el catalizador, se incrementa cuando incrementa la basicidad del hidrocarburo procesado, así como cuando se incrementa la acidez del soporte.

3.2 EFECTO DE LOS DEPÓSITOS DE CARBÓN EN LAS REACCIONES DE REFORMACIÓN

Se han realizado varios estudios con el objetivo de determinar el papel que juega el coque en la desactivación de los catalizadores, estos, han dejado ver varias discrepancias en sus conclusiones. Así, hay evidencias que muestran que existe una relación directa entre la actividad del catalizador y la cantidad de coque formado, así como evidencias que muestran el resultado opuesto. Con el objetivo de determinar el efecto que tienen los depósitos de coque sobre la actividad y selectividad del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃, en esta sección se citarán algunos estudios hechos al respecto.

Völter [28] y sus colaboradores estudiaron la conversión del metilciclopentano (MCP) y la desactivación por formación de coque sobre el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ a temperaturas típicas del proceso de reformación (500-550 °C). Encontraron que la conversión, la selectividad hacia el benceno y hacia el metano (metano representa a los productos de las reacciones de hidrogenólisis) disminuían cuando la cantidad de coque aumentaba, mientras que la selectividad hacia el metilciclopenteno (MCP[≡]) y hacia ciclohexeno (CHX[≡]) incrementaban. El mecanismo de la deshidroisomerización de MCP a benceno vía MCP[≡] ha sido descrito por Selman y Voorhies [29], la figura 3.2.1 muestra un esquema de reacción para el MCP basado en el mecanismo propuesto. La primera etapa es la deshidrogenación para dar MCP[≡], la cual se lleva a cabo en sitios metálicos. La segunda etapa es la isomerización para obtener CHX[≡], la cual se efectúa en los sitios ácidos de la alúmina. La siguiente es una deshidrogenación para obtener benceno, la cual se efectúa nuevamente en sitios metálicos. De acuerdo con este modelo y como lo han demostrado Sterba y Haensel [30], el MCP[≡] es un intermediario en la conversión del MCP.

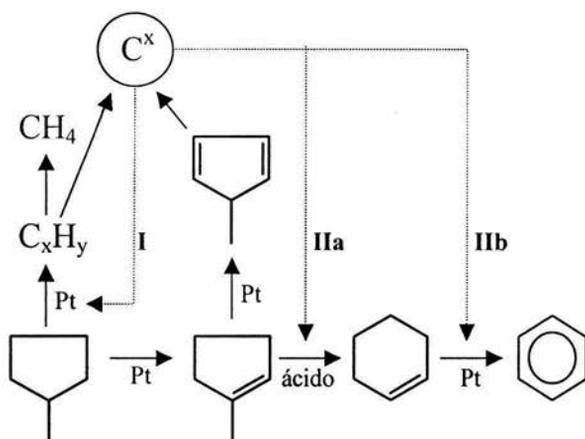


Figura 3.2.1 Esquema de reacción para la deshidroisomerización de MCP y envenenamiento selectivo por residuos carbonosos C^x. (De ref.: 28)

De acuerdo con los cambios en las selectividades con el contenido de coque, se puede distinguir dos etapas sucesivas de la desactivación. La primera etapa (I) es una fuerte inhibición de las reacciones de hidrogenólisis debido a un envenenamiento de sitios metálicos, provocado por los propios productos de la hidrogenólisis, indicado por el decremento en la formación de metano. La segunda etapa es caracterizada por un decremento en la formación de benceno y un incremento en la formación de MCP⁺ y CHX⁺. El incremento en la cantidad de MCP⁺ indica una inhibición de la selectividad hacia la isomerización de los anillos de cinco carbonos a anillos de seis, que se efectúa en los sitios ácidos de la alúmina (Etapla IIa). La formación de CHX⁺ indica que la siguiente deshidrogenación, que ocurre en sitios metálicos, debió ser también parcialmente bloqueada por el coque (Etapla IIb). Ambas inhibiciones impiden la formación de benceno.

Las reacciones de transformación de *n*-heptano, metilciclohexano y tolueno fueron estudiadas a 430 °C [31]. Para algunas de las reacciones que ocurren solo en los sitios metálicos, la tabla 3.2.1 muestra que aquellas en las que se induce el rompimiento de enlaces carbono-carbono (desalquilación de tolueno) son las más sensibles al coque. Considerando las reacciones que ocurren en sitios ácidos, su sensibilidad a los depósitos de coque es grande si éstas se llevan a cabo en sitios fuertemente ácidos. Por ejemplo, en la

dismutación de tolueno, 210 g de catalizador es desactivado por 1 g de coque, comparado con sólo 30 g de catalizador que es desactivado en la isomerización de 3,3-dimetilbuteno-1.

Tabla 3.2.1 Efecto del coque sobre algunas reacciones (en g de catalizador desactivado por g de coque depositado) a 430 °C. (De Ref.: 31)

Reactivo	Reacción	Efecto del coque	Tipo de catálisis ¹
<i>n</i> -Heptano	Deshidrogenación	430	M
	Desintegración	300	B + M
	Isomerización	125	B + M
	Formación de coque	360	B + M
Metilciclohexano	Deshidrogenación	110	M
	Formación de coque	720	B + M
Tolueno	Desalquilación	700	M
	Dismutación	210	A
	Formación de coque	750	B + M
3,3-Dimetilbuteno-1	Isomerización	30	A

¹ B: catálisis bifuncional; M: catálisis en sitio metálico; A: catálisis en sitio ácido.

Concluyendo, los depósitos de coque son venenos que pueden alterar la selectividad de catalizadores bifuncionales, a su vez, estos pueden mostrar diferentes grados de envenenamiento de acuerdo a la reacción que se esté considerando. Esto puede explicarse por el hecho de que, en el metal, el coque se deposita preferentemente en los sitios en que se llevan a cabo las reacciones de hidrogenólisis, y posteriormente presentar una mayor inhibición hacia estas reacciones. En el soporte, el coque se deposita en sitios de mayor fuerza ácida, inhibiendo fuertemente reacciones tales como dismutación y deshidrociclización, mientras que las reacciones de isomerización de *n*-alcanos se alteran en menor proporción.

3.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE LOS DEPÓSITOS DE COQUE

Una investigación sobre los depósitos de coque, no sólo involucra la cantidad formada y su localización, sino también su estructura y naturaleza. Un uso inmediato de esta información es proveer de alternativas para optimizar tanto los parámetros de operación del

reactor como los métodos de regeneración del catalizador. De hecho, la variación en la naturaleza de los depósitos de coque tiene un efecto significativo sobre las condiciones de quemado del carbón.

En la actualidad, el coque depositado en la superficie del catalizador de reformación, puede ser caracterizado por diferentes técnicas¹, algunas de ellas requieren de equipos altamente sofisticados; lo que limita en parte la calidad de algunos trabajos. Por otra parte, la falta de técnicas estándar para medir y reportar coque, genera complicaciones en la interpretación de algunos resultados. Así, no sólo se conocen diferentes estructuras de coque a causa de las diferentes cargas y catalizadores usados, sino también a causa de la existencia de diferencias en las técnicas usadas para medir y reportar el coque producido.

No obstante, es posible efectuar análisis de los componentes del coque por medio de una extracción parcial con un solvente consistente en una solución benceno-metanol en una relación molar de 4:1 [54]. La parte soluble del coque puede ser caracterizada por cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS), y por resonancia magnética nuclear de protón (¹H-NMR). La fracción no soluble y el total del coque, pueden ser analizados por difracción de rayos-X (XRD) después de disolver la Al₂O₃ con ácido clorhídrico concentrado. La figura 3.3.1 muestra las estructuras de coque encontradas por análisis GC-MS de una muestra extraída de un catalizador Pt/Al₂O₃ carbonizado en presencia de metilciclopentano [53]. Un análisis por XRD del coque no soluble en la primera extracción mostró una estructura pobremente organizada separada por 3.4 Å. Esta distancia es más grande que los espacios entre capas de grafito (3.34 Å). Esta mayor separación entre planos encontrada en el coque, puede ser causada por la presencia de anillos de cinco átomos de carbono o a cadenas alquil unidas a los anillos [55]. El examen de catalizadores coquizados a través de técnicas como microscopía de transmisión de electrón (TEM) y espectroscopia de pérdida de energía de electrón (EELS) [32, 33] han mostrado una heterogeneidad en la distribución del coque depositado sobre el catalizador, encontrando, que el coque no se deposita en forma de monocapa, por el contrario, desde el inicio de la coquización aparecen depósitos tridimensionales, y aún más, muchas zonas que

¹ Sólo las técnicas utilizadas en el desarrollo experimental de este trabajo serán descritas en la sección experimental (Capítulo 4).

se coquizaron sólo ligeramente al inicio, permanecen así aún cuando el catalizador está altamente coquizado.

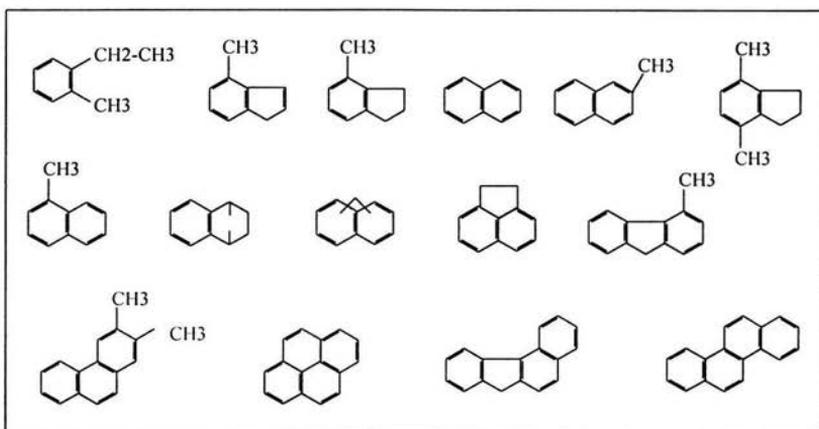


Figura 3.3.1 Estructuras de los componentes de coque más reconocidos por MS. (De Ref.: 53)

Li y sus colaboradores [34], realizaron una extensa caracterización del coque depositado sobre un catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ proveniente de una unidad de reformación con regeneración continua. El coque fue aislado utilizando una solución al 40 % de ácido fluorhídrico [35]. En el análisis por transformadas de fourier a espectroscopia de infrarrojo (FTIR), observaron bandas de absorción correspondientes a aromáticos policíclicos como pireno y criseno, a enlaces C-H asociados a los grupos CH₂ unidos a los anillos aromáticos o grupos alifáticos. El espectro obtenido por resonancia magnética nuclear (C NMR) [36], mostró que el coque depositado contiene componentes que tienen estructuras como aromáticos polinucleares y grafito. De la misma manera por medio de resonancia de espín de electrón (EPR), encontraron que el coque estaba constituido por estructuras polinucleares de aromáticos. Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X sugirieron que el coque podría contener estructuras de aromáticos polinucleares completamente desordenados y conformados por diferentes grupos [37]. Usando un poderoso método para la caracterización de la morfología y otras propiedades de la superficie; como es la espectroscopia de fuerza atómica (AFM) [39-40], encontraron que la superficie del catalizador fue cubierta por una película amorfa y delgada y por algunos grupos

tridimensionales de coque. La película de coque pareció presentar una especie de poros con diámetros entre 0.05 y 0.07 μm [41]. La imagen mostró regiones en que la película de coque se interrumpía, así como superficies de catalizador libres de coque.

La oxidación a temperatura programada (TPO) [42], es un tipo de análisis por combustión utilizado para caracterizar los depósitos de coque. El análisis de los productos de la combustión ayudan a determinar la relación H/C [6], que da una idea del nivel de deshidrogenación del coque. La figura 3.3.1² muestra un análisis por TPO a tres catalizadores de reformación, en general se pueden observar dos zonas de temperatura en que coinciden los picos para los tres catalizadores. Observamos que, de los picos de alta temperatura, el correspondiente a la alúmina sin metal, presenta su máximo a 480 °C, mientras que la presencia de Pt y Pt-Sn, provoca que sus picos se desplacen hacia una temperatura menor (450 °C). Esto indica que sobre la alúmina sin metal, se deposita coque más polimerizado y más deshidrogenado; este grado de polimerización y sobre todo de deshidrogenación, se ve disminuido por la presencia de los metales. En contraste, el grupo de picos de baja temperatura presentes sólo para los catalizadores con sitios metálicos, presentan su máximo a 350 °C y corresponden a la oxidación de coque menos polimérico y menos deshidrogenado. Estos resultados corroboraron la suposición de que el coque depositado sobre el metal es oxidable a más bajas temperaturas que el coque depositado en el soporte [2]. Otra observación es, que la presencia de platino incrementa la formación de coque, siendo esta en mayor proporción sobre él mismo y en menor sobre la alúmina. Sin embargo, la adición de Sn provoca una gran disminución de formación de coque sobre los sitios metálicos, pero no sobre la alúmina [27].

Liu y colaboradores [27] hicieron estudios termoanalíticos de los depósitos de coque sobre catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃ para la reacción de deshidrogenación de butano en presencia de hidrógeno. En el análisis por DTG (figura 3.3.3, curva a) al catalizador Pt/Al₂O₃ coquizado en presencia de 2-Buteno, señaló la existencia de dos picos en el intervalo de temperatura de 350 a 500 °C relacionados con el coque depositado, el primero a 435 °C y el segundo a 476 °C, que corresponden al coque quemado de la superficie metálica y al quemado de la superficie del soporte respectivamente. Por otro lado, el

² Las curvas fueron obtenidas de los resultados obtenidos por Beltrami y colaboradores en dos de sus trabajos (43 y 52).

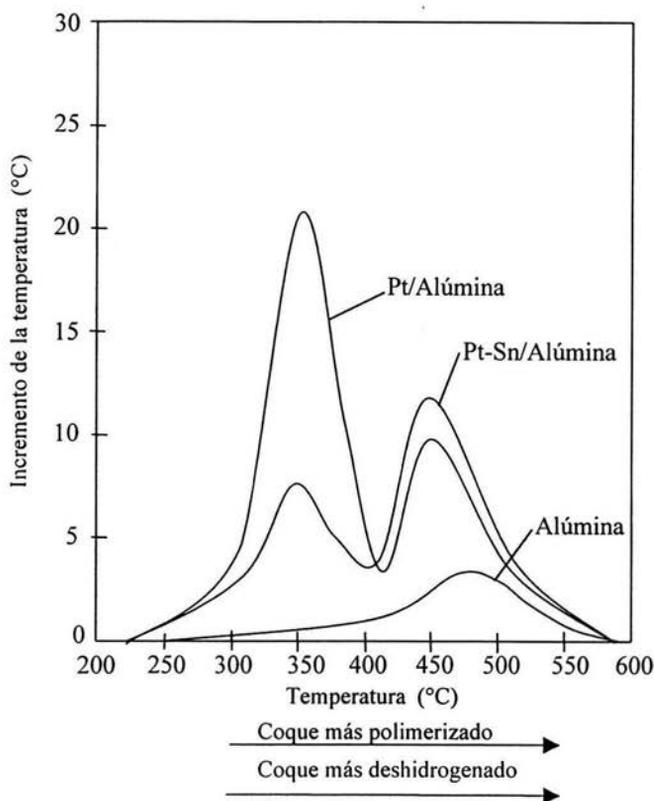


Figura 3.3.2 TPO de catalizadores de reformación coquizados. (De ref. 43, 52).

análisis de ambos catalizadores, esta vez coquizados en presencia de *n*-butano, no mostraron marcadamente la separación de los dos picos en este mismo intervalo (figura 3.3.3, curvas b y c), no obstante, la señal del único pico correspondía al intervalo de temperatura señalado (350-500 °C) para el catalizador Pt/Al₂O₃, mientras que para el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃, el intervalo de la señal era de 350 a 550 °C. Nuevamente, la presencia de Sn provoca que la formación de coque se de principalmente en el soporte; como ya se había señalado en los análisis por TPO.

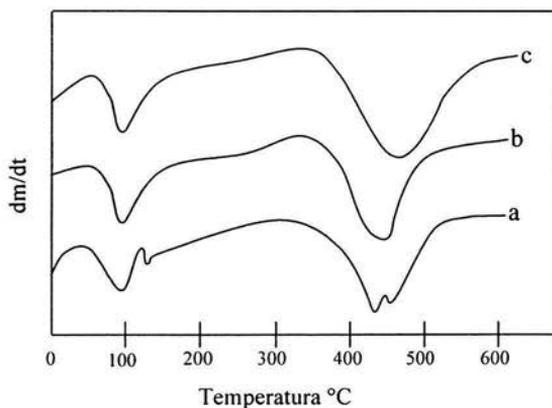


Figura 3.3.3 Análisis por DTG de catalizadores de reformación. a: Pt/Al₂O₃ en presencia de 2-buteno; b: Pt/Al₂O₃ en presencia de *n*-butano; c: Pt-Sn/Al₂O₃ en presencia de *n*-butano. (De ref.: 27).

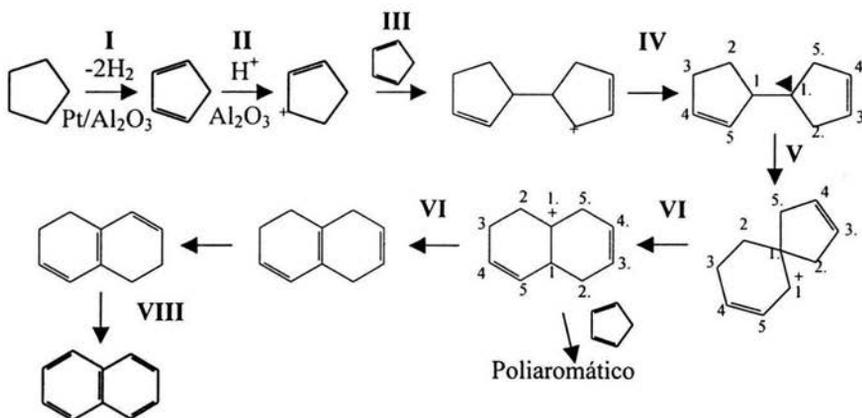
3.4 MECANISMO DE LA FORMACIÓN DE COQUE

La coquización de catalizadores bifuncionales es el resultado de la acumulación de coque sobre los sitios metálicos y el soporte, por consiguiente, es necesario proponer dos mecanismos de la formación de coque.

En los sitios metálicos, se han propuesto dos modelos típicos para la producción de coque. El primero supone una serie de reacciones de fragmentación y sucesivas reacciones de deshidrogenación que conllevan a la formación de átomos de carbono, posteriormente, estos átomos (o intermediarios parcialmente deshidrogenados) pueden combinarse para formar depósitos de coque más grafitizado y más dañino para el catalizador [44]. Este proceso es relativamente lento [45]. El segundo mecanismo sugiere que la ruta de la depositación de coque está basada en reacciones de polimerización para formar diferentes tipos de depósitos carbonosos en la superficie del metal [44, 46, 47]. Por ejemplo, los cristales largos de platino incrementan la rapidez de depositación de coque debido a su capacidad para proporcionar una alta estabilidad al ciclopentadieno adsorbido, precursor de coque producido durante la reacción [46].

En los sitios ácidos, se asume que el coque se origina de la polimerización y posterior condensación de intermediarios deshidrogenados generados por la función metálica [44, 48]. En el caso de la reacción de coquización con ciclopentano, Barbier et al. [48] propuso

una adaptación del mecanismo de condensación de ciclopenteno para explicar la formación de compuestos poliaromáticos. Así, el ciclopentano puede conllevar a naftaleno o a compuestos poliaromáticos más pesados a través de la siguiente secuencia de reacciones:



Sin embargo, la depositación de coque no se presenta de manera homogénea en toda la superficie del catalizador (soporte y sitios metálicos), de hecho, depende de la composición del catalizador. Se ha observado que en el primer momento de contacto con el hidrocarburo, se lleva a cabo una rápida formación y deposición de coque sobre la superficie del Pt; una gran parte del platino es cubierta. Después de este primer periodo, los sitios metálicos que permanecen sin ser cubiertos producen coque a una baja pero constante rapidez. A partir de este momento, todos los precursores generados serán inmediatamente transferidos del Pt a los sitios ácidos de la alúmina, donde finalmente tendrá lugar la formación de coque [28, 45]. Barbier et al. [46] también llegó a la conclusión de que el coque que cubre el metal permanece constante mientras se deposita más coque sobre el soporte. La transferencia de precursores de coque del metal al soporte se ve influenciada por la presencia de estaño. Como lo muestra la figura 3.4.1, el coque que está cubriendo al Pt-Sn es notablemente menor comparado con el que cubre al Pt, mientras que la cantidad de coque producido es prácticamente la misma. De hecho, se sabe que el estaño promueve la actividad y en especial la estabilidad del catalizador Pt/Al₂O₃, sin embargo, la producción global de coque no se reduce [28, 45, 49]. Esta resistencia a la coquización proporcionada por el estaño, puede explicarse por el *efecto de ensamble*, que sugiere que los precursores

de coque, olefinas polimerizadas y especies aromáticas, son adsorbidas débilmente en las superficies Pt-Sn. Consecuentemente éstas son más móviles y pueden migrar a la alúmina más fácilmente, donde finalmente son depositadas como coque [28, 45].

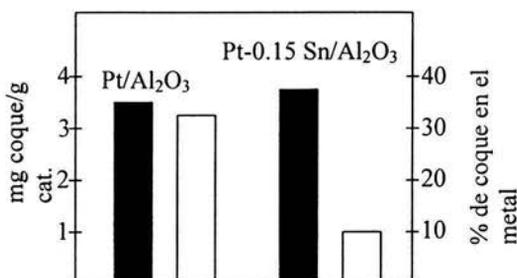


Figura 3.4.1 Coque producido (barra negra) y coque cubriendo la superficie metálica (barra blanca). (De Ref.: 45)

3.5 CINÉTICA DE LA FORMACIÓN DE COQUE

Generalmente, después de una rápida depositación inicial, la cantidad de coque se incrementa lentamente con el tiempo de operación [46, 50]. Este comportamiento ha sido mostrado por diferentes sistemas, y puede ser descrito por una relación simple:

$$C_c = A t^n \quad \text{Ec. 3.5.1}$$

donde C_c es el porcentaje en peso de coque, t es el tiempo de operación y n y A son factores de correlación. Esta ecuación fue introducida por Voorhies [51] para describir la coquización de catalizadores ácidos. Sin embargo, otros autores han extendido el uso de esta relación a sistemas diferentes [27, 28]; como el de reformación. Aún cuando la ecuación describe aceptablemente la dependencia de la cantidad de coque con el tiempo, debe hacerse hincapié en que no está relacionada directamente con la desactivación de alguna de las partes que componen un catalizador de reformación bifuncional.

La forma logarítmica de la ecuación 3.5.1 es:

$$\text{Log } C = \text{log } A + n \text{ log } t \quad \text{Ec. 3.5.2}$$

El gráfico de $\log C$ vs. $\log t$ será una línea recta, el valor de n corresponderá al valor de la pendiente y el valor de A al valor que resulta de $10^{\wedge}(\text{ordenada en el origen})$. Usando esta forma logarítmica de la ecuación de Voorhies, Liu y colaboradores [27] determinaron los coeficientes A y n a partir de sus datos experimentales de formación de coque sobre catalizador Pt/Al₂O₃ (figura 3.5.1), obteniendo los siguientes resultados:

$$C = 0.28 t^{0.47} \quad \text{Ec. 3.5.3}$$

Diferenciando la ecuación 3.5.3 se obtiene la rapidez de formación de coque (figura 3.5.1):

$$dC/dt = 0.13 t^{-0.53} \quad \text{Ec. 3.5.4}$$

Como se mencionó al principio de esta sección, se observa una rápida deposición al inicio de la reacción; después, ésta rapidez tiende a ir disminuyendo progresivamente. Este mismo comportamiento lo encontró Völter [28] para la reacción de metilciclopentano sobre Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃. La figura 3.5.2a muestra simultáneamente la dependencia de la cantidad de coque y la conversión con el tiempo, mientras que la 3.5.2b muestra la relación que existe entre la conversión y la cantidad de coque depositado, encontrando que esta es prácticamente lineal.

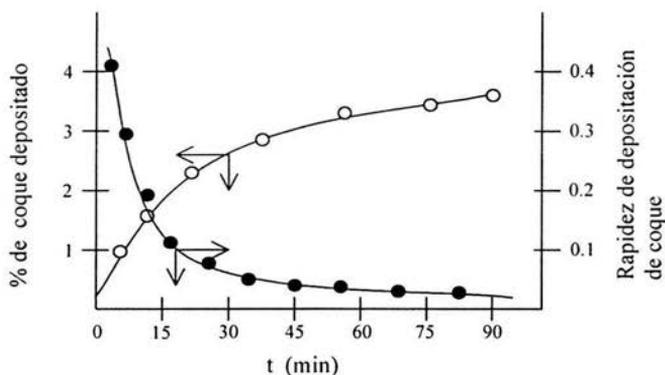


Figura 3.5.1 Dependencia de la cantidad de coque depositado y la rapidez de deposición con el tiempo. (De ref.:27)

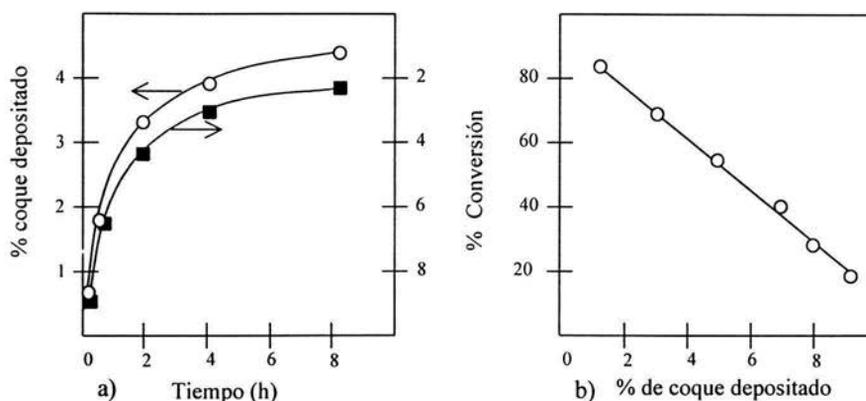


Figura 3.5.2 Formación de coque a partir de metilciclopentano a 500 °C. (De Ref.: 28)

En la sección 3.4 se señaló que en el primer momento de contacto con el hidrocarburo, se llevaba a cabo una rápida depositación de coque sobre una gran parte de la superficie del metal. Después de este primer periodo, los sitios metálicos que permanecen sin ser cubiertos producen coque a una baja pero constante rapidez. A partir de este momento, todos los precursores generados serán inmediatamente transferidos del metal a los sitios ácidos de la alúmina, donde finalmente la formación de coque tendrá lugar [28, 45]. Este fenómeno se ha estudiado tanto en laboratorios [13, 46, 56] así como durante corridas comerciales [57, 58], sin embargo, se han expresado diferentes conclusiones sobre la desactivación de las funciones ácida y metálica del catalizador que controla el ciclo de operación: algunos autores concluyeron que la desactivación de la función ácida determina el término del ciclo [58, 59], mientras que Shum et al. [60] consideró que era la desactivación de la función metálica la que lo determinaba. Una posible explicación a esta diferencia puede ser el hecho de que los resultados fueron obtenidos a diferentes condiciones. Estas diferentes conclusiones fueron discutidas por Parera y Figoli [61], concluyendo que era la desactivación de la función ácida la que determinaba el término del ciclo de operación de un catalizador, sin embargo también señalaron que los valores obtenidos variaban dependiendo de la composición de la función metálica.

Finalmente, el coque está formado de compuestos aromáticos polinucleares [5] y el número de anillos en estos compuestos se incrementa como una función del tiempo de

operación. Consecuentemente, el hidrógeno contenido por los hidrocarburos depositados decrece cuando el tiempo de coquización se incrementa [5, 6, 11] es decir, el coque se transforma gradualmente en más grafitizado. Esta evolución cristalina del coque sobre el catalizador fue examinada para un ciclo comercial de reformación de naftas mediante difracción de rayos-X, TEM y determinación de relación H/C [62]. En conclusión, al incrementarse el tiempo de operación disminuye la relación hidrógeno a carbono, que puede interpretarse como un incremento del grado de grafitización del coque.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. L. Mieville, Coking kinetics of reforming, in *Catalyst deactivation*, (C. H. Bartholomew and J. B. Butt, eds.), Elsevier science publishers B. V., Amsterdam, 1991, p.151.f
2. J. Barbier, E. Churin, P. Marécot, and J. C. Ménézo, *Appl. Catal.* 36, 277 (1988).
3. J. Barbier, E. Churin, and P. Marécot, *Appl. Catal.* 126, 228 (1990).
4. N. S. Figoli, J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, M. R. Sad, and J. M. Parera, *Appl. Catal.* 5, 19 (1983).
5. J. Barbier, in *Catalyst Deactivation*, (B. Delmon and G. F. Froment, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 1.
6. J. Barbier, E. Churin, J. M. Parera, and J. Riviere, *React. Kinet. Catal. Lett.* 29, 323 (1985).
7. C. L. Pieck and J. M. Parera, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, 1785 (1989).
8. N. S. Figoli, J. N. Beltramini, A. F. Barra, E. E. Martinelli, M. R. Sad, and J. M. Parera, *Div. Petroleum Chem. Am. Chem. Soc.* 26(3), 728 (1981).
9. D. Espinat, H. Dexpert, E. Freud, G. Martino, M. Gouzi, P. Lespade, and F. Cruege, *Appl. Catal.* 16, 343 (1985).
10. S. M. Davis, F. Zaera, and G. A. Somoejai, *J. Catal.* 77, 439 (1982).
11. J. Barbier, E. Churin, and P. Marécot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 6, 910 (1987).
12. J. P. Franck and G. Martino, Deactivation of reforming catalysts, in *Deactivation and Poisoning of catalysts* (J. Oudar and H. Wise, eds.), Marcel Dekker, New York, 1985.
13. J. M. Parera, N. S. Figoli, E. M. Traffano, J. N. Beltramini, and E. E. Martinelli, *Appl. Catal.* 5, 33 (1983).
14. P. P. Lankhorst, H. C. De Jongste, and V. Ponec, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 43.
15. R. A. Bakulin, M. E. Levinter, and F. G. Unger, *Neftekhimiya* 14(5), 707 (1974).
16. *Hydrocarbon Process*, 159 (March 1979).
17. N. S. Figoli, J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, P. E. Aloe, and J. M. Parera, *Appl. Catal.* 11, 201 (1984).
18. J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, E. J. Churin, N. S. Figoli, and J. M. Parera, *Appl. Catal.* 7, 43 (1983).
19. B. J. Cooper and D. L. Trimm, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 63.
20. Yu. M. Zhorov, G. M. Panchenkov, and Tu. N. Kovtaskov, *Kinet. Katal.* 21, 580 (1980).
21. Yu. M. Zhorov, G. M. Panchenkov, and Y. N. Kartashev, *Kinet. Katal.* 21, 776 (1980).
22. C. G. Myers, W. H. Lang, and P. B. Weisz, *Ind. Eng. Chem.* 53, 299 (1961).
23. J. N. Beltramini, R. A. Cabrol, E. J. Churin, N. S. Figoli, E. E. Martinelli, and J. M. Parera, *Appl. Catal.* 17, 65 (1985).
24. J. M. Parera, R. J. Verderone, and C. A. Querini, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, p.
25. J. Barbier, L. Elassal, N. S. Gnep, M. Guisnet, W. Molina, Y. R. Zhang, J. P. Bournonville, and J. P. Franck, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 9-10, 1 245 (1984).

26. W. G. Appleby, J. W. Gidson, and G. M. Good, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **1**, 102 (1962).
27. J. Liu, X. Gao, T. Zhang, and L. Lin, Thermoanalytical studies of carbon deposition on Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts for dehydrogenation butane in the presence of hydrogen, in *Thermochimica Acta 179*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1991), pp. 9-16.
28. J. Volter, and U. Kurschner, Deactivation of supported Pt and Pt-Sn catalysts in the conversion of methylcyclopentane, *App. Catal.* **8**, (1983),167-176
29. D. M. Selman and A. Voorhies, *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **15**, 2 (1976).
30. M. J Sterva and V. Haensel, *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **15**, 3 (1976).
31. W. Molina, M. Guisnet, J. Barbier, N. S. Gnep, and L. Ellassal, *First Franco-Venezuelan Congress*, 1983.
32. D. Espinat, E. Freud, H. Dexpert, and G. Martino, *J. Catal.* **126**, 496 (1990).
33. T. S. Chang, N. M. Rodriguez, and R. T. K. Baker, *J. Catal.* **123**, 486 (1990).
34. 12-C
35. D. A. Best and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.* **47**, 11 (1977).
36. N. G. Kalinina, Y. V. Poluboyarov, V. F. Anufrienko, and K. G. Ione, *Kinet. Catal.* **27**, 215 (1986).
37. N. S. Figoli, J. N. Beltramini, C. A. Querini, and J. M. Parera, *Appl. Catal.* **26**, 39 (1986).
38. Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller and V. B. Elings, *Surf. Sci. Lett.* **290**, L688 (1993).
39. R. Brandsch, G. Bar and M. H. Whangbo, *Langmuir* **13**, 6349 (1997).
40. G. Bar, R. Brandsch, and M. H. Whangbo, *Langmuir* **14**, 7343 (1998).
41. D. Van Zoonen, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal.* **2**, II, 1319 (1965).
42. D. Eisenbach and E. Gallei, *J. Catal.* **56**, 377 (1979).
43. J. Beltramini, and D. L. Trim, Activity, selectivity and coking over mono- and bi-metallic reforming catalysts, *App. Catal.*, **32** (1987) 71-83
44. D. L. Trimm, Catalyst desing for reduced coking, *Appl. Catal.* **5**, 263 (1983).
45. H. Lieske, A. Sárkány, and J. Volter, Hydrocarbon adsorption and coke formation on Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts, *App.Catal.*,**30**, (1987) 69-80
46. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bournonville, and J. P. Franck, *Appl. Catal.* **13**, 245 (1985).
47. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bournonville, and J. P. Franck, *Appl. Catal.* **16**, 169 (1985).
48. J. Barbier, *Appl. Catal.* **23**, 225 (1986).
49. T. Zhang, J Zang, and L. Lin, in *Catalist deactivation*, (C. H. Bartholomew and J. B. Butt, eds.), Elsevier science publishers B. V., Amsterdam, 1991, p.143.
50. J. M. Parera and J. N. Beltramini, *J. Catal.* **112**, 357 (1988).
51. A. Voorhies, Jr., *Ind. Eng. Chem.* **37**, 318 (1945).
52. 21 J. N Beltramini, and R. Datta, *React. Kinet. Catal. Lett.* **44**(2), 345 (1991).
53. 23 J. M. Parera, N. S. Figoli, J. N. Beltramini, E. J. Churin, and R. A. Cabrol, Proceedings, 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984, p. 593.
54. J. N. Beltramini, E. J. Churin, and J. M. Parera, *Appl. Catal.* **19**, 203 (1985).
55. N. S. Figoli, J. N. Beltramini, C. A. Querini, and J. M. Parera, *Appl. Catal.* **26**, 39 (1986).
56. J. N. Beltramini, T. J. Wessel, and R. Datta, in *Catayst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.). Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 119.

57. C. A. Querini, N. S. Figoli, and J. M. Parera, *Appl. Catal.* 52, 249 (1989).
58. J. M. Parera, C. A. Querini, and N. S. Figoli, *Appl. Catal.* 44, L1 (1988).
59. J. Margitfalvi and S. Göbölös, *Appl. Catal.* 36, 331 (1988).
60. V. K. Shum, J. B. Butt, and W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal.* 36, 337 (1988)
61. J. M. Parera and N. S. Figoli, *Catalysis Today*, 9, 65 (1992).
62. F. Caruso, E. L. Jablonski, J. M. Grau, and J. M. Parera, *Appl. Catal.* 51, 195 (1989).

CAPÍTULO 4

SECCIÓN EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN

El objetivo central de este trabajo fue hacer un estudio experimental sobre la formación de carbón en catalizadores P-Sn/Al₂O₃ utilizados en el proceso de reformación de naftas; para alcanzarlo, se plantearon un grupo de actividades que pueden ser representadas por el esquema de la figura 4.1.1

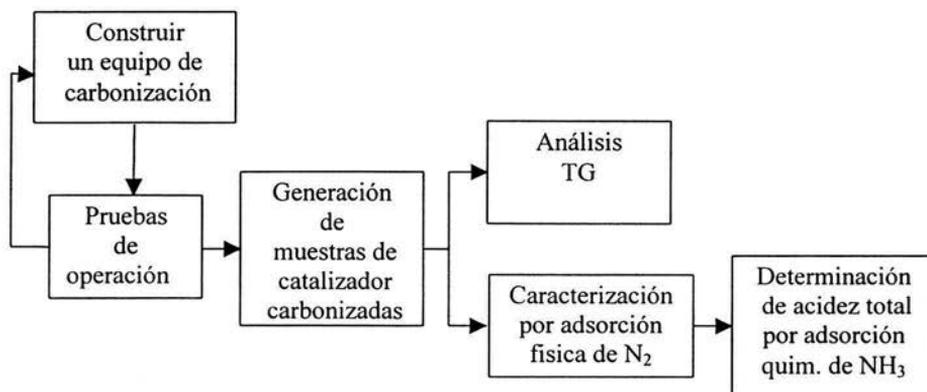


Figura 4.1.1 Representación esquemática de las actividades realizadas en el presente trabajo.

4.1 EQUIPO DE CARBONIZACIÓN

De acuerdo con el esquema de la figura 4.1.1, las dos primeras actividades fueron la construcción y puesta en operación de un sistema de reacción, capaz de provocar la carbonización de muestras de catalizador de forma controlada y reproducible. A continuación se describe su conformación y funcionamiento.

El sistema de reacción construido consta de tres secciones principales (figura 4.1.2):

1.- Alimentación y acondicionamiento de reactivos.

En esta sección se controlan los flujos de alimentación de hidrógeno e hidrocarburo, la presión global de reacción y se lleva a cabo un precalentamiento de la corriente de alimentación.

2.- Reactor catalítico continuo de lecho fijo.

Se usó un reactor tubular de acero inoxidable de dimensiones: 2.1 cm de diámetro y 36 cm de largo. Para su calentamiento, el reactor se ubicó dentro de una mufla tubular con control de temperatura.

3.- Sistema de análisis.

El equipo de análisis consistió en un Cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard 5890 con detector FID y columna Ultra 2 (Crosslinkked 5 % Ph Me Silicone) 25 m x 0.32 mm x 0.52 μm , acoplado a una estación de trabajo para procesar datos.

El sistema de reacción presenta flexibilidad para readaptarlo en función de algunos requerimientos particulares, tales como alimentación de hidrocarburo en estado líquido a través de un sistema de bombeo o haciendo pasar una corriente de gas por un saturador que contiene al hidrocarburo, por otro lado, si el hidrocarburo se encuentra en estado gaseoso, se cuenta con una entrada para conexión del cilindro contenedor.

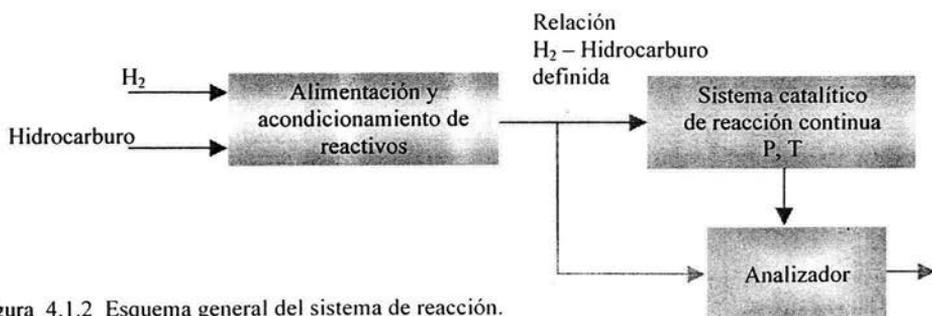


Figura 4.1.2 Esquema general del sistema de reacción.

Descripción del proceso de carbonización

La operación normal del equipo (ver figura 4.1.2) consiste en hacer pasar una corriente de hidrógeno (G1) a través del saturador (S), que contiene ciclohexeno, a un flujo y presión previamente establecidas. La válvula (VRD) es de tres vías (o dos pasos), por lo que es posible mandar la corriente de hidrógeno saturada de ciclohexeno directamente al sistema de análisis (Analizador) para determinar la concentración de hidrocarburo, para diluir la corriente saturada (en caso de requerirse), se cuenta con una segunda corriente de gas hidrógeno (G2). Una vez encontrada la concentración establecida, la corriente se manda al reactor (R) que previamente se ha cargado con el catalizador y llevado a la temperatura de reacción. El efluente del reactor se manda al sistema de análisis con el propósito de monitorear el desempeño del catalizador a través de la conversión y concentración de productos, sin embargo, esta última prueba está reservada para un catalizador nuevo.

Condiciones de operación del proceso de carbonización.

Dado que la intención fue provocar una carbonización acelerada del catalizador, se buscaron las condiciones de operación óptimas para conseguir este fin. De acuerdo a lo expuesto en la sección 3.1, el efecto de las condiciones de operación sobre la cantidad de coque depositado en el catalizador se puede resumir como sigue:

1. A temperaturas altas, se favorece la hidrodesintegración de hidrocarburos y las reacciones térmicas, provocando el incremento de la depositación de coque.
2. A presión parcial de hidrógeno o presión de reacción bajas, se favorece la rapidez de formación de coque. A presiones altas, ésta disminuye.
3. La formación de coque también se ve favorecida cuando se opera a un valor de espacio-velocidad (WHSV) bajo.

La tabla 4.1.1 muestra los intervalos en los que algunas de las condiciones de operación fueron exploradas con la intención de corroborar su efecto (antes citado) sobre la cantidad de coque depositado. Así también, muestra los valores encontrados como óptimos para la formación de coque, éstos coinciden con lo expuesto en la sección 3.1, es decir, tanto en el caso de presión global de operación como en la relación hidrógeno a hidrocarburo (H_2/HC) los valores corresponden a los más bajos. El espacio velocidad (WHSV) se fijó en el menor posible operacionalmente. El criterio para fijar la temperatura de operación estuvo basado

en el intervalo en que operara la planta reformadora (490-520 °C), del que se tomó el superior.

Tabla 4.1.1 Condiciones de operación del equipo de carbonización.

Parámetro de operación	Intervalo explorado	Óptimo
Temperatura (°C)	450-560	520
Presión (kg/cm ²)	2.8-6	2.8
H ₂ /HC	0.5-10	0.5
WHSV	-----	1.2

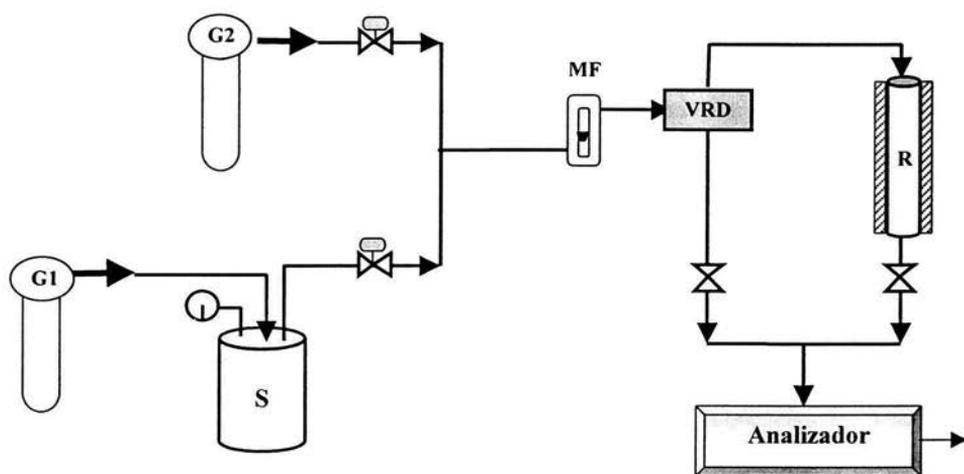


Figura 4.1.2 Esquema del equipo utilizado para la carbonización de catalizadores

4.2 IDENTIFICACIÓN DE MUESTRAS DE CATALIZADOR

Para el desarrollo del presente trabajo experimental, se cuenta con una serie de catalizadores industriales Pt-Sn/Al₂O₃ con características específicas:

- Un grupo de 8 catalizadores, de los que 4 se encuentran gastados o sin regenerar y 4 están regenerados, cabe mencionar que este grupo de catalizadores fue tomado en el

curso de un mes, sin conocer con precisión en que etapa de su ciclo de vida se encontraba. A estos catalizadores se les llamará con la palabra “catalizador” seguida de un número progresivo (1-4), y señalando si está regenerado o sin regenerar.

- Se cuenta con un catalizador nuevo y uno declarado como agotado (fin de su ciclo de vida). A estos se les llamará como tal, es decir, “NUEVO” y “AGOTADO”.
- Finalmente, un catalizador regenerado, del que se tomaron muestras para someterlas al proceso de coquización. Las muestras generadas de este proceso serán nombradas con las siglas REGCAR seguidas de un número que indica el tiempo en horas que se sometieron al proceso de coquización. Así por ejemplo, la muestra no carbonizada, las carbonizadas 3 y 8 horas, se llamarán REGCAR0, REGCAR3 y REGCAR8, respectivamente.

4.3 REACTIVOS

- Se utilizaron dos tanques de gas (G1 y G2, según la figura 4.1.2). El gas G1, consiste en una mezcla argón-hidrógeno al 4.8 % mol/mol. El gas G2 es hidrógeno comprimido grado 4.5, ambos suministrados por Praxair
- Como precursor de coque se utilizó Ciclohexeno 99 % de pureza (GC) marca Fluka. La elección de ciclohexeno como reactivo precursor de coque se basó en los datos reportados en la tabla 3.1.3 del capítulo 3.

4.4 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN

4.4.1 ADSORCIÓN FÍSICA

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES

El área superficial, volumen y tamaño de poro, así como la distribución de tamaño de poro fueron determinados utilizando la técnica de adsorción-desorción de Nitrógeno a 77 K en un equipo AUTOSORB-1 marca Quantachrome. El procedimiento de caracterización de los catalizadores es como sigue:

- Muestras de 0.1 g son pretratadas en las estaciones de desgasificación del mismo equipo en donde se someten a una presión de vacío de 10^{-5} mmHg y temperatura de 573 K por 12 horas.

- Después del pretratamiento, las muestras se colocan en las celdas de fisisorción del equipo para su caracterización.

La isoterma de adsorción-desorción, es una relación entre el volumen de gas adsorbido y la presión de adsorción cuando ha alcanzado el equilibrio, manteniendo la temperatura constante. Para obtener esta relación, el AUTOSORB-1 utiliza como base de su funcionamiento el *método volumétrico estático*: se inyectan cantidades conocidas de nitrógeno, se registra una presión (P) y se relaciona con la presión de saturación de nitrógeno líquido a 77 K (P_0), relación que se registra al igual que el volumen de nitrógeno absorbido. De los veinte puntos (diez de adsorción, diez de desorción) utilizados para la construcción de las isotermas, los puntos dentro del intervalo 0.05-0.35 de la relación P/P_0 son para determinar el área BET [1, 2]. Los valores de tamaño promedio y distribución de tamaño de poro son determinados utilizando los datos obtenidos entre 0.4 en la escala de presión relativa (P/P_0) de la línea de adsorción y 0.4 de la línea de desorción. Para el cálculo del volumen de poro se utilizó el punto en donde la presión relativa es casi uno.

Los datos experimentales de volumen de gas adsorbido *V*s. la presión relativa se procesan en un programa que obtiene el volumen de la monocapa superficial, dato a partir del cual se calculan las demás propiedades texturales. Los métodos de cálculo solicitados al programa fueron BET para área superficial global; y método t, para área superficial de microporos y externa.

4.4.2 ADSORCIÓN QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE ACIDEZ TOTAL

Las pruebas de quimisorción de amoníaco fueron realizadas a 313 K en el equipo AUTOSORB - 1, las muestras de 0.1 gramo fueron pretratadas de la misma manera que las muestras de fisisorción. Una vez colocadas las muestras de catalizador en las celdas de quimisorción, el procedimiento de análisis es similar al de fisisorción: se inyectan a la celda pequeñas cantidades conocidas de amoníaco que por su carácter básico se adsorbe en los sitios ácidos del catalizador, se estabiliza una presión y se determina el volumen de gas adsorbido, tomado en cuenta que cada molécula del gas se adsorbe en un sitio ácido, se puede saber directamente el número de sitios ácidos por gramo de catalizador. Generalmente una primera isoterma generada representa la contribución combinada de

adsorción química en los sitios ácidos y adsorción física en cualquier otro sitio del soporte, por esta razón, es necesario realizar una corrección para eliminar la contribución por fisisorción mediante la generación de una segunda isoterma. La diferencia entre ellas da como resultado una tercera isoterma que corresponde a la adsorción química del amoníaco. La acidez total del catalizador fue determinada mediante la aplicación del método de extrapolación a $P = 0$ a la isoterma de adsorción química de amoníaco [3].

4.5 ANÁLISIS POR TERMOGRAVIMETRÍA

La determinación de contenido de carbón de las muestras carbonizadas, se hizo a través de la técnica de termogravimetría (TG). Estos análisis fueron realizados en la unidad de servicios en apoyo a la investigación (USAI), utilizando un equipo Termoanalizador Mettler Toledo con módulos TG/SDTA modelo 851e (temperatura ambiente (TA) a 1600 °C). Las condiciones de operación fueron: intervalo de temperatura de TA a 650 °C, en atmósfera de aire, rapidez de calentamiento de 10 °C/min, y tamaño de muestras de 20 mg.

BIBLIOGRAFÍA

1. Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
2. manual de operación del equipo Autosorb-1, quantachrome company, part 1 p. II-1.
3. manual de operación del equipo Autosorb-1, quantachrome company, part 2 p II-2

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

INTRODUCCIÓN

Este capítulo está compuesto por dos secciones: en la primera se encuentra de manera resumida los resultados de la caracterización de los catalizadores de referencia y las muestras carbonizadas; en la segunda sección se desarrollará el análisis de los resultados, procurando hacer resaltar los efectos que tiene la presencia de carbón sobre algunas de las propiedades del catalizador.

5.1 RESULTADOS

En la tabla 5.1.1 se presentan los datos experimentales obtenidos de las determinaciones de % de coque depositado, área BET, volumen de poro, tamaño de poro y acidez, hechas a las muestras carbonizadas y a las de referencia.

En la tabla 5.1.2 se muestra de manera comparativa las áreas superficiales determinadas al grupo de catalizadores regenerados y sin regenerar, provenientes de una planta RC.

Tabla 5.1.1 Resultados obtenidos de las pruebas de fisiorción y quimisorción.

Nombre de la muestra (definido en secc. 4.2)	Tiempo de carbonización (h)	coque depositado (% peso)	Área BET (m ² /g)			Volumen de poro (cc/g)	Tamaño promedio de poro (Å°)	Acidez total (mmol/g)
			ASt ^a	ASe ^b	ASmp ^c			
REGCAR0	0	0	162.4	156.7	5.7	0.7729	190	0.315
REGCAR1	1	5.2	157.1	152.3	4.8	0.717	182.5	0.295
REGCAR2	2	8.5	160.3	157.2	3.1	0.676	168.7	----
REGCAR3	3	9.6	157.3	154.5	2.8	0.6576	167.2	.208
REGCAR4	4	10.5	155.2	152.3	2.9	0.6375	164.3	----
REGCAR6	6	14	155.6	153.0	2.6	0.5808	149.3	0.188
REGCAR8	8	16	155.1	153.5	1.6	0.5895	152	----
REGCAR11	11	17.2	151.1	149.4	1.7	0.5154	136.5	0.209
REGCAR16.5	16.5	18.5	150.1	148.5	1.6	0.4868	129.8	0.213
NUEVO	----	----	203.4			0.8073	158.8	0.308
AGOTADO	----	----	138.1			0.7057	204.4	0.208

a: área superficial total, b: área superficial externa, c: área superficial de microporos.

Tabla 5.1.2 Recuperación de área superficial por regeneración de catalizador

Nombre de la muestra	Área BET sin regenerar (m ² /g)	Área BET desp. De regenerar (m ² /g)	Área BET recuperada (m ² /g)
Catalizador 1	157.1	165.1	8
Catalizador 2	158.1	168.2	10.1
Catalizador 3	159.3	168.7	9.4
Catalizador 4	157.0	169.8	12.8
Promedio:			10.075

5.2 CUANTIFICACIÓN DE COQUE DEPOSITADO.

La figura 5.1.1 relaciona el porcentaje en peso de coque depositado en el catalizador en función del tiempo de contacto; los puntos representan los valores obtenidos

experimentalmente; en tanto que la línea continua representa la ecuación de Voorhies, habiendo obtenido los coeficientes n y A a partir de correlacionar los datos experimentales (figura 5.1.2) como se describe en la sección 3.5. Se puede observar que al inicio del contacto, la deposición se efectúa rápidamente, posteriormente ésta disminuye paulatinamente con el paso del tiempo. Este comportamiento es típico de la deposición de coque sobre varios catalizadores [1, 2, 3, 4].

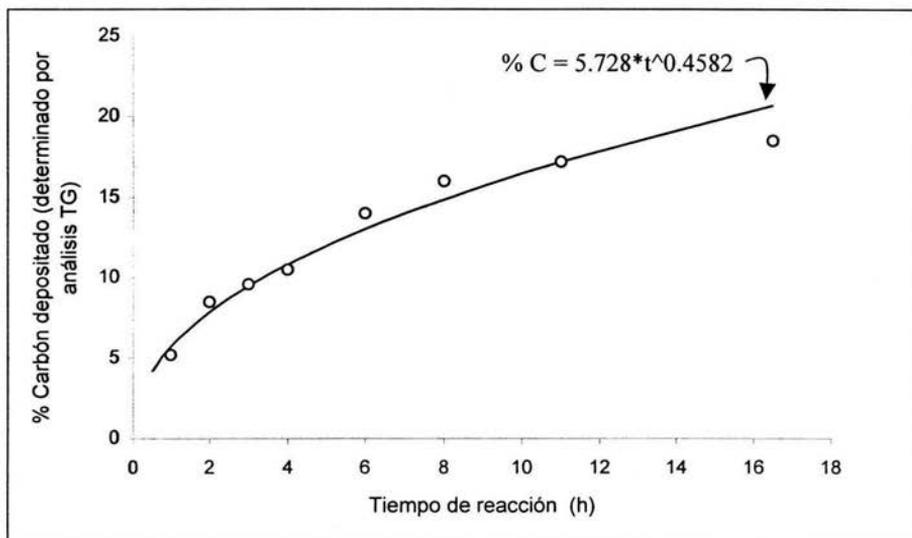
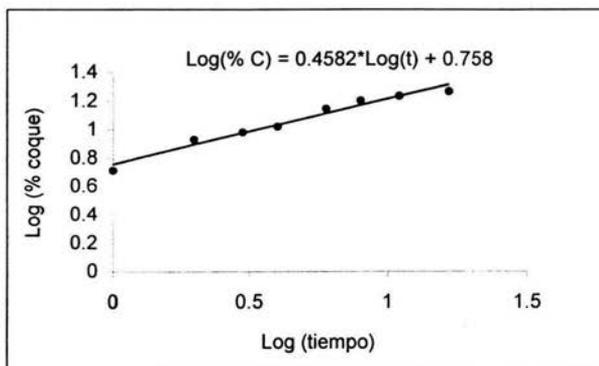


Figura 5.2.1 Carbonización del cat Pt-Sn/Al₂O₃ regenerado, utilizando ciclohexeno como precursor de coque, (o) Experimental, (-) Relación de Voorhies calculada.



De la ecuación del gráfico:

$$\text{Log}(\% C) = 0.4582 \cdot \text{Log}(t) + 0.758$$

Se obtiene que: $A = 10^{0.758}$

$$\text{y } n = 0.4582$$

por lo tanto:

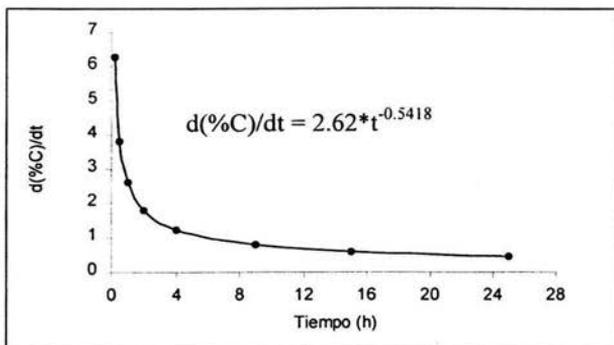
$$\% C = 5.728 \cdot t^{0.4582}$$

Figura 5.2.2 Representación del Log (% coque) vs. Log (t).

Una posible explicación al comportamiento observado de la depositación de coque con el tiempo, se obtiene si partimos de las siguientes premisa:

1. Un sitio activo puede ser un solo átomo o un conjunto de átomos en la superficie del catalizador arreglados de cierta manera, dependerá en parte de la geometría y naturaleza de la molécula a adsorberse.
2. El mecanismo de la depositación de coque se lleva a cabo mediante un proceso de adsorción sobre un sitio que resulte ser activo para la molécula precursora (debe insistirse que este sitio, puede y no coincidir con el que necesita la reacción de interés).
3. La formación de coque se comporta como una reacción más del sistema catalítico.
4. En el primer momento de contacto del catalizador con el precursor de coque, toda la superficie del catalizador se encontrará “disponible” o libre de coque.

Visto de esta manera, la rapidez de depositación de coque tendrá una relación directamente proporcional a la cantidad de sitios disponibles que presenten actividad a esta reacción. En la figura 5.1.3 se presenta la forma en que varía la rapidez de formación de coque respecto al tiempo, calculada a partir de los datos experimentales (procedimiento descrito en la sección 3.5). Es muy evidente que la rapidez de depositación de coque disminuye significativamente en las primeras 2 horas de reacción, posterior a este periodo, la disminución es pequeña, con tendencia a hacerse cero si se dejara el tiempo necesario. Este comportamiento nos permite sugerir que el cubrimiento de los sitios con actividad hacia la formación de coque, disminuyó de la misma forma que la velocidad de depositación de coque.



De la ec:

$$\% C = 5.728 * t^{0.4582}$$

derivando:

$$d(\%C)/dt = 2.62 * t^{-0.5418}$$

Figura 5.2.3. Velocidad de formación de coque.

Estas correlaciones sobre la depositación de coque resultan ser de interés, puesto que proporcionan una herramienta útil para predecir el comportamiento del sistema, sin embargo, podrían ser aún de mayor interés utilidad, si se encontrara la relación que tiene la cantidad del coque depositado con las propiedades del catalizador responsables de su actividad hacia las reacciones deseables en un proceso de reformación. Para beneficio de esta exposición, se hace una distinción entre las propiedades directamente responsables de la actividad del catalizador de reformación y las indirectamente responsables. Las primeras se refieren a la cantidad de sitios metálicos y sitios ácidos, mientras que las segundas a las propiedades texturales del catalizador (área superficial, diámetro de poro etc.). La relación entre el coque depositado y las propiedades texturales fue explorada en este trabajo, también se bosquejó la modificación de la acidez del catalizador provocada por los depósitos de coque. Por lo que cabe mencionar, que una segura continuación de este trabajo sería la exploración de la manera en que es afectada el área metálica por los depósitos de coque.

5.3 EFECTO DEL COQUE DEPOSITADO EN LAS PROPIEDADES TEXTURALES DEL CATALIZADOR.

En la figura 5.3.1 se puede observar que el coque depositado provoca una disminución del área superficial del catalizador. La dependencia entre las variables no es clara, sin embargo de manera global esta disminución representa el 7.6 % del área superficial respecto a la presentada antes de ser carbonizado. Por otro lado, en el análisis realizado a las muestras provenientes de una planta de reformación regeneradas y antes de regenerar, se observó que la ganancia de área superficial por regeneración era de 6.1 % en promedio (tabla 5.1.2). Es cierto que no es posible proponer una relación directa entre la actividad del catalizador y su área superficial, cuando ésta varía de una inicial (catalizador nuevo: $\sim 203 \text{ m}^2/\text{g}$) hasta la que presenta al final de su ciclo de vida (catalizador agotado: $\sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$). Tal vez, este tipo de aseveraciones surgen a partir de obtener resultados como los que muestra la tabla 5.1.2, donde el catalizador antes de ser regenerado presenta en promedio un área de $157.9 \text{ m}^2/\text{g}$, que respecto al catalizador nuevo ha perdido el 22.7 %, mientras que después de ser regenerado presenta en promedio un área superficial de $168.2 \text{ m}^2/\text{g}$, este valor representa una recuperación de 5.7 % respecto al valor del catalizador nuevo, y a la vez,

significa que por otras razones diferentes a la presencia de coque removible durante la regeneración, ya ha perdido un 17.1 % de su área superficial inicial. Dicho de otra manera, el catalizador regenerado está listo para regresar al proceso, presentando actividad aceptable a pesar de que ha perdido un 17.1 % de su área superficial.

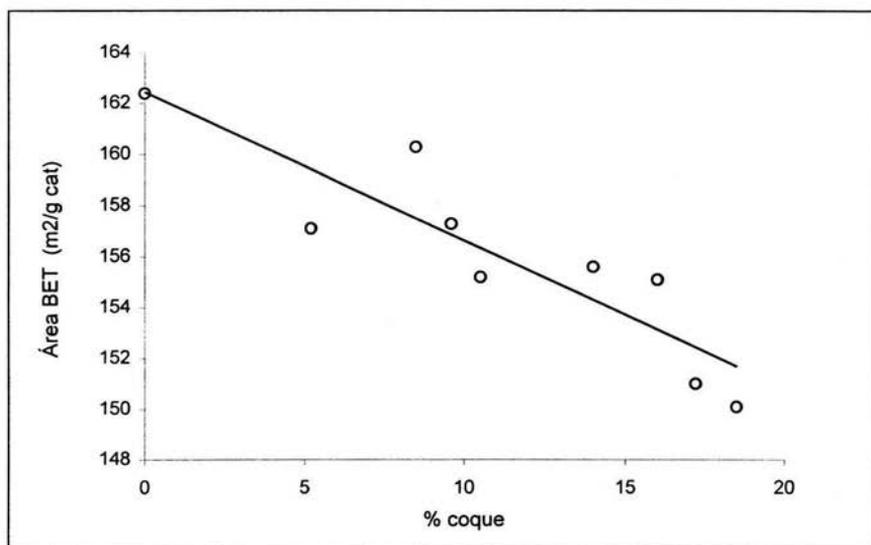


Figura 5.3.1 Variación del área superficial del catalizador debido a los depósitos de coque.

En alusión a la discusión anterior, la figura 5.3.2 muestra una comparación entre las áreas superficiales de los catalizadores de referencia: nuevo, usado, y los correspondientes a un periodo (un mes) intermedio entre los anteriores, estos últimos con la peculiaridad de encontrarse en estado no regenerado y regenerado. La escala de las abscisas no corresponde a un periodo de tiempo entre cada estado del catalizador, sin embargo, da una idea del camino seguido por el catalizador a lo largo de su ciclo de vida e indica que existe un intervalo de recuperación de área, por llamarle de una forma, entre el catalizador antes de ser regenerado y el regenerado. Esto indica que el coque produce una pérdida de área superficial que es recuperable al regenerar el catalizador, pero que existen otros factores que provocan que el catalizador vaya perdiendo paulatinamente pero de manera permanente área superficial y provoque que el estado del catalizador avance de una alta área superficial

(203 m²/g), para el catalizador nuevo, a una baja (140 m²/g), cuando el catalizador está agotado.

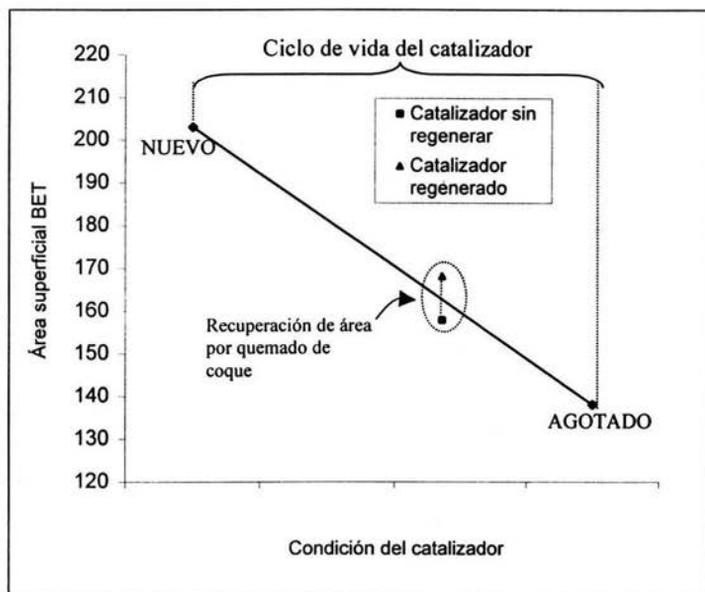


Figura 5.3.2 Comparación del área superficial de catalizadores en diferente estado.

Es bien sabido, que los catalizadores sólidos presentan una particular e irregular estructura porosa, sin embargo, para facilitar su estudio, se pueden hacer ciertas consideraciones respecto a la forma física de sus poros (cilíndrica, esférica, etc.) y su diámetro. Para algunos óxidos como la alúmina, es común considerar sus poros de forma cilíndrica y clasificar su tamaño en tres principales intervalos[5]:

1. Poros de diámetro superior a 500 Å, se denominan *macroporos*.
2. Poros de diámetro inferior a 20 Å, se denominan *microporos*.
3. Poros de diámetro entre el intervalo 20 a 500 Å, se denominan *mesoporos*.

En la figura 5.3.3 se observa que la presencia de coque produce una disminución del volumen de poro, esto es resultado del taponamiento de algunos poros por moléculas de coque, principalmente los de menor diámetro. Así lo muestra la figura 5.3.4, en la que se

ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

puede observar que el área superficial inicial de microporos disminuye con el aumento en la cantidad de coque depositado. Esta pérdida de área de microporos de hasta $4 \text{ m}^2/\text{g}$ representa un 70 % del total del área con que contribuyen inicialmente los microporos al área superficial total, mientras que la pérdida de área externa (área de meso y macroporos), es de $8 \text{ m}^2/\text{g}$ y representa sólo el 5.1 % del área con que contribuye al área total. Estos valores dan una idea de la facilidad con que son cubiertos los microporos del catalizador por depósitos de coque.

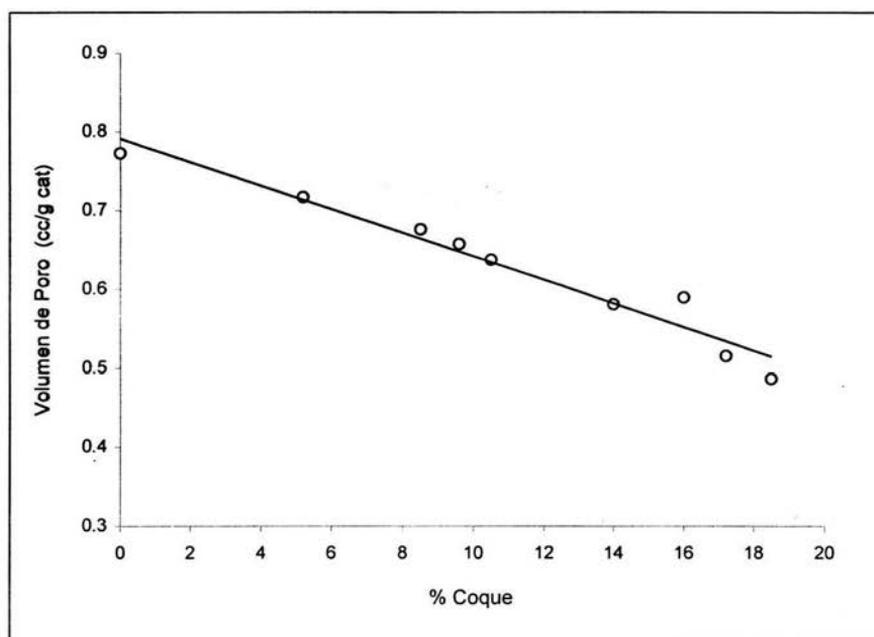


Figura 5.3.3 Variación del volumen de poro por la presencia de coque

Por otro lado, se encontró que el tamaño promedio de poro también disminuye por la presencia de coque (figura 5.3.5). Aunque se podría pensar que el taponamiento de microporos, visto anteriormente, desplazaría la distribución hacia la zona de mayor diámetro, esto no ocurre, o mejor dicho, no influye en la determinación del tamaño promedio de poro, en tanto que, un estrechamiento de macroporos por deposición de coque en sus paredes o aún más, su posible taponamiento por algún tipo de polimerización de coque, provocaría fuertemente una disminución del tamaño promedio de poro. No

obstante, esta explicación propuesta debe ser corroborada mediante algún tipo de pruebas más específicas.

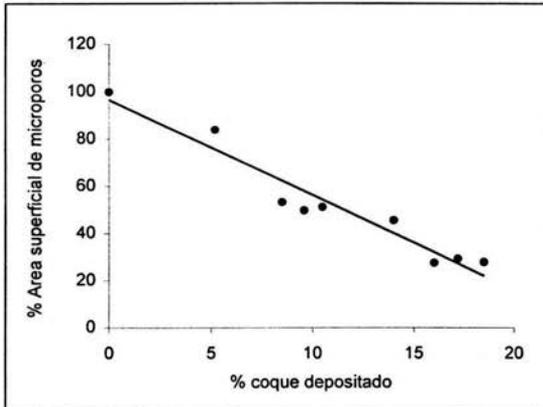


Figura 5.3.4 Disminución del área superficial de microporos debido a los depósitos de coque.

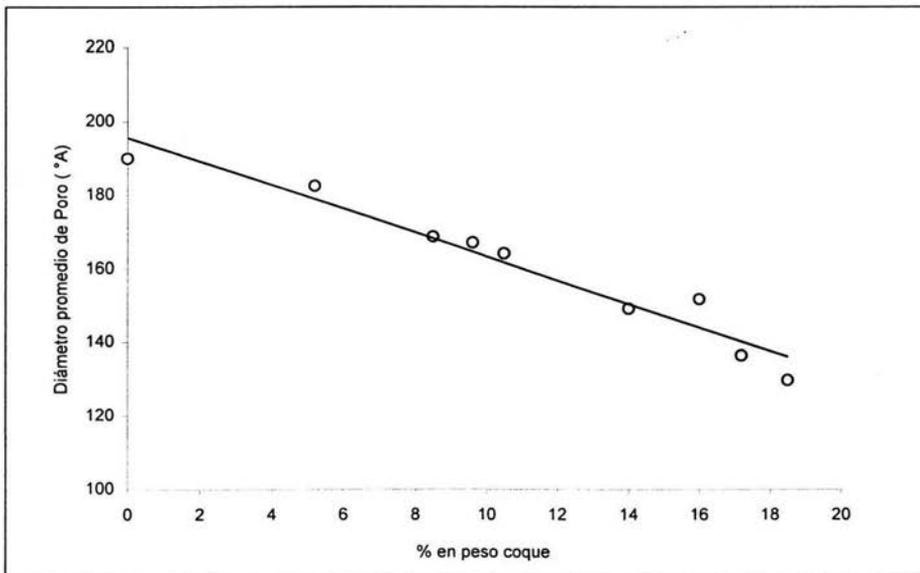


Figura 5.3.5 Variación del diámetro de poro por depósitos de coque

5.4 EFECTO DE LOS DEPÓSITOS DE COQUE SOBRE LA ACIDEZ TOTAL

El conocer el efecto que tiene la depositación de coque en la acidez de un catalizador, es una herramienta de gran utilidad para poder predecir en parte su desempeño. La figura 5.4.1 muestra las curvas de adsorción irreversible de amoniaco sobre el catalizador, en ésta se observa la formación de dos grupos de curvas (A y B), el grupo A con una acidez promedio de 0.306 mmol/g, está compuesto por los catalizadores NUEVO, REGCAR0 y REGCAR1 con 0, 0, y 5.2 % en peso de coque respectivamente; mientras que el grupo B, con acidez promedio de 0.205 mmol/g, está compuesto por los catalizadores REGCAR3, REGCAR6, REGCAR11 y REGCAR16.5 con 9.6, 14.0, 17.2 y 18.5 % en peso de coque respectivamente. Al parecer, la acidez inicial del catalizador no se modifica sustancialmente cuando el contenido de coque es menor a 5.2 % en peso, mientras que por arriba de 9.6 % en peso, el coque ya ha alcanzado su máximo efecto sobre la acidez; ésta permanece casi constante a pesar de que el % en peso de coque se ha duplicado prácticamente en la muestra REGCAR16.5. Esto nos lleva a sospechar que existe un conjunto de curvas que se encuentran cubriendo la distancia AB (ver figura 5.4.1) o que a un determinado % de coque se produce un salto del grupo A al B, sin embargo, la búsqueda de la respuesta requiere de la realización de un próximo trabajo experimental. Como un dato adicional que resulta ser de interés dados los resultados, en la operación normal de una planta de reformación, el catalizador presenta un % en peso de coque mayor a 6 antes de ser regenerado, desde luego, la comparación no puede ser tan inmediata debido a condiciones de operación y tipo de carga diferentes, que como se abundó en el capítulo 3 de éste trabajo, afecta el tipo y localización de coque depositado, sin embargo, el objetivo es hacer notar la proximidad de los valores.

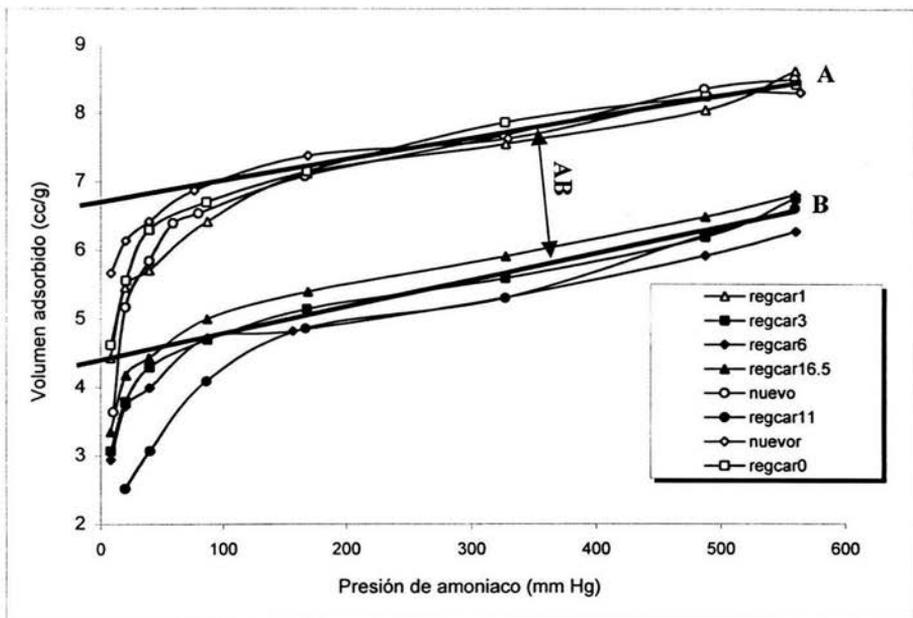


Figura 5.4.1 Curvas de adsorción irreversible de amoníaco sobre el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bournonville, and J. P. Franck, *Appl. Catal.* 13, 245 (1985).
2. J. M. Parera and J. N. Beltramini, *J. Catal.* 112, 357 (1988).
3. J. Volter, and U. Kurschner, Deactivation of supported Pt and Pt-Sn catalysts in the conversion of methylcyclopentane, *App. Catal.* 8, (1983),167-176
4. J. Liu, X. Gao, T. Zhang, and L. Lin, Thermoanalytical studies of carbon deposition on Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts for dehydrogenation butane in the presence of hydrogen, in *Thermochimica Acta 179*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1991) pp. 9-16.
5. J. Roquerol et al., in *Characterization of Porous Solids III* (J. Roquerol et al., eds.), Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 1.

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos, su análisis y discusión, se plantean las siguientes conclusiones:

1. El sistema de reacción-análisis construido para la carbonización de catalizadores funcionó eficientemente, ya que permitió evaluar una serie de variables de operación.
2. A las condiciones especificadas como óptimas en la tabla 4.1.1 y usando ciclohexeno como precursor de coque, el porcentaje de coque depositado sobre el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ en función del tiempo de contacto, puede ser descrito por la siguiente expresión:

$$\% \text{ Coque} = 5.728 * t^{0.4582}$$

cuya derivada, proporciona la rapidez de depositación del coque, que indica una rápida disminución (figura 5.2.3) en las primeras dos horas y una posterior tendencia a hacerse cero si se dejara el tiempo suficiente, es decir, a este tiempo la depositación de coque sería nula.

3. La pérdida porcentual de área superficial del catalizador debido a los más altos depósitos de coque encontrados, se manifiesta regular y con un valor de aproximadamente 7 %, respecto a su área total. De la misma forma, los catalizadores provenientes de una planta de regeneración recuperan el 6.1 % de su área superficial por regeneración.
4. Los depósitos de coque afectan fuertemente la concentración de microporos. A altos grados de coquización del catalizador, los microporos pierden hasta un 70 % de su área superficial, que a la vez representa aproximadamente el 33 % del área total perdida por el catalizador. Mientras que el otro 67 % restante de área, es perdida por mesoporos y microporos, significando una pérdida de 5.1 % de su área.

5. El volumen y tamaño promedio de poro disminuyen. Producido por el taponamiento y/o estrechamiento de poros por depósitos de coque.
6. La acidez total del catalizador no es afectada cuando el porcentaje de coque es menor a 5.2 %. Por otro lado, cuando el porcentaje de coque es mayor a 9.6 %, este ha alcanzado su máximo efecto sobre el valor de acidez, que permanece constante a pesar de que el coque sigue aumentando.