



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

*“ESTUDIO DEL QUEMADO DE COQUE EN CATALIZADORES
INDUSTRIALES EMPLEADOS EN EL PROCESO DE REFORMACIÓN
CATALÍTICA DE NAFTAS”*

TESIS

Que para optar por el grado de:

Maestro en Ingeniería Química

Área procesos - Catálisis e Ingeniería de Reactores

PRESENTA

I. Q. Félix Loyola Morales

Asesor: Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos



México D. F.

2007



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: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Secretario: Dr. Luis Miguel Rodríguez Otal

Vocal: Dr. Rogelio Cuevas García

1er. Suplente: Dr. Patricia Pérez Romo

2do. Suplente: Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos

Sitio donde se desarrolló la tesis:

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

I. Q. Félix Loyola Morales

Agradecimientos:

A mi asesor, el **Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos**, por su amistad, sus enseñanzas, sus consejos y tiempo dedicado a la realización de este trabajo y por haber contribuido en mi formación profesional.

Al **Dr. Martín Hernández Luna**, por haberme permitido trabajar en su grupo de trabajo, por el apoyo económico brindado durante el primer semestre del programa de maestría y por su contribución en la realización de este trabajo y en mi formación profesional.

A mis revisores de tesis: **Dr. Luis Miguel Rodríguez Otal**, **Dr. Rogelio Cuevas García** y **Dra. Patricia Pérez Romo**, por sus valiosas observaciones y correcciones aportadas para mejora de este trabajo.

A mis padres y hermanos, en especial a mi hermano Agustín por su apoyo y a mi hermana Lucía por su confianza incondicional.

A mis tíos Arturo y Mercedes y mis primos, por permitirme ser parte de su familia.

A mis profesores y compañeros de la maestría, gracias, aprendí mucho de ustedes.

A mis compañeros de trabajo en el laboratorio 223.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico brindado durante el 2º, 3º y 4º semestre del programa de maestría.

Dedicado a mi esposa, Sara.

A mis padres y hermanos.

INDICE

	Página
Resumen	I
Introducción	1
Justificación	5
Capítulo 1	
Generalidades sobre el proceso de reformación catalítica	7
1.1 Descripción del proceso de reformación	7
1.2 Reacciones químicas de reformación	12
1.2.1 Termodinámica de las reacciones de reformación	12
1.2.2 Reacciones de reformación	15
1.3 Catalizador Pt-Sn/Al ₂ O ₃	21
1.3.1 Importancia de la bifuncionalidad del catalizador	21
1.3.2 Propiedades fisicoquímicas del catalizador	25
1.3.2.1 Componente metálico Pt	25
1.3.2.2 Componente ácido (Al ₂ O ₃ -Cl-OH)	29
1.3.2.3 Papel del estaño en el desempeño del catalizador	31
Bibliografía	36
Capítulo 2	
Desactivación del catalizador de reformación	39
2.1 Desactivación por formación de coque	40
2.1.1 Formación de coque	40
2.1.2 Efecto de los depósitos de coque sobre la actividad y selectividad del Catalizador	43
2.2 Desactivación por sinterización	45
2.3 Envenenamiento del catalizador	49
2.3.1 Envenenamiento por impurezas	49
2.3.2 Envenenamiento por compuestos de azufre	50
2.3.3 Envenenamiento por compuestos de nitrógeno	52
2.3.4 Envenenamiento por metales	52
Bibliografía	54
Capítulo 3	
Regeneración del catalizador de reformación	56
3.1 Remoción de hidrocarburos e hidrógeno del lote de catalizador	57
3.2 Quemado de coque	58
3.3 Oxidación del catalizador	62
3.4 Secado del catalizador	65
3.5 Reducción de metales	66
Bibliografía	68

INDICE

	Página
Capítulo 4	
Sección experimental	70
4.1 Equipo experimental para el quemado de coque y análisis de productos	72
4.1.1 Dosificación y medición de gases	72
4.1.2 Sección de reacción	73
4.1.3 Sección de análisis	73
4.1.4 Operación de equipo	73
4.2 Muestra de catalizador	74
4.3 Pruebas de caracterización	75
4.3.1 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)	75
4.3.2 Desorción a Temperatura Programada de NH ₃ (TPD-NH ₃)	75
4.3.3 Adsorción-Desorción de nitrógeno a 77 K	75
4.3.4 Adsorción de CO	76
4.3.5 Determinación de Cloro por análisis elemental EDS-X	76
Bibliografía	77
Capítulo 5	
Resultados y discusión	78
5.1 Determinación de los parámetros cinéticos de la ecuación de rapidez de quemado de coque	78
5.1.1 Determinación del orden de reacción	79
5.1.2 Determinación de la energía de activación	84
5.2 Estudio del efecto de la temperatura y tiempo de reacción de quemado de coque sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador	89
5.2.1 Coque residual en el catalizador	89
5.2.2 Modificación de las propiedades texturales del catalizador	92
5.2.3 Contenido de cloro y fuerza ácida	97
5.2.4 Área metálica de Pt expuesta	100
Bibliografía	103
Capítulo 6	
Conclusiones	104

Resumen

Se estudió el proceso de quemado de coque en el catalizador de reformación Pt-Sn/Al₂O₃-Cl carbonizado, proveniente de una planta industrial de reformación tipo CCR perteneciente a un complejo de refinerías de PEMEX. Este estudio, tubo por objetivo explorar los efectos de parámetros de operación sobre algunas propiedades fisicoquímicas del catalizador durante el proceso de quemado de coque. Las muestras de catalizador fueron sometidas a pruebas de quemado de coque en el laboratorio a condiciones controladas, en las que se varió: tiempo de quemado (en un intervalo de 0.5 a 4 h), temperatura (en un intervalo de 743 a 843 K) y presión parcial de oxígeno (en el intervalo de 13.7 a 54.8 Pa). Las muestras de catalizador generadas se analizaron y caracterizaron mediante diferentes técnicas: adsorción-desorción de N₂ a 77 K, oxidación a temperatura programada (TPO), desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃), adsorción selectiva de CO y análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva (EDS-X). A partir de un análisis integral de los resultados obtenidos, se concluye que: cuando se llevó a cabo el quemado de coque a temperaturas entre 773 y 793 K y una hora de reacción, la eficiencia global del proceso de regeneración del catalizador fue mayor, ya que a estas condiciones se eliminó en promedio el 93 % del coque total depositado en el catalizador, la pérdida de cloro fue no significativa y se evitó la excesiva sinterización de los cristalitas de platino provocada por las altas temperaturas de operación y tiempos prolongados de reacción. Por otra parte, a estas condiciones se garantizó la recuperación de las propiedades físicas del catalizador como son: área superficial específica y volumen de poro, al mismo tiempo, se evitó dañar de manera irreversible dichas propiedades. Además, se propuso una expresión de rapidez global de quemado de coque determinada experimentalmente para este catalizador.

INTRODUCCIÓN

La implementación y mejoramiento de catalizadores en la industria de la refinación del petróleo, ha significado un gran avance para este sector. Se han podido satisfacer las demandas crecientes de gasolina y mejorar su calidad, se ha logrado procesar gran parte del petróleo pesado, contar con una mayor variedad y cantidad de productos petroquímicos, etc. Sin embargo, el uso de catalizadores también ha involucrado un problema aún vigente en nuestros días; la desactivación del catalizador, principalmente, por formación de coque¹ en su superficie. Por esta razón, ha sido necesario contar con un proceso, adicional al proceso petroquímico, diseñado exclusivamente para la regeneración del catalizador, cuyas características particulares están relacionadas directamente con el tipo de proceso y catalizador empleado.

Desde su introducción en los años cuarenta, el proceso de reformación catalítica (RC) -creado para producir gasolinas de alto número de octano, benceno, tolueno y xileno, ha experimentado sustanciales cambios, los cuales han estado íntimamente ligados al mejoramiento e introducción de nuevos catalizadores, así, las primeras plantas comerciales puestas en operación usaban óxido de molibdeno como catalizador, en tanto que, una de las plantas más modernas a la fecha, patentada por la compañía Universal Oil Products (UOP, por sus siglas en inglés) emplea un catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ de la serie R-230 y cuenta con un sistema para la regeneración continua del catalizador (CCR) [1 y 2].

El catalizador Pt-Sn/Al₂O₃, se caracteriza por presentar una doble funcionalidad catalítica; ácida y metálica. La función ácida es proporcionada por la alúmina, usada también como soporte, cuya acidez es promovida por la adición de cloro; las reacciones como isomerización, ciclización y desintegración son gobernadas predominantemente por esta función. Por su parte, la función metálica es proporcionada por el platino, la cual es responsable de las reacciones de deshidrogenación-hidrogenación e hidrodeshidrogenación; el estaño es un metal inerte a las reacciones mencionadas, sin embargo, su presencia en la fase metálica confiere al catalizador una mayor estabilidad e incrementa la selectividad hacia productos con alto número de octano [3, 4, 5, 6, 7].

Durante la operación normal de la planta de reformación, el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ sufre una pérdida gradual de su actividad como resultado de la formación de coque en

¹ Los términos “coque” y “carbón”, hacen referencia a los productos de la condensación y de reacciones de deshidrogenación de hidrocarburos adsorbidos en la superficie del catalizador.

su superficie y sinterización de la fase metálica, por lo que, en determinado momento es necesaria su regeneración. El objetivo ideal del proceso de regeneración es reestablecer en el catalizador las propiedades directamente responsables de su actividad hacia las reacciones de interés, sin embargo, difícilmente se alcanza por completo. Se considera que la pérdida de actividad del catalizador ocasionada por los factores antes mencionados es de tipo “reversible”, es decir, se recupera prácticamente en su totalidad mediante un adecuado proceso de regeneración. Por otro lado, existen factores tales como la degradación mecánica y cambios de fase del soporte, la pérdida de platino durante la operación del proceso tanto de RC como de regeneración y el envenenamiento irreversible de la fase metálica por impurezas, que ocasionan una desactivación del catalizador de tipo “irreversible”, por lo que, después de cierto número de ciclos de operación el catalizador deberá sustituirse por catalizador nuevo.

El proceso de regeneración del catalizador está conformado por las siguientes etapas²:

1. Combustión de carbón.
2. Oxidación de los metales promotores, redispersión de platino y ajuste del contenido de cloro.
3. Secado del catalizador.
4. Reducción de los metales promotores.

La primera etapa consiste en efectuar la reacción de oxidación de carbón, la cual es altamente exotérmica. Por esta razón, debe ponerse especial atención a la temperatura que se alcanza en el seno del fluido, ya que un incremento excesivo de esta, tendría un efecto perjudicial sobre el catalizador; se produciría una mayor sinterización de los cristales de platino [8] e incluso, la degradación del soporte. Una forma de controlar la temperatura de quemado de coque, es efectuar la reacción usando una corriente de nitrógeno con bajas concentraciones de oxígeno (0.5-2.0 % mol). Una vez quemado el coque, la siguiente etapa en la regeneración, consiste en exponer al catalizador a una atmósfera más oxidante, generalmente aire seco al que se han adicionado compuestos orgánicos de cloro, a temperaturas alrededor de 773 K (500 °C). Estas condiciones permiten que a través de reacciones complejas, en las que se involucran al catalizador,

² En el capítulo 3 se describe de una manera más extensa cada etapa del proceso de regeneración.

oxígeno y cloro, se ajuste el contenido de cloro en el soporte, se lleve a cabo la oxidación de los componentes metálicos y la redispersión del platino. Posteriormente, para eliminar el exceso de humedad en el catalizador, se pone en contacto sólo con la corriente caliente de aire seco. En la cuarta etapa, la conversión de un estado oxidado a uno reducido de los metales promotores, se realiza haciendo pasar una corriente de hidrógeno precalentada entre 723 y 773 K (450 y 500 °C). Al término de estas etapas, el catalizador se encuentra regenerado y listo para iniciar un nuevo ciclo de reacción.

Durante la operación de reformación, el óptimo desempeño del catalizador depende de un balance apropiado entre sus funciones ácida y metálica; por lo tanto, depende directamente de la forma en que se operan cada una de las etapas de la sección de regeneración. Sin embargo, la eficiencia con que se operan dichas etapas está determinada por el grado de conocimiento que se tiene sobre los diferentes procesos que ocurren en cada una de ellas. Así, en la búsqueda de un mejor entendimiento de la forma en que se lleva a cabo el proceso de quemado de coque en catalizadores industriales Pt-Sn/Al₂O₃, el presente trabajo se enfocó en los siguientes objetivos:

1. Estudiar el proceso de quemado de depósitos de carbón con la intención de proponer una primera expresión de rapidez global de quemado, que involucre a las variables temperatura, presión parcial de oxígeno en el fluido y cantidad de carbón presente en la superficie del catalizador.
2. Estudiar el efecto que tiene la temperatura y el tiempo de operación sobre algunas de las propiedades fisicoquímicas del catalizador durante el proceso de quemado de coque.

Las actividades realizadas para alcanzar los objetivos planteados fueron las siguientes:

- a) Para determinar la expresión de rapidez global de reacción, se efectuaron reacciones de quemado de coque a condiciones isotérmicas utilizando mezclas de gases con diferente concentración molar de O₂ en N₂ (0.5 – 2 % mol/mol). Las temperaturas estudiadas en esta sección estuvieron en el intervalo de 743 a 843 K (470 a 570 °C).
- b) En el estudio del efecto de la temperatura y tiempo de operación en las propiedades fisicoquímicas del catalizador, se llevaron a cabo pruebas de quemado de coque en las que se varió el tiempo de quemado en un intervalo de

- 0.5 a 4 horas para cada temperatura de operación seleccionada. El intervalo de las temperaturas de operación fue de 743 a 843 K.
- c) Las propiedades texturales del catalizador se determinaron mediante pruebas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K.
 - d) El área superficial accesible de platino se estudió mediante pruebas de adsorción selectiva de CO a temperatura constante de 308 K (35 °C) empleando el método de la doble isoterma [9].
 - e) Pruebas de termodesorción:
 - TPO, para la cuantificación de coque en el catalizador.
 - TPD-NH₃, distribución de fuerza ácida.
 - f) La cantidad de cloro presente en el catalizador se determinó mediante análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva (EDS-X).

Finalmente, es importante mencionar que en la realización de este estudio, se contó con un lote de catalizador gastado proveniente de una planta industrial de reformación tipo CCR, perteneciente a una refinería del sistema nacional de refinación de PEMEX Refinación. Por esta razón, y en esto estriba el valor de este estudio, se tiene la ventaja de haber realizado estudios sobre muestras de catalizador que presenta características y propiedades típicas de las existentes en un catalizador industrial. Aún más, se tiene la certeza de que el coque depositado en este catalizador es representativo, en cuanto a características fisicoquímicas se refiere, del formado durante el proceso de reformación.

JUSTIFICACIÓN

El proceso CCR, está diseñado para producir de manera continua un reformado de calidad prácticamente constante, sin embargo, en la operación real de la planta esto no siempre es así. Durante un monitoreo de la actividad inicial que muestra el catalizador proveniente de la sección de regeneración, se observa que este presenta variaciones significativas, las cuales repercuten en la calidad del reformado [10]. Como primera hipótesis de trabajo, se propone que esta variabilidad de la actividad del catalizador tiene su origen en la etapa de quemado de coque, en particular, en el perfil de temperaturas que se presenta a lo largo de la zona de quemado.

El proceso de quemado de coque, ha sido extensamente estudiado, sobre todo para catalizadores monometálicos [11], además las condiciones en que se han llevado a cabo estos estudios, muchas veces difieren de las existentes a nivel industrial [12]. Los estudios hechos sobre quemado de coque en catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃, generalmente están enfocados a la caracterización y cuantificación del coque total depositado en la superficie del catalizador y sólo se hacen comparaciones entre el estado carbonizado y no carbonizado del catalizador [13, 14, 15], sin embargo, no se presentan resultados sobre la evolución o trayectoria que sigue el proceso de quemado y la modificación gradual de las propiedades del catalizador durante este mismo.

Como parte de un proyecto de investigación sobre la regeneración del catalizador, este trabajo está enfocado a estudiar el proceso de quemado de coque y su impacto en algunas de sus propiedades fisicoquímicas, como son: área superficial específica, volumen total de poro, tamaño promedio de poro, contenido de cloro, fuerza ácida y área de platino expuesta.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. M. Aitani, in *Catalytic naphtha reforming*, (G. J. Antos, A. M. Aitani, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 2004, p. 436.
2. R. A. Meyers, *Handbook of petroleum refining processes*, McGraw-Hill, New York, 1997, p. 4.3.
3. Volter, and U. Kurschner, Deactivation of supported Pt and Pt-Sn catalysts in the conversion of methylcyclopentane, *App. Catal.* 8, 167-176 (1983).
4. 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).
5. UOP. US Patent 3,511,888, 1970.
6. Beltramini J., Trimm D. L., *App. Catal.*, 1987, 32, 71
7. C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Giménez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 637-642.
8. J. P. Bournonville and G. Martino, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.). Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 159.
9. Manual de operación del equipo Autosorb-1, Quantachrome company, Chemisorption techniques.
10. I. Hernández, *Estudio Sobre la Adición de Cloro Para la Regeneración de Catalizador de Plantas Reformadoras CCR*, Tesis Maestría 2006, UNAM
11. J. N. Beltramini in *Catalytic Naphtha Reforming*, (G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera, eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 1995, p. 365
12. J. P. Bournonville and G. Martino, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.) Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 159.
13. C. L. Li, O. Novaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J. L. Boldu, J. A. Wang, T. Lopez, R. Gomez, N. Batina, *Catal. Lett.* 65 (2000) 209.
14. N. Martín, M. Viniegra, R. Zarate, G. Espinosa, N. Batina, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 719-725.
15. C. L. Li, O. Novaro, E. Muñoz, J. L. Boldu, X. Bokhimi, J. A. Wang, R. Gomez, *Appl. Catal. A* 199 (2000) 211.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA

INTRODUCCIÓN

La refinación del petróleo, consiste en llevar a cabo procesos simples como la destilación, y otros más complicados donde tienen lugar reacciones químicas que traen como resultado un cambio en la estructura de las moléculas. Entre los procesos que integran el segundo tipo, uno de gran importancia es la reformación catalítica de naftas (RCN). Éste proceso tiene como principal objetivo, la transformación de las naftas de bajo índice de octano (naturales o procesadas) en gasolinas de alto índice de octano mediante el incremento en la concentración de aromáticos e *i*-parafinas. En la búsqueda de mejoras en el proceso que lleven a incrementar la calidad de las gasolinas (mayor octanaje), el proceso ha cambiado constantemente desde su introducción, dando lugar a innovaciones tecnológicas asociadas al diseño y operación de las plantas reformadoras así como a las especificaciones del catalizador empleado. En este capítulo, se describirán los procesos de RCN tipo Platforming que en la actualidad operan a nivel comercial en el mundo, se hablará sobre las reacciones químicas que se llevan a cabo en la RCN desde el punto de vista termodinámico y cinético, finalmente, se estudiarán las propiedades y características del catalizador empleado en el proceso.

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE REFORMACIÓN

En 1949, fue construida la primera unidad Platforming a escala comercial desarrollada por UOP [1, 20]. Originalmente, el proceso estaba enfocado a elevar el bajo número de octano que tiene el corte de destilado de petróleo denominado nafta para producir

combustibles de alto octanaje para motor, posteriormente, el proceso fue 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 de la producción. Buena parte de estos avances fueron impulsados por la necesidad de incrementar la conversión, número de octano y al mismo tiempo, controlar la formación de coque en el catalizador, que en buena medida, determina los ciclos de operación del catalizador.

Las primeras unidades Platforming fueron llamadas semiregenerativas (SR), o de cama fija, estas unidades empleaban catalizador monometálico Pt/Al₂O₃. La característica principal de las unidades SR, es que deben salir de operación por completo para regenerar el catalizador. Esta regeneración consiste en quemar el coque depositado y reacondicionar el metal activo. Para maximizar la duración de los periodos de operación del catalizador entre regeneraciones (ciclo), estas primeras unidades fueron operadas a altas presiones, en el rango de 2756 a 3445 kPa (27.2 a 34 atm).

En la figura 1.1.1, se presenta un diagrama típico del proceso SR. De acuerdo a éste, la corriente de alimentación a la unidad de reformación se mezcla con una corriente de recirculación de gas hidrógeno, posteriormente, para elevar su temperatura hasta la requerida para la reacción, primero intercambia calor con el efluente del último reactor, posteriormente entra a un horno de fuego directo en el que alcanza por completo la temperatura requerida, finalmente se alimenta 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. Como se mencionó antes, el efluente del último reactor se enfría parcialmente al intercambiar calor con la corriente de alimentación, esto con el objetivo de recobrar la máxima cantidad de energía. El enfriamiento hasta una temperatura cercana a la ambiente, se alcanza mediante el uso de aire o agua de enfriamiento. Posteriormente, el efluente se alimenta a la sección de separación, donde los productos líquidos y gases se separan. Una porción de gas del separador se comprime y regresa a la sección de reacción. El hidrógeno neto producido se

envía a los lugares que lo requieren dentro del complejo (plantas de hidrotratamiento) o se usa como combustible para calentamiento. El líquido separado se bombea al estabilizador de productos, donde se separan los hidrocarburos ligeros más volátiles de los productos de alto octanaje.

Inicialmente UOP mejoró el proceso Platforming introduciendo catalizadores bimetalicos a las unidades SR. Este catalizador permitió operar en un intervalo de presiones menor: 1378 a 2067 kPa (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. 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 usa camas fijas de catalizador, el tren de reactores en operación también puede ser de 3 o 4, pero cuenta con un reactor extra, el cual se encuentra en proceso de regeneración de su catalizador o en espera para sustituir a cualquiera de los otros reactores que conforman el tren en cuanto su catalizador requiera regenerarse. De esta forma, sólo un reactor a la vez se pone fuera de operación para su regeneración, lo que permite que la planta continúe en operación sin presentar pérdidas de producción. El proceso cíclico puede operarse a presiones de operación menores y a relación hidrógeno/hidrocarburo menor en la alimentación y alcanzar un número de octano entre 100 y 104. La operación a estas condiciones es tan severa, que la rapidez de depositación de coque es muy alta, por lo que los periodos de regeneración del catalizador en un reactor se reducen a menos de un mes.

UOP sabía de las limitaciones que aún presentaba el uso de camas fijas, por lo que desarrolló el proceso "Platforming" con regeneración continua del catalizador (CCR). La primera unidad CCR inició su operación a escala industrial en mayo de 1971, teniendo una capacidad de 20000 BPD [3]. 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 óptima actividad y 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, por otro lado, el permitir 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.

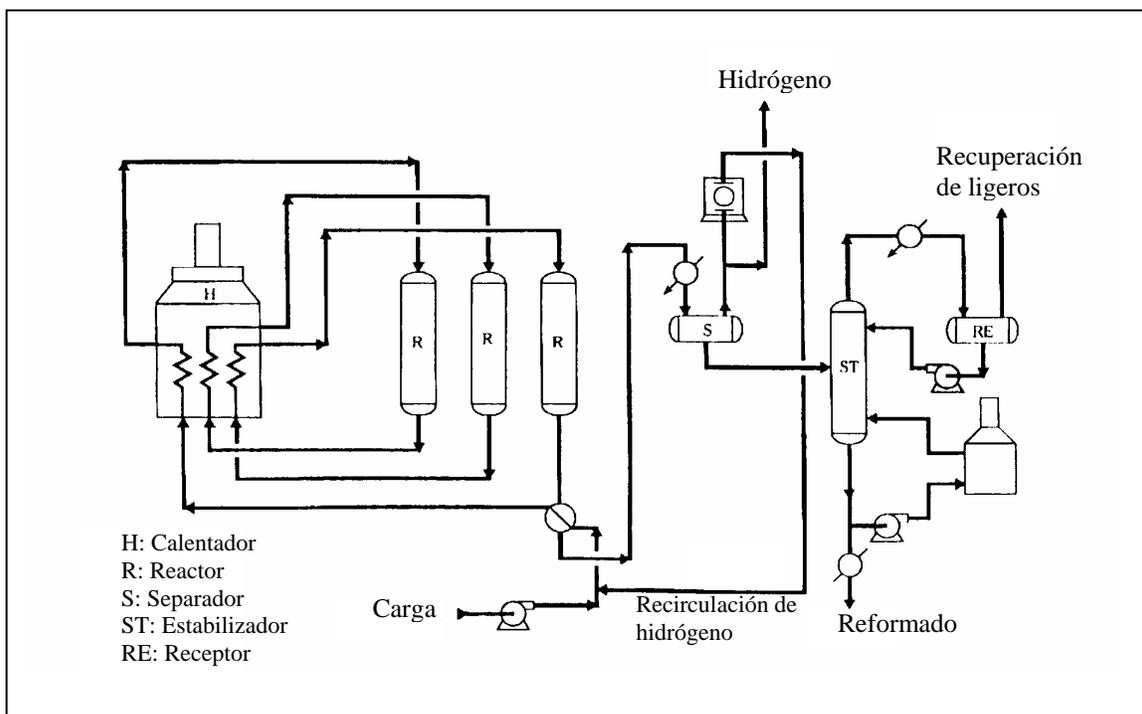


Figura 1.1.1 Proceso Platforming Semiregenerativo (SR). (De referencia: 1)

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 (figura 1.1.2), 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, continua 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 presión, se envía a las unidades de hidrotratamiento. La fase líquida constituida por hidrocarburos C_3 a C_5+ se bombea por control de nivel a una torre de estabilización, donde el producto de fondo será el reformado estabilizado, que se envía a almacenamiento; por el domo sale gas seco, que se utiliza como gas combustible, y gas licuado, el cual se comercializa.

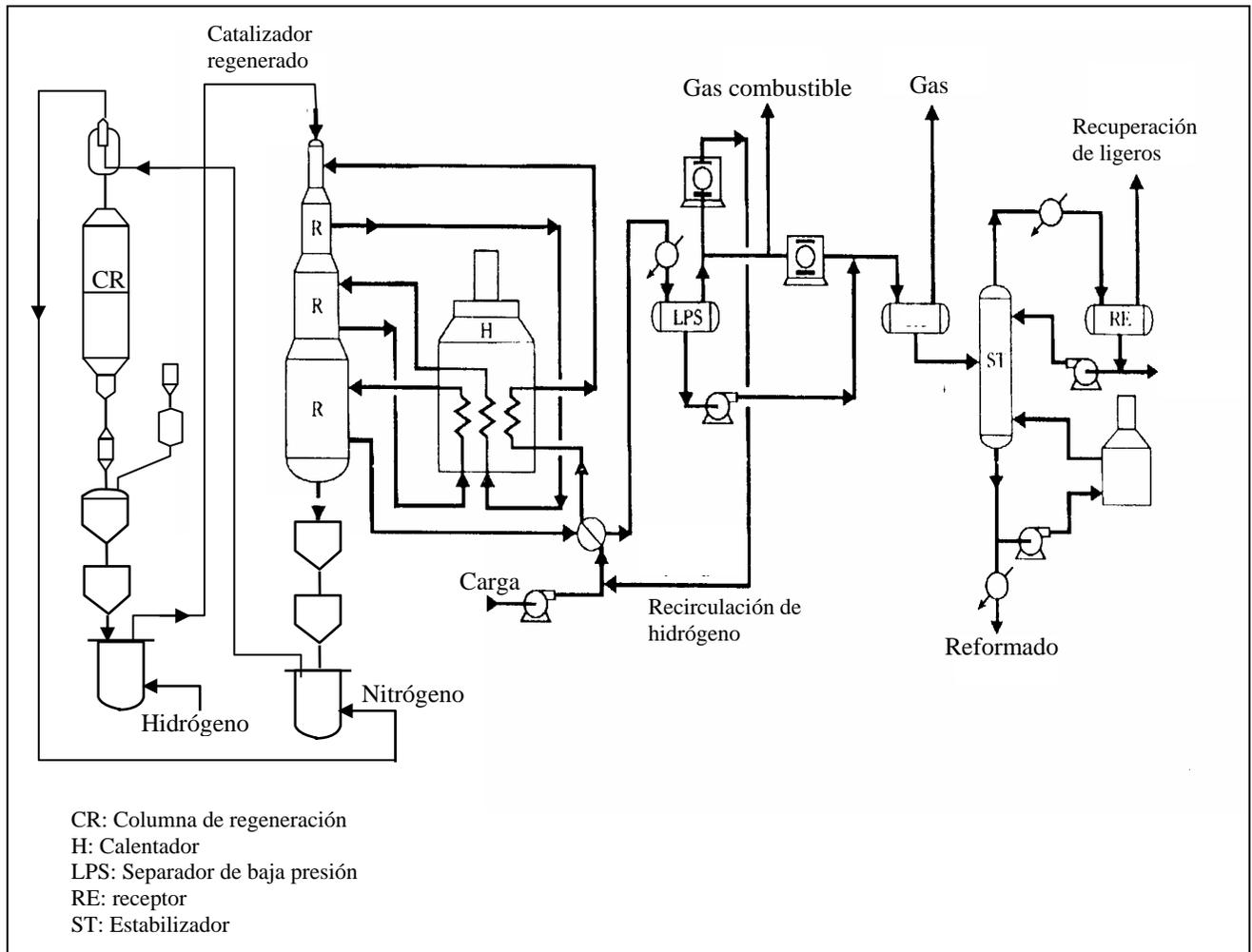


Figura 1.1.2 Proceso Platforming con regeneración continua de catalizador (CCR). (De ref.: 1 y 2)

En el diseño de los reactores se busca principalmente: tener una caída de presión pequeña a través de los reactores; reducir al mínimo la atrición del catalizador y que a su vez este tenga facilidad de movimiento dentro de los reactores con una buena distribución. Los reactores de flujo radial cumplen bastante bien con estos requerimientos [3]. Este tipo de reactor tiene una pequeña caída de presión y una alta relación longitud/diámetro de la cama catalítica, esta alta relación facilita el flujo uniforme de catalizador.

1.2 REACCIONES QUÍMICAS DE REFORMACIÓN

1.2.1 Termodinámica de las reacciones de reformación.

Las ecuaciones de la termodinámica química aplicables a las reacciones de hidrocarburos son las siguientes:

1. Cambio en la energía estándar de reacción:

$$\Delta F_R^o = \sum \gamma_i \Delta F_{F_i}^o \quad (1)$$

donde $\Delta F_{F_i}^o$ es la energía libre estándar de formación para cada especie reaccionante i y γ_i es el coeficiente estequiométrico en la reacción, el cual es negativo para reactivos y positivo para productos.

2. Constante de equilibrio:

$$K = \prod a_i^{\gamma_i} \quad (2)$$

donde Π significa el producto matemático de todos los valores de actividad en el equilibrio de reactivos y productos, a_i . K se relaciona con la energía libre de reacción mediante:

$$\Delta F_R^o = -RT \ln K \quad (3)$$

ΔF_R^o debe ser negativo para tener valores de K mayores a 1. Para reactantes gaseosos, los valores de fugacidad sustituyen a los de actividad. Aún más, si el sistema se comporta como un sistema de gas ideal, las fugacidades pueden sustituirse por las presiones parciales correspondientes, entonces, la constante de equilibrio puede expresarse como:

$$K = K_p = \prod P_i^{\gamma_i}$$

(4)

3. Influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2} \quad (5)$$

donde ΔH_R es el calor de reacción a la temperatura T .

4. Influencia de la presión total del sistema y la composición:

$$K_P = K_y P_T^{\sum \nu_i}$$

$$K_y = \prod y_i^{\nu_i}$$

donde y_i es la fracción molar del componente i .

En la figura 1.2.1.1 se muestra la energía libre de formación por átomo de carbono en función de la temperatura para varios hidrocarburos. Para los elementos puros, en este caso carbono e hidrógeno, ΔF_F^o , se toma convencionalmente como cero a cualquier temperatura. Una reacción es termodinámicamente viable cuando se produce un decremento en la energía libre; i.e., ΔF_R^o es negativo. Esto quiere decir, de acuerdo a la figura 1.2.1.1, que el nivel de energía libre de los productos debe ser menor al de los reactivos.

En la figura 1.2.1.1 también se observa que, para toda temperatura, al aumentar el número de carbonos en la estructura de los hidrocarburos lineales, también aumenta la energía libre de formación de estos. Por lo tanto, las reacciones más favorables son las de desintegración de hidrocarburos para formar otros de menor número de carbonos. En este caso, el metano es el hidrocarburo que presenta la menor energía libre de formación, por lo que éste debería ser el principal componente cuando la reacción haya alcanzado el equilibrio. Es decir, desde el punto de vista termodinámico, la reacción más fácil de llevar a cabo, es la hidrogenólisis total para producir metano, por el contrario, la oligomerización de metano no es posible termodinámicamente. Para hacer posible esta reacción, se debe acoplar con otra reacción que sea termodinámicamente muy fácil de realizar, como es el caso de la dimerización oxidativa de metano. Otra observación que se puede obtener de la figura 1.2.1.1, es que a temperaturas altas, los hidrocarburos aromáticos son más estables que sus parafinas correspondientes. Por esta razón, la deshidrociclización de parafinas es termodinámicamente muy fácil de llevar a cabo a estas condiciones. Por otro lado, la hidrogenación y la apertura de anillos aromáticos se favorece a bajas temperaturas.

En la figura 1.2.1.2, se muestra el cambio de energía libre estándar de reacción en función de la temperatura para reacciones entre hidrocarburos de seis átomos de carbono. En ella se puede observar que la factibilidad de las reacciones exotérmicas, como la isomerización (reacción A) decrece al incrementar la temperatura, mientras que las reacciones endotérmicas, como las de deshidrogenación (C y E), desintegración (D) y deshidrociclización (B), se favorecen al incrementar la temperatura. En general, cuanto mayor sea el calor de reacción (ΔH_r), la reacción se favorecerá al aumentar la temperatura.

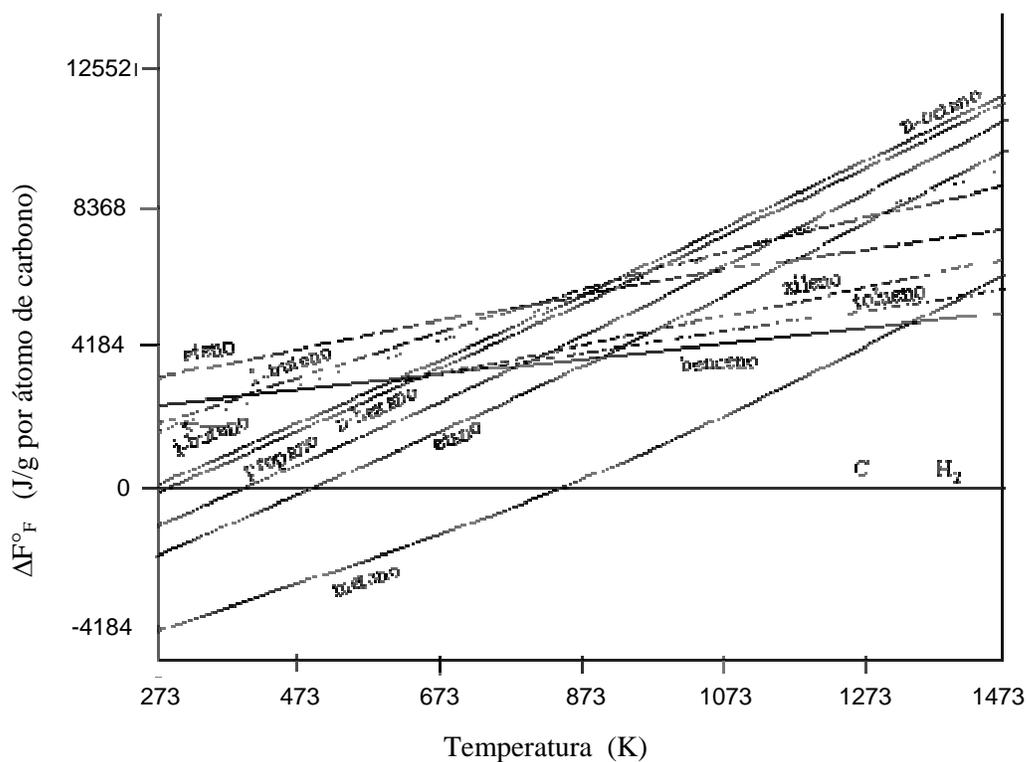


Figura 1.2.1.1 Energía libre de formación de hidrocarburos por átomo de carbono en función de la temperatura. (De referencia: 4)

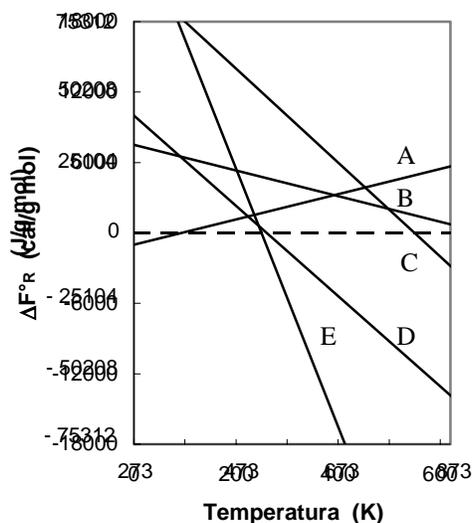


Figura 1.2.1.2 Cambio en la energía libre estándar en función de la temperatura para varias reacciones de hidrocarburos de seis átomos de carbono. **A**, metilciclopentano \rightarrow ciclohexano; **B**, *n*-hexano \rightarrow ciclohexano + H₂; **C**, *n*-hexano \rightarrow 1-hexeno + H₂; **D**, *n*-hexano \rightarrow 1-buteno + etano ; **E**, ciclohexano \rightarrow benceno + 3H₂. (De referencias: 4 y 5).

1.2.2 Reacciones de reformación

Dependiendo del origen del crudo, la nafta alimentada al proceso de reformación se compone principalmente de parafinas de 5-10 carbonos (45-70 %), naftenos de 5 o 6 átomos de carbono en su anillo (20-50 %) y aromáticos (4-14 %). De acuerdo con la figura 1.2.2.1, una manera de aumentar el número de octano de la corriente de proceso, es incrementar la concentración de aromáticos en ella. Para lograr tal objetivo, las reacciones deseables resultan ser la deshidrociclización de parafinas, deshidrogenación de naftenos y la deshidroisomerización de alquilciclopentanos. Sin embargo, aún el mejor catalizador no es completamente selectivo a estas reacciones; también ocurren de manera cuantitativa otras reacciones indeseables que provocan un decremento en la producción de líquidos (formación de gas por desintegración) y la desactivación del catalizador (formación de depósitos de carbón en la superficie del catalizador).

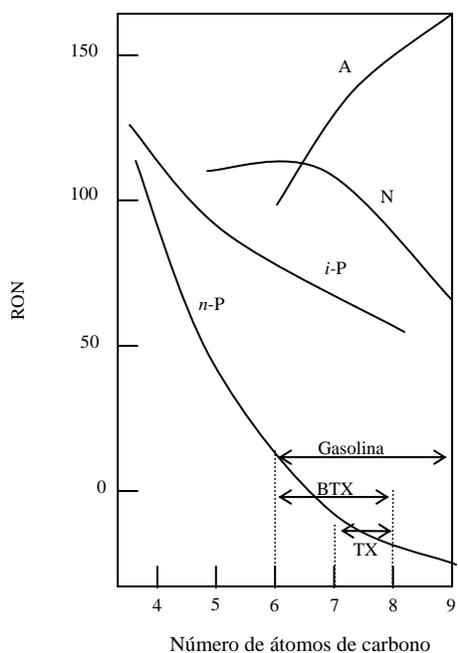


Figura 1.2.2.1 Número de octano de hidrocarburos puros. *n*-P, parafinas normales; *i*-P, isoparafinas; N, naftenos; A, aromáticos. BTX, principales componentes del corte a reformar para obtener benceno, tolueno y xilenos; TX, para la obtención de tolueno y xilenos; Gasolina, principales componentes del corte a reformar para obtener gasolina de alto octanaje. (De referencias: 4 y 5).

A continuación se describen las reacciones típicas que ocurren durante el proceso de reformación catalítica de la nafta:

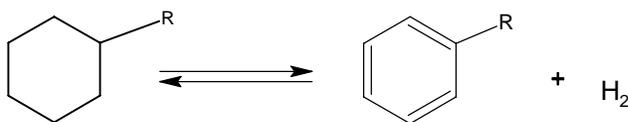
1. Deshidrogenación de naftenos (ciclohexano y alquilciclohexanos a aromáticos).
2. Isomerización de naftenos y parafinas.
3. Deshidrociclización de parafinas..
4. Hidrodealquilación de aromáticos.
5. Deshidrogenación de parafinas a olefinas.
6. Hidrodesintegración de parafinas.
7. Hidrogenólisis.
8. Formación de coque.

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 metálicos¹ [6].

1. Deshidrogenación de naftenos a aromáticos.

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

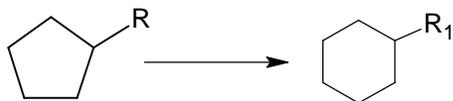


R= radical o cadena lateral unida al anillo, por ejemplo: - CH₃, - CH₂-CH₃, etc.

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, la cual es lenta debido a que la temperatura a la que se lleva a cabo el

¹ En la sección 1.3 se trata de manera más amplia las características fisicoquímicas del catalizador.

proceso de reformación, el equilibrio entre alquil-ciclopentano y ciclohexano está a favor de los compuestos alquil-ciclopentanos.

2.2.- Isomerización de parafinas.

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:

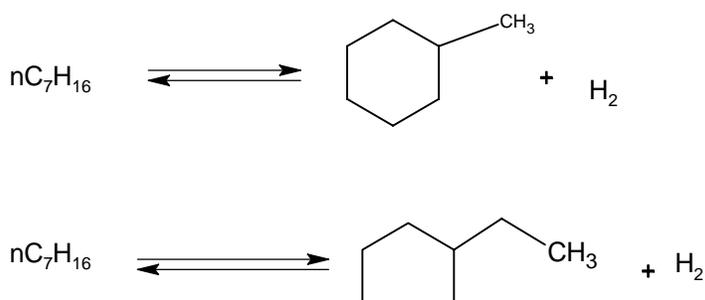


Esta reacción de isomerización de parafinas, al igual que la isomerización de naftenos, es ligeramente exotérmica y seguirá el mismo comportamiento del equilibrio termodinámico con respecto a la temperatura de reacción.

3. Deshidrociclización de parafinas.

La deshidrociclización de parafinas, es la reacción de reformación más difícil de promover. Consiste en el reordenamiento molecular de una parafina a un nafteno.

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 hidrodeshidrogenación. 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. Hidrodealquilación de aromáticos.

La reacción de hidrodealquilación es una reacción de hidrodeshidrogenación 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.

5. 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.

6. Hidrodeshidrogenación de parafinas.

Esta reacción se lleva a cabo en un sitio ácido del catalizador y consiste en la fragmentación de una parafina de alto peso molecular para producir dos o más hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular, pero del mismo tamaño prácticamente, lo que conlleva a una producción baja de metano.



La hidrodesintegración de las parafinas es relativamente rápida y está 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, incrementa de alguna forma la concentración de aromáticos en el producto y por lo tanto, contribuye de manera indirecta a una mejoría en el octanaje. Sin embargo, este aparente beneficio se da a costa del consumo de hidrógeno y producción de ligeros; lo que resulta en una reducción del rendimiento global del reformado. Esta reacción es altamente exotérmica.

7. Hidrogenólisis

La reacción de hidrogenólisis involucra el rompimiento de enlaces *C-C* y la formación de enlaces *C-H*, ambos ocurren en sitios metálicos del catalizador. Al igual que las reacciones de hidrodesintegración, las reacciones de hidrogenólisis son muy favorecidas termodinámicamente y altamente exotérmicas. Su rapidez de reacción incrementa al aumentar la temperatura y la presión parcial de hidrógeno. La reacción de hidrogenólisis, también es una reacción indeseable debido a que produce gases de menor valor y consume hidrógeno.

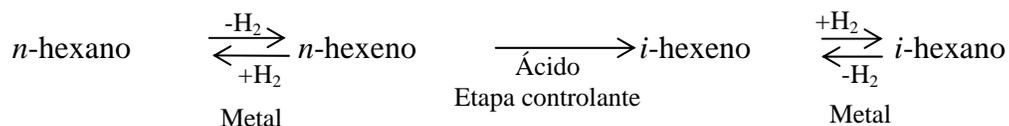
8. Formación de coque

Simultáneamente a las reacciones de reformación, también ocurre el depósito de compuestos carbonosos, conocidos como coque, en la superficie del catalizador. Estos depósitos bloquean la superficie del catalizador, produciendo un decremento en su actividad catalítica y modificando su selectividad. Esta es la causa por la cual el catalizador debe someterse a un proceso de regeneración. En el capítulo 2 se presenta una sección dedicada a tratar el tema de la desactivación del catalizador por formación de coque.

1.3 CATALIZADOR Pt-Sn/Al₂O₃

1.3.1 Importancia de la bifuncionalidad del catalizador.

Para poder catalizar las reacciones de reformación, citadas en la sección 1.2.2, se requiere de un catalizador que ofrezca una función ácida y una función metálica. Las reacciones de deshidrogenación de ciclohexanos, deshidrogenación de parafinas y las de hidrogenólisis son catalizadas por la función metálica del catalizador y no se afectan prácticamente por la presencia o ausencia de los sitios ácidos. Por otra parte, las reacciones de isomerización de metilciclopentanos a ciclohexanos, isomerización de parafinas, ciclización e hidrodeseintegración, pueden ser catalizadas por sitios ácidos, pero se requiere que éstos sean de fuerza ácida alta² para que las reacciones se lleven a cabo. Esta condición es totalmente diferente cuando se adiciona la función metálica a la ácida. En éste caso, la función metálica deshidrogena a los hidrocarburos saturados (alquilciclopentanos o parafinas) produciéndose un compuesto insaturado (olefina), el cual es mucho más reactivo que el compuesto original saturado; requiriéndose una fuerza ácida menos drástica en el catalizador. Como la reacción inició en los sitios metálicos y continuó en los ácidos, se conoce como reacción bifuncional. En el mecanismo propuesto por Mills et al. [7] para este tipo de reacción, se sugiere la presencia de olefinas altamente reactivas como compuestos intermediarios. La isomerización de parafinas es un tipo de reacción bifuncional, como lo muestra el siguiente esquema para la isomerización de *n*-hexano:



La importancia de la catálisis bifuncional se muestra en la tabla 1.3.1.1, en la que se presentan los resultados obtenidos para la isomerización de *n*-hexano. Cuando el catalizador que se cargó presentaba sólo la función ácida (A) o la metálica (M), la conversión que se obtuvo fue muy baja. Por el contrario, cuando se cargó con una mezcla

² 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 NH₃); acidez débil 298-473 K (25-200°C), acidez media 473-673 K (200-400°C) y acidez fuerte 673-873 K (400-600°C).

de ambos catalizadores (función A y M), se obtuvo una mayor conversión; se permitió que la reacción procediera mediante el mecanismo de sitio dual. En este mecanismo, la etapa de deshidrogenación-hidrogenación es catalizada por la función metálica y es muy rápida; la isomerización de la olefina es la etapa lenta o controlante.

Tabla 1.3.1.1. Isomerización del *n*-hexano en presencia de las funciones ácida, metálica y una mezcla de ellas^a. (De referencia: 8).

Catalizador cargado al reactor	% en peso de conversión a <i>i</i> -hexanos
10 cm ³ de Pt/SiO ₂ (M)	0.9
10 cm ³ de SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (A)	0.3
Mezcla de 10 cm ³ de M y 10 cm ³ de A	6.8

a: Condiciones de reacción: 646 K (373 °C), 17.2 g de *n*-hexano/h, relación molar H₂/*n*-hexano = 5, presión atmosférica.

Otra reacción bifuncional importante es la deshidroisomerización de alquilociclopentanos, como se muestra la figura 1.3.1.1 para el caso de metilciclopentano. De acuerdo con la información mostrada en la tabla 1.3.1.2 el metilciclopentano no reacciona sobre un catalizador monofuncional ácido (SiO₂-Al₂O₃) en tanto que sobre un catalizador monofuncional metálico se deshidrogena para producir metilciclopentadieno; para que la reacción continúe hasta llegar a benceno, se requiere de la función ácida para generar el crecimiento del anillo (isomerización) y producir ciclohexadieno, que finalmente es deshidrogenado en un sitio metálico para producir benceno.

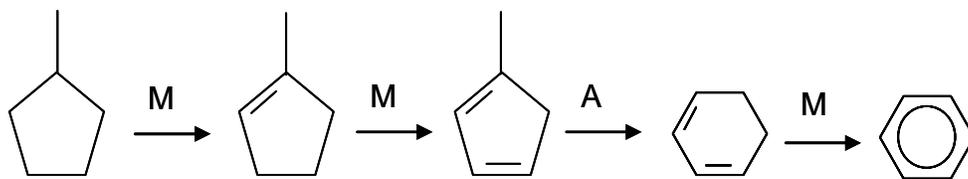


Figura 1.3.1.1. Esquema de la deshidroisomerización del metilciclopentano. M, sitio metálico; A, sitio ácido.

Tabla 1.3.1.2. Dehidroisomerización de metilciclopentano efectuada en un catalizador ácido, metálico y una mezcla de ellos (Los valores corresponden a concentraciones molares en el producto líquido)^a. (De referencia: 9)

Catalizador	Metil- ciclopentano→	Metil- ciclopenteno→	Metil- ciclopentadieno→	Benceno
10 cm ³ SiO ₂ -Al ₂ O ₃	98	0	0	0.1
10 cm ³ Pt/SiO ₂	62	19	18	0.8
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ + Pt/SiO ₂	65	14	10	10.0

a: Condiciones de reacción: 773 K (500 °C), presión parcial de hidrógeno: 81 Pa (0.8 atm), presión parcial de metilciclopentano: 20.3 Pa (0.2 atm), tiempo de residencia: 2.5 s. Catalizador: Pt: 0.3 % peso en SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ con área específica = 420 m²/g.

La reacción más importante en el proceso de reformación de naftas es la deshidrociclización de parafinas para producir benceno. En la figura 1.3.1.2, se muestra el mecanismo bifuncional correspondiente a la deshidrociclización de *n*-hexano. De una manera similar a los casos anteriores, la isomerización (ciclización y crecimiento de anillo) se lleva a cabo a partir de los hidrocarburos parcialmente insaturados.

En la tabla 1.3.1.3 se muestra cómo los hidrocarburos saturados no reaccionan sobre los sitios ácidos sin la presencia de Pt. La función metálica es la que genera los hidrocarburos insaturados. El incremento de la cantidad de Pt en el catalizador prácticamente no afecta las rapidezces de reacción, debido a que las etapas de reacción en sitios ácidos son los que controlan la velocidad global de reacción.

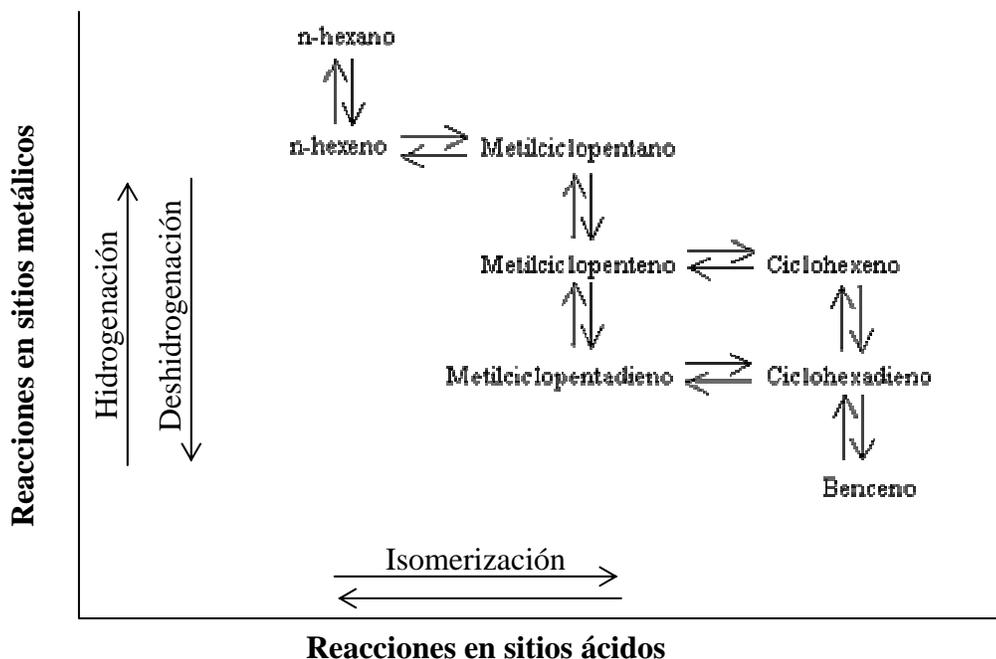


Figura 1.3.1.2. Esquema de reacciones de la deshidrociclización de *n*-hexano a través del mecanismo bifuncional.

Tabla 1.3.1.3. Efecto del contenido de Pt en las reactividades de *n*-heptano (*n*C₇) y metilciclopentano (MCP) sobre Pt/Al₂O₃. (De referencia: 10).

Rapidez de reacción ^a	Contenido de Pt (% peso)			
	0	0.10	0.30	0.60
Isomerización de <i>n</i> C ₇				
744 K	0	0.035	0.035	0.038
800 K	0	0.120	0.130	0.120
Deshidrociclización de <i>n</i> C ₇				
744 K	0	0.0022	0.0027	0.0045
800 K	0	0.0200	0.0250	0.0350
Deshidroisomerización de MCP				
744 K	0	----	0.019	0.021
800 K	0	----	0.039	0.043

^a: gmol/h g de cat., a 2128 Pa (21 atm) y relación H₂/hidrocarburo = 5.

1.3.2 Propiedades fisicoquímicas del catalizador

Como se ha mencionado antes, el proceso de reformación de naftas se lleva a cabo sobre un catalizador que generalmente consiste en uno o más metales, es muy común el uso de platino (función metálica), que a su vez puede estar combinado con renio, estaño o iridio, dispersados sobre un soporte ácido, generalmente alúmina clorada (función ácida). El segundo metal puede y no presentar actividad catalítica para las reacciones de reformación. Estos componentes actúan de manera sinérgica, como se presentó en la sección anterior, para catalizar las reacciones de reformación descritas en la sección 1.2.2. A continuación se hablará de las propiedades fisicoquímicas de los componentes activos del catalizador de reformación Pt-Sn/Al₂O₃, desde un punto de vista más teórico, que nos permitan entender el origen de su actividad catalítica. También se hablará sobre el papel que juega el segundo metal (Sn) en el desempeño del catalizador durante el proceso.

1.3.2.1 Componente metálico Pt

Se sabe que los metales de transición catalizan una gran cantidad de reacciones, entre las cuales, las reacciones de deshidrogenación e hidrogenación son los ejemplos más importantes. Pero, ¿Cuáles son las características de estos metales que les confieren dicha propiedad, y por la cual los hayamos como ingredientes esenciales en una gran variedad de catalizadores? Veamos algunas de ellas:

A. Capacidad de enlace

Los metales de transición poseen nueve orbitales o capas de valencia – s, p_x, p_y, p_z, d_z², d_x²-y², 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, ésta característica es uno de los factores que determina las propiedades catalíticas de los metales de transición y sus complejos.

B. Efectos de ligando

En el contexto de la química de los metales de transición un ligando puede ser cualquier elemento o combinación de elementos, que puedan formar 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, ésta propiedad es 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 se combinan los ligandos.

C. Estados de oxidación variables

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. Aún más, los metales de transición tienen una gran capacidad para cambiar rápidamente de un estado de oxidación a otro durante el curso de la reacción catalítica.

D. Números de coordinación variables

La capacidad de un metal de transición para acomodar diferentes ligandos en su esfera de coordinación es muy importante, sobre todo si la reacción catalítica se lleva a cabo entre uno o más sustratos. Al igual que en el caso de los estados de oxidación, los metales de transición tienen la capacidad de adoptar diferentes números de coordinación y consecuentemente diferente estequiometría, así como de cambiar rápidamente entre estos números de coordinación.

E. Reacción superficial en un metal de transición

Diferentes autores [11 y 12] 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, cuando 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, convirtiéndose en un veneno para el catalizador. 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 más 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[13].

En la figura 1.3.2.1 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 en la región de la cúspide del diagrama. 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, p. e. sobre cromo, pero más fuerte que sobre oro, por esta razón hay un mayor aprovechamiento de los centros superficiales disponibles

De lo anterior podemos decir, que uno de los propósitos de un catalizador es proveer el medio de reacción por el 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 1.3.2.2). 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, aunque 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.

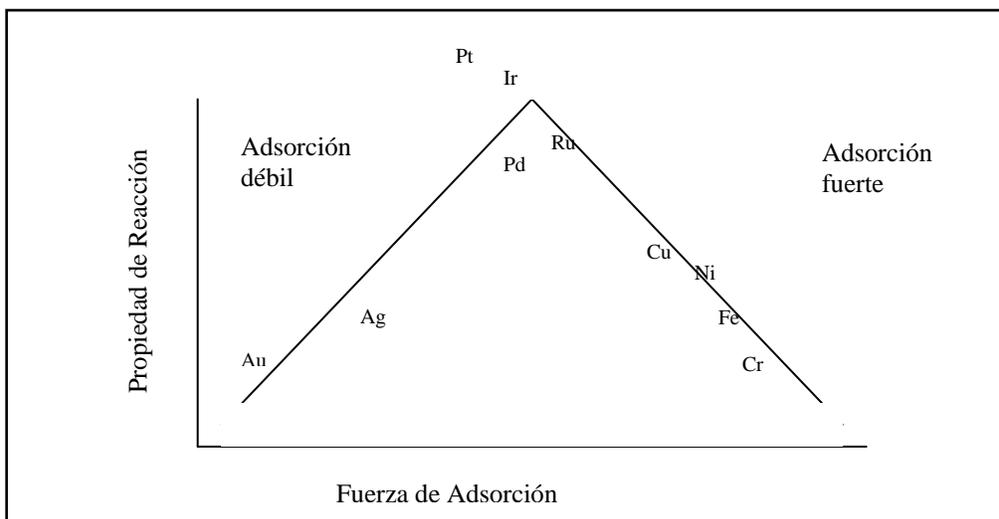


Figura 1.3.2.1 Diagrama de volcán relacionando fuerzas de adsorción con propiedades de reacción tales como rapidez de reacción.

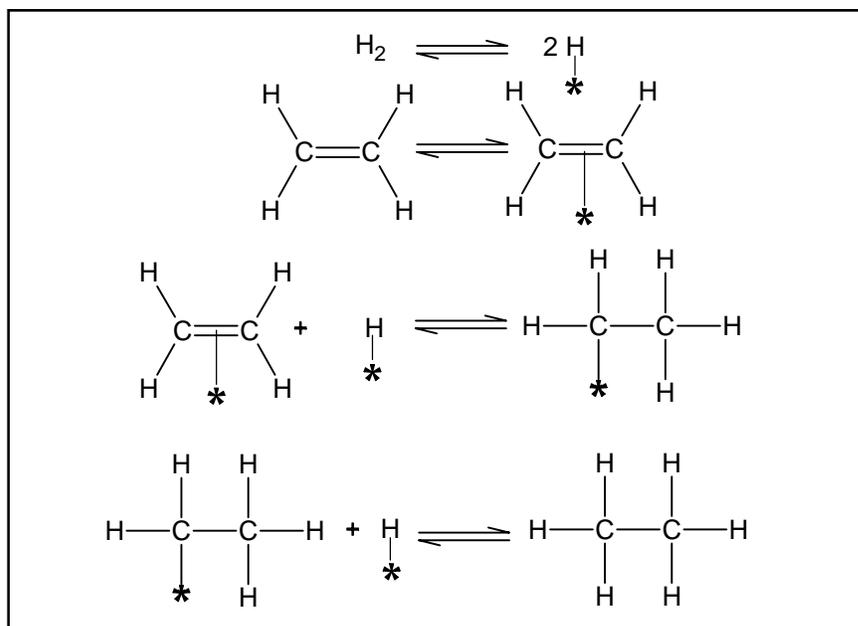


Figura 1.3.2.2. Hidrogenación del doble enlace

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 1.3.2.3a). 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 y 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 del doble enlace, volviéndolo susceptible a un ataque nucleofílico por especies tales como $\text{OH}^{(-)}$ y $\text{H}^{(-)}$ [14].

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 1.3.2.3b. 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.

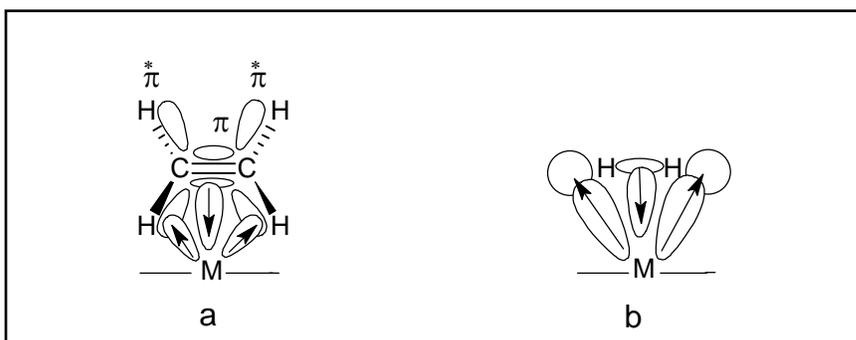
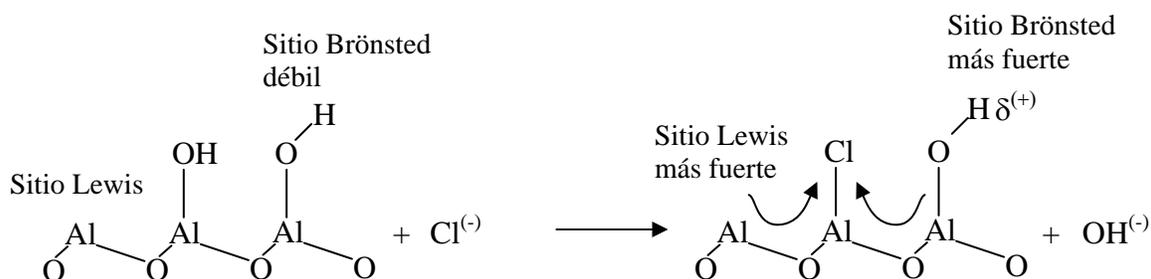


Figura 1.3.2.3 a) Modelo clásico Chatt – Dewar – Duncanson para la adsorción de un alqueno en un sitio metálico activo; b) Representación análoga para la adsorción de Hidrógeno.

1.3.2.2 Componente ácido (Al_2O_3 -Cl-OH)

Para catalizadores empleados en la reformación catalítica, el soporte comercial preferido es la alúmina debido a su versatilidad. Los soportes de alúmina pueden ser preparados en una amplia variedad de formas cristalinas, áreas específicas, 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 fuerza 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 formación de carbón en el catalizador. Se ha sugerido que los sitios ácidos tipo Brønsted 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 frecuentemente en muchos óxidos metálicos solos o combinados [15], mientras que los sitios ácidos Brønsted se encuentran sólo en un número limitado de óxidos combinados, por ejemplo, sílica-alúmina [16 y 17]. Dunken y Deming [18 y 19], demostraron la existencia de los sitios ácidos tipo Lewis adsorbiendo piridina en la superficie de la alúmina, utilizando técnicas de espectroscopia de infrarrojo (IR) encontraron que no se detectaba la presencia de piridina protonada, solamente se detectaba la presencia de piridinas coordinadas con los sitios ácidos tipo 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 sólo posee acidez protónica débil, no tiene 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 Brønsted y en el segundo de tipo Lewis, como se muestra en el siguiente esquema:



En conclusión, en la actualidad el soporte empleado 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 involucran un cambio estructural de sus moléculas.

1.3.2.3 Papel del estaño en el desempeño del catalizador

En la primera planta reformadora de escala comercial, puesta en operación a fines de la década de los años 40's, se usó el catalizador monometálico Pt/ Al_2O_3 [20]. Desde entonces, ha habido una considerable evolución del catalizador de reformación, la cual se ha centrado principalmente en su formulación química. No obstante, el platino se ha mantenido como el componente clave del catalizador. La introducción del catalizador bimetalico en los años 60's, ha sido uno de los mayores desarrollos tecnológicos en catálisis heterogénea [21]. El catalizador bimetalico, emplea un segundo metal como puede ser Re, Sn, Ge o Ir, el cual al interactuar con el Pt, modifica su actividad, selectividad y estabilidad [22, 23]. Particularmente, los efectos provocados por estos aditivos, se pueden enlistar como sigue: (i) decrece la capacidad intrínseca de deshidrogenación del platino, con lo que, disminuye la formación de precursores de coque insaturados. (ii) Decrece la capacidad para la hidrodesintegración, con lo que decrece la formación de hidrocarburos ligeros. (iii) Modifican la concentración de hidrógeno en la superficie, lo cual tiene un efecto en la producción relativa de diferentes intermediarios y por lo tanto, en la selectividad final de la reacción. (iv) Una porción de los aditivos, permanecen en estado oxidado en la superficie y modifican la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos del soporte [24]. Desde su introducción, estos sistemas han sido objeto de numerosos estudios enfocados a incrementar la resistencia del catalizador a la desactivación durante la

operación, optimizar su composición, así como a tratar de explicar el origen de los beneficios observados al usarlos.

Volter y Kurschner [25] 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 afectaba, pero sí provocaba que éste se depositara en mayor proporción en el soporte. Verbeck y Sachtler [26] 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 más débil cuando se incrementaba el contenido de estaño. En el intento de retomar esta discusión, Rangel y colaboradores [27], encontraron que este segundo elemento afecta las 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. En un estudio sobre el efecto que tiene la cantidad de estaño sobre la actividad del catalizador hacia la reacción de deshidrogenación de etileno, I. Hómez [28], observó que ésta disminuía con el incremento del contenido de Sn en el catalizador.

Varios autores han coincidido en dos explicaciones posibles a las observaciones antes descritas:

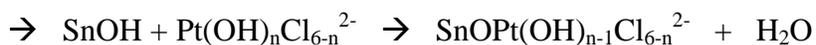
1. Un *efecto geométrico*, debido a la formación de pequeños ensambles contiguos entre el platino y el estaño [29, 30].
2. Un *efecto electrónico*, debido a que el estaño modifica el ambiente electrónico de los átomos de platino [30, 31].

Sin embargo, cuando estos autores tratan de explicar porqué el estaño tiene un efecto geométrico y/o electrónico, usualmente no coinciden debido a que tienen diferentes opiniones sobre el estado de oxidación que presenta el estaño en el catalizador bimetálico. Pieck y colaboradores [24], han propuesto que existe un efecto combinado entre el efecto eléctrico y el geométrico, siendo más importante el primero.

Generalmente, se acepta que después de someter a un proceso de reducción al catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ a temperaturas mayores a 673 K (400 °C), el platino se encuentra en estado metálico (estado de oxidación cero), sin embargo, el estado del estaño aún es objeto de discusión. Comúnmente se le encuentra como Sn (II) junto con una porción más o menos importante en estado metálico. La relación entre estas dos especies de estaño depende de las condiciones de preparación, de las técnicas de análisis usadas y de los tratamientos experimentados por la muestra antes del análisis [21]. De hecho, diversos autores han coincidido en que la etapa determinante en la relación Sn (II)/Sn metálico, se encuentra justamente en la técnica usada en la preparación de los catalizadores y en las proporciones Pt-Sn empleadas. Por ejemplo, se ha encontrado que después de calcinar el óxido de estaño soportado en alúmina, preparado mediante la técnica de “*sol-gel*” [32], el estaño se encuentra en estado oxidado, formando compuestos tipo óxido estánnico. Y no se encuentran especies cloruro-estaño [33]. Por otra parte, cuando el estaño se soportó en la alúmina mediante la técnica de impregnación de sales de estaño, la calcinación de la muestra a altas temperaturas (773 K (500°C)), daba como resultado la formación de Sn(IV) soportado. Los compuestos formados por el estaño eran del tipo SnO₂- y parcialmente descompuestos SnO_xCl_{4-x}. Al contrario de los sistemas obtenidos mediante la técnica “*sol-gel*”, el estaño puede mantener ligandos de cloro aún después de la calcinación [33]. Sin embargo, la reducción de estas especies a temperaturas alrededor de 773 K produce Sn (II) soportado. La naturaleza de estas especies (compuestos como SnO, Aluminatos de estaño en la superficie, etc.) aún no se ha descrito con claridad en la literatura. Además, con excepción de altos contenidos de estaño (> a 10 % en peso), la reducción de óxido de estaño soportado en alúmina, nunca produce estaño metálico [21].

La siguiente etapa en la preparación del catalizador, es la impregnación de derivados de platino (p. e. H₂PtCl₆) al estaño soportado en la alúmina. Cuando éste último, es obtenido mediante una primera impregnación de cloruro de estaño sin una subsiguiente oxidación, parte del estaño, el cual se encuentra débilmente ligado al soporte, se puede disolver en la solución de ácido cloroplátinico. En este caso, la impregnación de H₂PtCl₆, se puede describir como la impregnación de una mezcla de sales de estaño y platino (“*Coimpregnación*”). Si la impregnación se hace sobre óxido de estaño soportado en alúmina, el ácido cloroplátinico puede reaccionar con la alúmina o con el óxido de estaño

soportado. En la reacción del H_2PtCl_6 con el óxido de estaño soportado, los grupos hidroxilos de la esfera de coordinación de la sal de platino hidratada, son desplazados por un oxígeno de los grupos superficiales Sn-OH [34]:

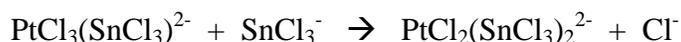
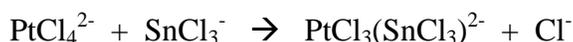


Los complejos superficiales, pueden entonces descomponerse por hidroxilación y pérdida de cloruros. Es obvio que para incrementar las interacciones entre el estaño y el platino durante la impregnación, se debe promover el anclaje de los complejos de platino sobre el estaño, más que sobre la alúmina

Otra técnica ampliamente utilizada en la preparación de catalizadores Pt-Sn/ Al_2O_3 , es la de “Coimpregnación”, ésta tiene la ventaja de consistir en un número menor de pasos, en comparación con las técnicas de impregnación sucesiva. Durante la disolución de cloruro estannoso y ácido cloroplatínico, se presenta la formación de complejos bimetalicos. La primera etapa de la reacción es la reducción de Pt(IV) por Sn(II):



Para relaciones Pt/Sn mayores de 1, la reacción anterior continúa para formar complejos bimetalicos [35]:



Después del secado y oxidación, ésta técnica permite obtener sistemas catalíticos con excelente interacción platino-estaño, comparada con la técnica de impregnaciones sucesivas de estaño y platino [36]. Hómez [28], encontró que el espectro UV-Vis, mostraba bandas características del complejo $\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2^{2-}$, las cuales se hacían más evidentes para relaciones atómicas Pt/Sn cercanas a 3. Por lo que señaló a este complejo como el precursor directo de la formación de aleaciones o agregados Pt-Sn durante la etapa de reducción del platino. Carvalho y colaboradores [22, 23, 24], realizaron un estudio extenso sobre el efecto que tiene la adición de metales promotores al catalizador Pt/ Al_2O_3 . Encontraron, que la

presencia de estaño afectaba tanto a la función metálica como a la ácida. El efecto sobre la función metálica, era resultado de una combinación de los efectos electrónico y geométrico, principalmente el primero. Este efecto eléctrico, se puede ver como una modificación de la densidad electrónica del platino: ocurre una transferencia electrónica del estaño hacia el platino, para formar especies $Pt^{\delta-}$, las cuales adsorben menos hidrógeno e hidrocarburos, o lo hacen de una manera más débil en comparación con el Pt metálico. Por otro lado, la modificación de la actividad ácida del soporte, es el resultado de la interacción entre los óxidos de estaño y el soporte. El estaño disminuye la acidez total, particularmente, bloqueando algunos de los sitios ácidos más fuertes, los cuales son responsables de la desintegración y formación de coque; en tanto que los sitios de fuerza media, en los que ocurren las reacciones como la isomerización y ciclización, permanecen prácticamente inalterados.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, New York, 1997, p. 4.3.
2. A. M. Aitani, in Catalytic naphtha reforming, (G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1995, pp 415-419.
3. Sutton E. A., Greenwood A. R., Adam F. H., J. Oil and gas, 21, (may 1972), p. 52.
4. G. S. Parks and H. M. Huffman, Free energy of some organic compounds. Reinhold, New York, 1932.
5. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braum, and G. C. Pimentel, Selected Values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. API Res. Project 44. Carnegi Press, Pittsburgh, 1953.
6. 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).
7. G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. G. Oblad, *Eng. Chem.* 45, 134 (1953).
8. P. B. Weisz, *Adv. Catal.* 13, 137 (1962).
9. P. B. Weisz, 2nd Int. Cong. Catal., Technip: Paris, 1961, pp 937.
10. J. H. Sinfelt, H. Hurwitz, J. C. Rohrer, *J. Catal.* 1, 481 (1962).
11. Douglas M. Ruthuen. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & sons 1984. p 29-43.
12. J.M. Thomas, W.J. Thomas., *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, Weinheim; New York; Baser; Cambridge; Tokyo, 1996. p. 65-142.
13. Charles N. Satterfield., *Heterogeneous catalysis in practice*. Mc Graw Hill book company 1980. p. 129-130.
14. Robert L. Augustine., *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*, Marcel Dekker, Inc, 1996. p. 9-12.
15. E. P. Parry, An infrared of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J. Catal.* 2, 371 (1963).
16. 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.

17. M. R. Basila, An infrared study of silica-alumina surface. *J. Phys. Chem.* 66, 2223 (1962).
18. Dunken H., Fink P., and Pily E., *Chem. Tech. (Leipzig)* 18, 490(1996).
19. Deming J., Monks G.T., and Youll B., *J. Catal* 44, 226(1976).
20. Refining history, UOP website: www.uop.com
21. J. R. Regalbuto and G. J. Antos, in Catalytic naphtha reforming, (G. J. Antos and A. M. Aitani, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 2004, pp 141.
22. L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 91.
23. L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, C. R. Vera, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 105.
24. C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Giménez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 637-642.
25. J. Volter, and U. Kurschner, Deactivation of supported Pt and Pt-Sn catalysts in the conversion of methylcyclopentane, *App. Catal.* 8, 167-176 (1983).
26. H. Verbeek, and W. M. Sachlter, *J. Catal.* 42, 167 (1976).
27. M. C. Rangel, L. S. Carvalho, P. Reyes, J. M. Parera, and N. S. Fígoli, *Catal. Lett.*, 64, 171-178 (2000).
28. I. Hómez, D. Rodríguez, J. Sánchez y G. Arteaga, Efecto del contenido de estaño en catalizadores PtSn/Al₂O₃, CIEN. Vol. 12, No. 2, Jun. 2004.
29. Paál, Z.; Gyóry, A.; Uszkurat, I.; Olivier, S.; Guérin, M.; Kappenstein, C., "Pt/Al₂O₃ catalysts and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts prepared by two different methods: Hydrogen pressure effects in the reactions of n-hexane", *J. Catal.*, **168**, 164-75 (1997).
30. Palazov, A.; Bonev, C. H.; Shopov, D.; Lietz, G.; Sárkány, A.; Völter, J., "Adsorption and hydrogenation of ethylene, 1-hexene, and benzene and CO adsorption on Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts", *J. Catal.*, **103**, 249-60 (1997).
31. Burch, R.; Garla, L. C., "Platinum-tin reforming catalysts II: Activity and selectivity in hydrocarbon reactions", *J. Catal.*, **71**, 360-72 (1981).
32. Rausch, R. E. U. S. Patent 3, 745, 112, UOP, 1973
33. Li, Y. X.; Klabunde, K. J.; Davis, B. H., *J. Catal.* 1991, 128, 1-12.
34. Cox, D. F.; Hoflund, G. B.; Laitinen, H. A. *Langmuir* 1985, 1, 269-273.

35. *Jin. Appl. Catal.* 1991, 72, 33-38.

36. Davis, B. H. *Proc. 10th Int. Congr. Catal.*, Budapest, 1992; 889-897.

CAPÍTULO 2

DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR DE REFORMACIÓN

INTRODUCCIÓN

Durante la operación normal de la planta de reformación, el catalizador sufre cambios en su actividad y selectividad intrínsecas, estos, generalmente son provocados por procesos físicos o químicos relacionados con cada una de las fases que lo constituyen (soporte y metales soportados) y su interacción mutua. Cuando dichos cambios inciden en la disminución de la actividad del catalizador hacia las reacciones de interés, suele hablarse de una “desactivación”. Comúnmente, se distinguen tres tipos principales de desactivación: *química, térmica y mecánica* [1]. 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 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). La desactivación térmica, está asociada principalmente a cambios físicos en las fases del catalizador como sinterización de la fase metálica o la descomposición del soporte; provocados por las altas temperaturas de operación. La desactivación mecánica está asociada a fracturas en la estructura del soporte ocasionada por altas compresiones durante el proceso, lo cual provoca cambios en la morfología de poros y la consecuente disminución de área superficial [1, 2]. En este capítulo se revisarán algunas de las formas más comunes de desactivación del catalizador, como son: desactivación por formación de coque, sinterización y por impurezas presentes en la carga.

2.1 DESACTIVACIÓN POR FORMACIÓN DE COQUE

La formación de coque generalmente ocurre mediante una secuencia de reacciones elementales, que en cada caso depende: del tipo o tipos de reacciones que se llevan a cabo, composición de la alimentación, tipo de catalizador usado, y condiciones de reacción. En el proceso de reformación catalítica de naftas, la desactivación del catalizador se atribuye principalmente a la formación depósitos de coque en la superficie del catalizador, 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 [3] y/o por manipulación de las condiciones de reacción.

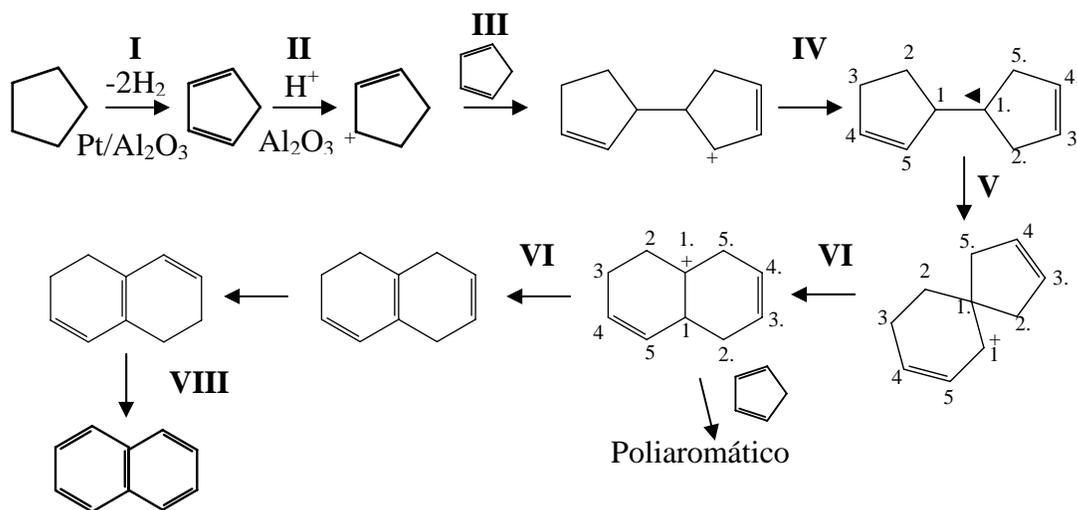
2.1.1 Formación de coque

La coquización de catalizadores bifuncionales es el resultado de la acumulación de compuestos carbonosos tanto en la superficie metálica (sitios activos metálicos) como en el soporte (sitios ácidos). Además, se considera que cada una de las fases activas del catalizador ofrece una selectividad particular hacia las reacciones de formación de coque, por lo tanto, es necesario proponer dos mecanismos para describirlas.

En el caso de los sitios metálicos, se han propuesto dos modelos típicos para explicar la producción de coque. El primero supone una serie de reacciones de fragmentación y sucesivas reacciones de deshidrogenación que conllevan a la formación de hidrocarburos de cadena corta parcialmente deshidrogenados, posteriormente, estos intermediarios pueden combinarse para formar depósitos de coque más grafitizado y más dañino para el catalizador [1, 4]. Este proceso es relativamente lento [5]. El segundo modelo 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 [1, 4, 6, 7]. 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 durante la reacción [6].

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 [4, 8].

En el caso de la reacción de coquización con ciclopentano, Barbier et al. [8] 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:



Este tipo de mecanismos, han sido fuertemente fortalecidos por estudios recientes en los que se trata la caracterización del coque depositado en la superficie del catalizador. Por ejemplo, la caracterización del coque depositado a condiciones industriales en catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃-Cl, mediante la técnica de ¹³C (CP/MAS) NMR, ha mostrado que la estructura básica de éste, es de naturaleza aromática [9, 10, 11]. Este mismo resultado se obtuvo cuando el catalizador fue sintetizado en laboratorio y carbonizado mediante la reacción de metilciclopentano [9].

Sin embargo, la formación de depósitos de coque no se presenta de manera homogénea en toda la superficie del catalizador (soporte y sitios metálicos), de hecho, depende de la composición de este. Se ha observado que en el primer momento de contacto con el hidrocarburo, se lleva a efecto una rápida formación y el subsiguiente depósito de coque sobre la superficie del Pt. Después de este primer periodo, los sitios metálicos que permanecen sin ser cubiertos producen coque a una rapidez baja pero constante. 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 [12, 5]. Barbier et al. [6] 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 2.1.1.1, 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 [12, 5]. Esta resistencia a la coquización proporcionada por el estaño, puede explicarse por el *efecto de ensamble y/o electrónico*, que sugiere que los precursores de coque, olefinas polimerizadas y especies aromáticas, son adsorbidas débilmente en las superficies Pt-Sn [3]. Consecuentemente éstas son más movibles y pueden migrar a la alúmina con mayor facilidad, donde finalmente son depositadas como coque [13].

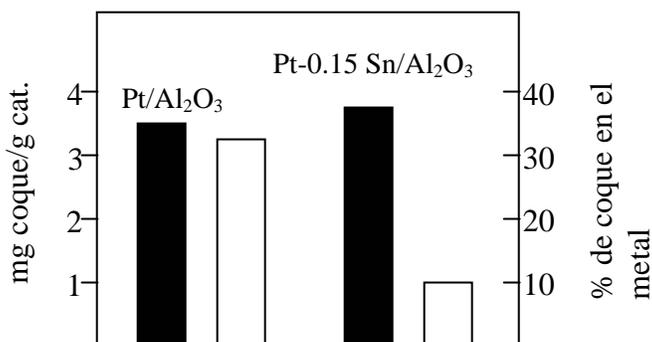


Figura 2.1.1.1 Coque producido (barra negra) y coque cubriendo la superficie metálica (barra blanca). (De referencia 5).

En un mecanismo propuesto por Bartholomew [1], para la formación de coque en la superficie de catalizadores metal-soportados, sugiere que durante este proceso (figura 2.1.1.2), el coque puede (1) quimisorberse fuertemente formando una monocapa o adsorberse físicamente en multicapas, en ambos casos, bloquea el acceso de los reactivos hacia los sitios activos; (2) puede encapsular completamente a las partículas metálicas, dejándolas completamente inactivas; bloquear microporos y mesoporos, con lo cual, se niega el acceso hacia los sitios activos que se encuentren al interior de estos.

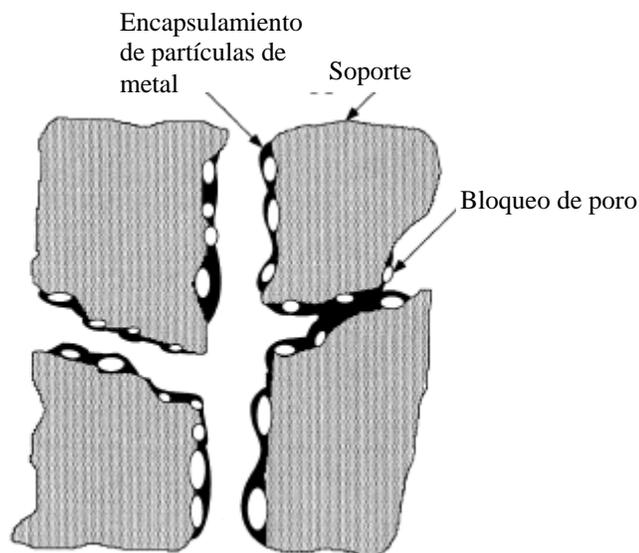


Figura 2.1.1.2. Modelo conceptual de la formación de coque en la superficie del catalizador, encapsulamiento de partículas de metal y bloqueo de poros. (De referencia 1).

2.1.2 Efecto de los depósitos de coque sobre la actividad y selectividad del catalizador

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 [12] 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 (773-823 K (500-550 °C)). Encontraron que la conversión global y la selectividad hacia el benceno y 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. La figura 2.1.2.1, muestra un esquema de reacción

para el MCP basado en el mecanismo descrito por Selman y Voorhies [14] para la reacción de deshidroisomerización de MCP a benceno vía MCP^- . 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 [15], el MCP^- es un intermediario en la conversión del MCP.

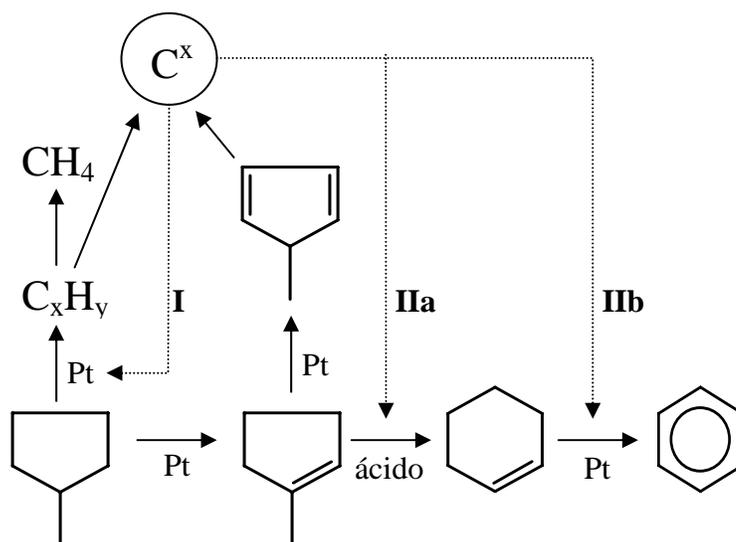


Figura 2.1.2.1 Esquema de reacción para la deshidroisomerización de MCP y envenenamiento selectivo por residuos carbonosos C^x . (De referencia 12).

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 cantidad 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 (Etapa IIa). El incremento en la cantidad de CHX^- indica que la

siguiente deshidrogenación, que ocurre en sitios metálicos, debió ser también parcialmente bloqueada por el coque (Etapa IIb). Ambas inhibiciones impiden la formación de benceno.

Algunos investigadores, han coincidido que a bajas concentraciones de coque en la superficie del catalizador, los sitios metálicos pierden rápidamente su actividad, hacia las reacciones de deshidrogenación e hidrodésintegración, en tanto que las reacciones controladas por la función ácida, como la isomerización, disminuye linealmente con el incremento en la concentración de coque. Por otro lado, durante la regeneración del catalizador, se observa un comportamiento opuesto: la función metálica se restablece rápidamente, en tanto que la función ácida, se recupera relativamente más lenta [16, 17].

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.

2.2 DESACTIVACIÓN POR SINTERIZACIÓN

La sinterización es un proceso físico asociado con la pérdida de área superficial activa del catalizador debido a las altas temperaturas a que es sometido. En los catalizadores bifuncionales, dependiendo de los tipos de sitios activos afectados, se distinguen dos tipos de desactivación. En los sitios metálicos, la pérdida de actividad por este fenómeno, se debe principalmente a la aglomeración de las partículas de metal. El proceso inverso, en el que se lleva a cabo la disminución del tamaño de partícula, se conoce comúnmente como redispersión. En el caso del soporte (Al_2O_3), las altas temperaturas causan la pérdida de área superficial específica asociada a cambios en la estructura porosa, que se traduce en una disminución de la cantidad de sitios ácidos y su consecuente pérdida de actividad [1].

En general en la literatura se proponen dos tipos de mecanismo para describir la sinterización de metales soportados: el mecanismo de la migración de partículas [1, 18] y el mecanismo de la migración atómica (figura 2.2.1) [1, 19]. El mecanismo de la migración de partículas, describe al proceso de la sinterización como el resultado del movimiento al azar de partículas de metal sobre la superficie del soporte acompañado de colisiones y uniones de las partículas en migración. El mecanismo de migración atómica, consiste en la separación de átomos de metal de partículas estáticas de metal, estos átomos migran y pueden colisionar con otras partículas estáticas o con otros átomos de metal en migración. En ambos mecanismos se sugiere que la sinterización del metal está en función del tiempo.

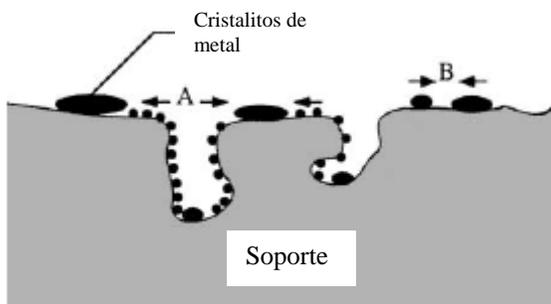


Figura 2.2.1. Dos modelos conceptuales para el crecimiento de cristalitas debido a la sinterización: A) Migración atómica, B) Migración de partículas. (De referencia 1).

El proceso de reformación catalítica, generalmente se lleva a cabo en una atmósfera de hidrógeno y a temperaturas en el intervalo de 723 a 803 K (450 a 530 °C), a estas condiciones, la posibilidad de sinterización del metal o del soporte, es mínima. Por el contrario, durante la regeneración, la operación de quemado de coque, se conduce en una atmósfera oxidante, la reacción es altamente exotérmica y adicionalmente se produce agua. En estas condiciones, la alúmina puede sinterizar (cambiar de fase) a causa de las elevadas temperaturas que se presentan al interior de las partículas de catalizador. La fase metálica, también puede sinterizar a causa de las altas temperaturas y de una mayor tendencia a la sinterización en atmósfera de oxígeno que en una de hidrógeno.

Bournonville y Martino [20], estudiaron la influencia que tiene la naturaleza de la atmósfera y temperatura de tratamiento en la sinterización del platino. En atmósfera de aire, el área superficial de platino disminuye en función de la temperatura y el tiempo (figura 2.2.2). De la misma manera lo hizo el contenido de cloro. En análisis posteriores se

confirmó que si el contenido de cloro se mantenía alrededor de 1 % en peso, la sinterización no ocurría (figura 2.2.3). Este resultado, pudo ser consecuencia de la inhibición entre la sinterización y la redispersión.

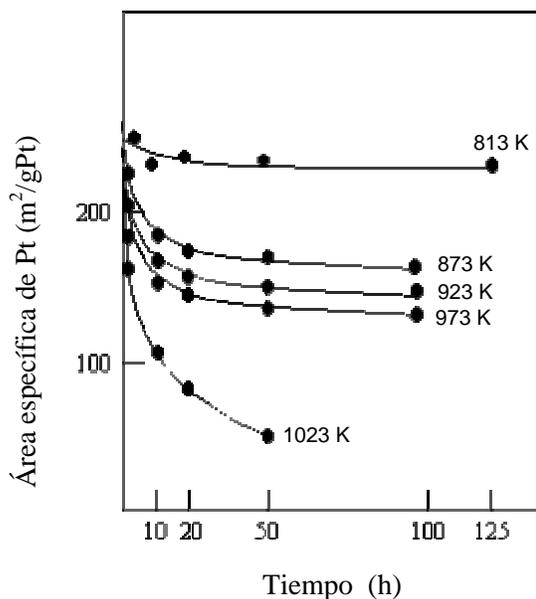


Figura 2.2.2 Catalizador 0.6% Pt/Al₂O₃ tratado en atmósfera de aire. (De referencia 20).

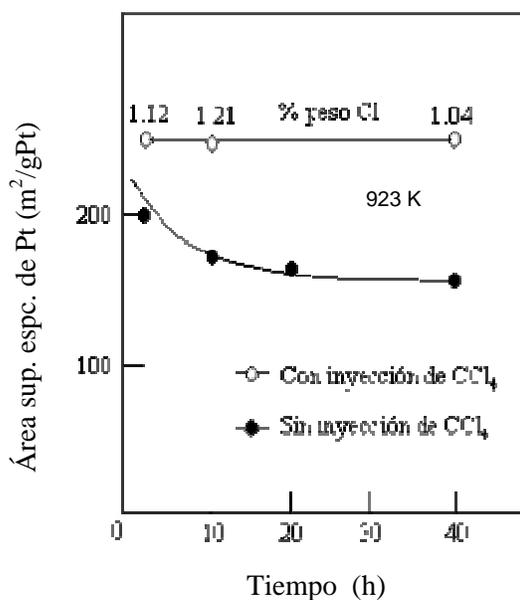


Figura 2.2.3 Tratamiento del catalizador 0.6% Pt/Al₂O₃ en aire a 923 K (650 °C). Con y sin reposición de cloro. (De referencia 20).

En la figura 2.2.4 se muestra los resultados obtenidos al tratar el mismo catalizador pero en atmósfera de hidrógeno y a 823 K (550 °C). En ella se puede observar que sin importar si se adiciona o no cloro, el mecanismo de sinterización ocurre, aunque lo hace en menor medida en el caso en que el cloro perdido se repone. Como conclusión, los autores explicaron que las diferencias observadas son el resultado del uso de diferentes atmósferas. En cada caso, existen diferentes compuestos de platino sobre la alúmina y su capacidad de migrar no es la misma. En el caso de la atmósfera oxidante y en presencia de cierta cantidad de cloro, se forman especies de aluminatos de cloro-platino fijados a la superficie de la alúmina. Por otra parte, en una atmósfera de hidrógeno, el platino se encuentra presente como átomos o pequeños cristalitas; dependiendo de la dispersión. Por lo tanto, el rol del cloro es sumamente importante: En atmósferas oxidantes, actúa como agente redispersor y en atmósferas reductoras, actúa como agente estabilizador.

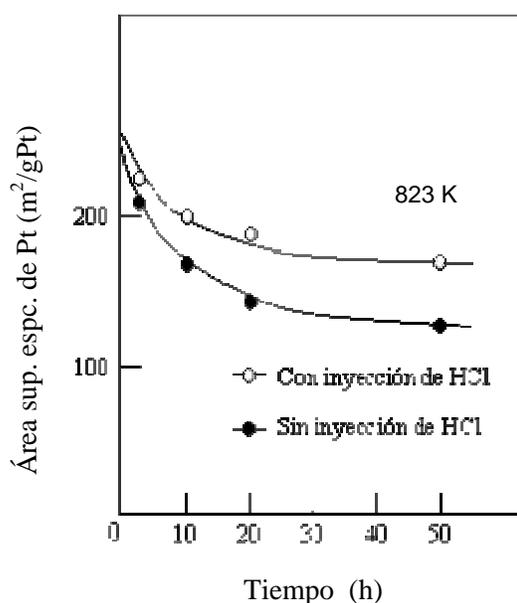


Figura 2.2.4 Tratamiento del catalizador 0.6% Pt/Al₂O₃ en hidrógeno a 823 K. Con y sin reposición de cloro. (De referencia 20).

2.3 ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR

2.3.1 Envenenamiento por impurezas

El envenenamiento del catalizador, es uno de los problemas más severos relacionado con los catalizadores comerciales. Los principales venenos del catalizador, son las impurezas presentes en la corriente de alimentación o compuestos producidos en alguna de las reacciones que ocurren durante el proceso. Se sabe que en ambos casos, el veneno se adsorbe en los sitios activos del catalizador, causando un decremento en la actividad del catalizador ya sea temporal o permanente. En muchos casos, el envenenamiento del catalizador, es producto de la operación inadecuada de las secciones de pretratamiento de la nafta. La presencia de pequeñas concentraciones de contaminantes en la corriente de entrada, puede reducir a pocos meses o semanas el tiempo de vida de un catalizador. Muchas de las veces, la adsorción del veneno en la superficie del catalizador es esencialmente irreversible, lo que hace imposible o impráctica la regeneración del catalizador.

Dentro de los metales comúnmente presentes como impurezas en la carga, y que se reconocen como venenos para el catalizador de reformación, se encuentran el arsénico, sodio, cobre mercurio y plomo. Se ha encontrado que por alta afinidad, estos pueden formar compuestos de enlaces químicos estables con el platino, teniendo como resultado un efecto de envenenamiento irreversible. La tabla 2.3.1.1, muestra la toxicidad inicial de algunos compuestos para la hidrogenación de benceno sobre Pt/Al₂O₃. Como se muestra, la adsorción del veneno, desactiva la superficie donde se adsorbe y su toxicidad depende del número de átomos de metal que bloquea geométricamente [21], por ejemplo, la adsorción de un solo ion Hg²⁺ puede bloquear inicialmente hasta 15 átomos de platino.

Tabla 2.3.1.1 Toxicidad inicial sobre catalizador Pt/Al₂O₃ de varios compuestos. (De referencia 21).

Veneno	Toxicidad t ^a	Actividad relativa a saturación de veneno
(CH ₃) ₂ SO ₄	0	-----
SO ₂	1.0	0
(CH ₃) ₂ SO ₂	0.02	0.55
(CH ₃) ₂ SO	3.0	0
Tiofeno	5.0	0
Dibenzotiofeno	4.5	0
NH ₃	0.10	0.67
C ₆ H ₅ NO ₂	0.24	0.10
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	0.11	0.043
As(C ₆ H ₅) ₃	1.9	0
Na ⁺	0	-----
Fe ²⁺	1.1	0
Ni ²⁺	1.0	0
Cu ²⁺	2.0	0
Hg ²⁺	15	0
Pb ²⁺	5.2	0

^a Toxicidad definida como número de átomos de Pt envenenado por átomo de veneno.

2.3.2 Envenenamiento por compuestos de azufre

En el caso del catalizador de reformación, las altas concentraciones de compuestos de azufre en la corriente de alimentación, tienen un efecto adverso en las propiedades catalíticas del catalizador. Típicamente, el envenenamiento del catalizador resulta de la fuerte adsorción química de los compuestos de azufre en la superficie del catalizador. Sin embargo, se conoce muy bien que en la práctica industrial, se realiza una cuidadosa presulfhidración del catalizador antes de que éste entre en contacto por primera vez con la nafta, para incrementar el número de octano o favorecer la producción de aromáticos. Se

cree, que la localización de los átomos de azufre adsorbido, determina el número efectivo de sitios activos para la reacción superficial [22]. La estructura de la capa de azufre adsorbido sobre platino, se ha estudiado extensamente. Biswas y colaboradores [23], establecieron tres niveles de envenenamiento asociado a la proporción de área metálica cubierta por azufre (θ):

1. Cuando $\theta < 0.2$, La adsorción química de azufre, modifica las propiedades de la superficie de platino debilitando su interacción con otros adsorbatos.
2. A valores de $\theta = 0.25$, las moléculas de adsorbatos pueden interactuar con la superficie, pero son impedidos estéricamente por la estructura del azufre, al participar en reacciones tipo Langmuir-Hinshelwood.
3. Cuando la superficie se ha cubierto con un átomo de azufre por dos de platino ($\theta = 0.5$), ésta es químicamente inerte.

En la tabla 2.3.2.1, se muestra que el azufre puede modificar tanto la constante cinética de reacción como la relación entre las constantes de adsorción al equilibrio de hidrógeno y ciclopentano, demostrando, que el azufre afecta más a la adsorción de hidrocarburos que la de hidrógeno.

Particularmente, en el caso de la reformación de nafta, en donde tienen lugar más de una reacción, la adsorción preferencial del azufre, puede suprimir la actividad del catalizador hacia unas reacciones más que hacia otras, induciendo un cambio en su selectividad. Esto ha inducido el uso de un concepto denominado “envenenamiento selectivo” para referirse a resultados como la supresión de las reacciones de hidrogenólisis mediante la incorporación de azufre al catalizador [24].

Tabla 2.3.2.1 Influencia de la adición de azufre en la constante cinética de reacción y la relación de las constantes de adsorción en el equilibrio de hidrocarburo e hidrógeno (H) durante la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (C). (De referencia 25).

Catalizador	Constante cinética de reacción	$(b_C/b_H)^{m/2}$
Pt/Al ₂ O ₃	1100	5.5 ± 0.3
Pt (S)/Al ₂ O ₃	130	1.5 ± 0.3

2.3.3 Envenenamiento por compuestos de nitrógeno

Los compuestos de nitrógeno, generalmente están presentes en forma de compuestos orgánicos, los cuales, a las condiciones de reformación se descomponen para producir amoníaco. Éstos, inhiben principalmente la función ácida del catalizador, pero después de cierta cantidad, también pueden alterar las propiedades metálicas del platino. En presencia de agua, también puede lixiviar al cloro mediante la formación de cloruro de amonio [26]. Hettinger y colaboradores [27], encontraron que los compuestos de nitrógeno tienen poco efecto sobre las reacciones de deshidrogenación. Por otro lado, las de hidrodeshidrogenación, isomerización y deshidrociclización se afectan fuertemente, lo cual indica que los sitios mayormente afectados son los ácidos. Sin embargo, los autores también encontraron que el envenenamiento por amoníaco era temporal.

2.3.4 Envenenamiento por metales

La desactivación de catalizadores de reformación por metales, ha recibido poca atención y sólo se pueden encontrar algunas investigaciones reportadas. Se sabe que los venenos metálicos raramente pueden eliminarse mediante la regeneración del catalizador, por lo que es necesario extremar precauciones para evitar el contacto de éstos con el catalizador. Barbier y Maruel [28] confirmaron que para que un metal pueda envenenar al platino, necesita poseer electrones en la capa *d*. También se sabe que en todos los casos de envenenamiento por metales, estos forman una combinación muy estable con el platino [1]. Como consecuencia, las reacciones que más se afectan, son las de deshidrogenación. En la figura 2.3.4.1 se muestra el resultado de un estudio hecho sobre el efecto que tiene la depositación de mercurio sobre el catalizador Pt/Al₂O₃. De una manera similar, Franck y Martino [26] demostraron que sólo pequeñas cantidades de hierro y cobre, aceleraban la desactivación hacia las reacciones de deshidrociclización.

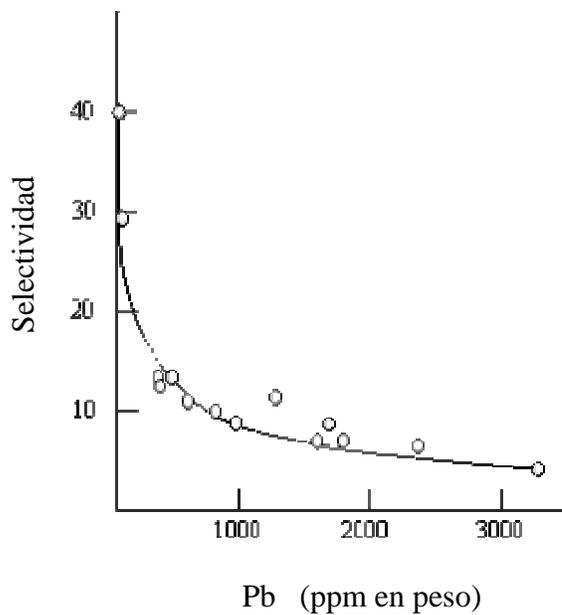


Figura 2.3.4.1 Envenenamiento por plomo. Disminución de la actividad hacia la reacción de deshidrogenación de ciclohexano. (De referencia 26).

BIBLIOGRAFÍA

1. C. H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A: General*, 212 (2001) 17-60.
2. J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A: General*, 212 (2001) 3-16.
3. C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Giménez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 637-642.
4. D. L. Trimm, Catalyst desing for reduced coking, *Appl. Catal.* 5, 263 (1983).
5. H. Lieske, A. Sárkány, and J. Volter, Hydrocarbon adsorption and coke formation on Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal.*, 30, 69 (1987).
6. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bournonville, and J. P. Franck, *Appl. Catal.* 13, 245 (1985).
7. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bournonville, and J. P. Franck, *Appl. Catal.* 16, 169 (1985).
8. J. Barbier, *Appl. Catal.* 23, 225 (1986).
9. N. Martín, M. Viniegra, R. Zarate, G. Espinosa, N. Batina, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 719-725.
10. C. L. Li, O. Novaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J. L. Boldu, J. A. Wang, T. Lopez, R. Gomez, N. Batina, *Catal. Lett.* 65 (2000) 209.
11. S. K. Sahoo, P. V. C. Rao, D. Rajeshwer, K. R. Krishnamurthy, I. D. Singh, *Appl. Catal. A.* 244 (2003) 311
12. J. Volter, and U. Kurschner, Deactivation of supported Pt and Pt-Sn catalysts in the conversion of methylcyclopentane, *App. Catal.* 8, (1983),167-176.
13. 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.
14. D. M. Selman and A. Voorhies, *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 15, 2 (1976).
15. M. J Sterva and V. Haensel, *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 15, 3 (1976).
16. J. N. Beltramini, R. Datta, *React. Kinet. Catal. Lett.* 44 (2) (1991).
17. S. M. Stagg, C. A. Querini, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *J. Catal.* 168 (1997) 75.
18. Z. Wagner, *Electrochemistry*, 65, 581 (1961).

19. E. Ruckenstein and B. Pulvermacher, *AIChE J.* 19, 356 (1973).
20. J. P. Bournonville and G. Martino, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.) Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 159.
21. Barbier, in *Deactivation and Poisoning of Catalysts* (J. Oudar and H. Wise, eds.). Marcel Dekker, New York, 1985, p. 121.
22. J. Oudar, *Mater. Sci. Eng.* 42, 101 (1980).
23. J Biswas, G. M. Bickle, P. G. Gray, D. D. Do, and J. Barbier, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 30, 161 (1988).
24. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. Beournonville, and J. Franck, *Appl. Catal.* 13, 245 (1985).
25. C. R. Apesteguia, and J. Barbier, *Bull. Soc. Chim (France)*, 5-6, I-165 (1982).
26. J. P. Franck and J. Martino, in *Progress in Catalyst Deactivation* (j. L. Figueiredo, ed.) Martinus Nijhoff, The Hague, 1982, p. 355.
27. W. P. Hettinger, C. D. Keith, J. L. gring, and J. W. Teter, *Ind. Eng. Chem.* 47(4), 719 (1955).
28. J. Barbier and R. Maurel, *Chim. Phys.* 4, 75 (1978).

CAPÍTULO 3

REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR DE REFORMACIÓN

INTRODUCCIÓN

Durante la operación normal de la planta de reformación catalítica de naftas (RCN), el catalizador sufre una pérdida gradual de su actividad y cambios en su selectividad como resultado de la formación de coque en su superficie, principalmente. La consecuencia directa de la desactivación del catalizador es la disminución del rendimiento (por ejemplo, expresado como la relación entre los BPD de aromáticos producidos y los BPD de nafta alimentada) o de la calidad del reformado que se obtiene. A nivel planta, una manera común de contrarrestar la pérdida de actividad del catalizador es incrementar la temperatura de operación, sin embargo, esta medida se encuentra supeditada, por una parte, a la termodinámica de las reacciones que ocurren en el proceso (por ejemplo, la desintegración térmica) y por otra, a la resistencia térmica de los materiales involucrados. Por lo tanto, cuando dichos límites se alcanzan, es inevitable la regeneración del catalizador, cuyo objetivo es reestablecer las condiciones existentes en éste antes de la formación de coque en su superficie.

Para regenerar el catalizador de reformación, se llevan a cabo las siguientes etapas [1]:

1. Remoción de hidrocarburos e hidrógeno del reactor o lote de catalizador.
2. Quemado de coque a condiciones controladas (temperaturas mayores a 673 K (400 °C)) usando una mezcla de nitrógeno y aire
3. Etapa de oxiclорación, para llevar a cabo la oxidación y redispersión de los metales y la adición de cloro.

4. Secado y purga del catalizador usando una corriente caliente de nitrógeno.
5. Reducción de los metales (depende del catalizador).

En el capítulo pasado se abordó el tema de la desactivación del catalizador de reformación y en el capítulo 1 se habló de las propiedades requeridas en un catalizador para mostrar buena actividad y selectividad hacia las reacciones de interés en el proceso de reformación. El presente capítulo, tiene como finalidad describir las etapas típicas en que consiste el proceso de regeneración del catalizador, referidas al proceso CCR. Por otro lado, dado el enfoque del estudio realizado en el presente trabajo, la etapa del proceso de quemado de coque se revisará con más detalle.

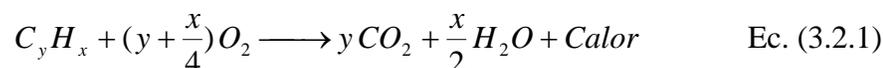
3.1 REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS E HIDRÓGENO DEL LOTE DE CATALIZADOR

La purga o eliminación de hidrocarburos residuales e hidrógeno, es una etapa necesaria previa al quemado de coque. Por una parte, la eliminación de hidrocarburos evitará que estos se oxiden durante la etapa de quemado, contribuyendo al incremento en la temperatura y al consumo de oxígeno; lo que tendría como consecuencia, un quemado de coque no homogéneo. Por otra parte, la eliminación de hidrógeno obedece a una cuestión de seguridad: se deben evitar que existan mezclas hidrógeno oxígeno dentro de los niveles explosivos (4.5 – 95.5 % mol de H_2 en O_2). En el proceso CCR, el catalizador gastado que sale del fondo del último reactor, fluye por gravedad a través de un colector hacia una tolva de retención, en donde se le hace pasar una corriente de nitrógeno para remover los hidrocarburos y gases arrastrados. Posteriormente, por medio de diferenciales de presión controlados, el catalizador se transfiere en forma intermitente hacia la tolva de venteo situada en la parte superior de la torre de regeneración [2], el nitrógeno y los finos se remueven en esta tolva, el nitrógeno se recircula y los finos se mandan a un colector de polvos de catalizador (figura 3.2.4). A partir de este punto, el catalizador está listo para fluir por gravedad hacia la zona de quemado de coque.

3.2 QUEMADO DE COQUE

El quemado de coque, consiste en llevar a cabo la reacción de combustión de los diferentes compuestos de carbón depositados en la superficie del catalizador durante la operación normal de la planta. Es conocido, que las condiciones en que se lleva a cabo el quemado de coque, depende en gran medida de la reactividad de éste. Por lo tanto, cuando se establecen dichas condiciones, es necesario considerar algunas variables como son: la naturaleza de los depósitos de coque, su mecanismo de formación y su respuesta hacia la gasificación [3]. La caracterización del coque formado en el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ ha mostrado que éste se conforma principalmente por compuestos poliaromáticos [4, 5, 6] y sólo una pequeña parte de grupos alifáticos [7]. Por lo que, los mecanismos de formación de coque en que se propone una serie de polimerizaciones sucesivas son los más aceptados [8, 9]. Esta información es muy importante, sin embargo, no es suficiente para establecer condiciones de quemado de coque; se necesita conocer justamente el comportamiento del coque durante su quemado. Baker et al. [10], mostró que la presencia de platino en el catalizador de reformación, contribuye significativamente al quemado de coque por su gran capacidad para catalizar la oxidación de éste. De acuerdo con este resultado, en otros estudios se encontró que la temperatura requerida para quemar el coque era menor cuando incrementaba la cantidad de platino presente en el catalizador. Aún más, durante el quemado, la primera porción de coque que reaccionaba, provenía de la superficie del platino y era más rico en hidrógeno. La otra porción quemada, proviene del soporte y la dificultad para oxidarlo incrementa cuando se encuentra más distante del platino; a la vez que es más pobre en hidrógeno [11]. El incremento en la rapidez de quemado de coque, cuando se encuentra presente el Pt, se puede explicar si consideramos que el oxígeno adsorbido en el Pt, una vez en estado activado, migra hacia el soporte, en donde reacciona con los depósitos de coque allí presentes [12]. Éste mecanismo, también permite eliminar el coque a menor temperatura en comparación con el seguido cuando no hay adsorción de O₂. En la figura 3.2.1, se muestran los resultados obtenidos al realizar pruebas de oxidación a temperatura programada (TPO, por sus siglas en inglés) a muestras de Pt/Al₂O₃ y Al₂O₃, las cuales fueron carbonizadas usando nafta comercial, en ella se puede observar que en presencia de Pt, la oxidación inicia a menor temperatura y también le corresponde una menor temperatura al pico respectivo; que indica la señal máxima a lo largo del

termograma. A pesar de que la cantidad de coque es la misma para ambas muestras, en el caso de la muestra Pt/Al₂O₃, el área total bajo el termograma es mayor a la de la alúmina sola, demostrando que la oxidación de carbón en presencia de platino produce CO₂ principalmente, en tanto que en su ausencia, produce una mezcla de CO +CO₂ por lo que libera una menor cantidad de calor [12]. Por esta razón, el quemado de coque en catalizadores de reformación, puede describirse mediante la siguiente ecuación:



Esta reacción es totalmente deseable para limpiar el catalizador, sin embargo, es altamente exotérmica, por lo que se debe llevar a cabo bajo fuertes medidas de control, principalmente, de la temperatura de reacción para evitar dañar al catalizador. En planta, una forma de controlar esta variable es efectuar el quemado usando una mezcla de gas de aire y nitrógeno, en la que la concentración del oxígeno se encuentra entre 0.8 y 1.3 % mol/mol [1].

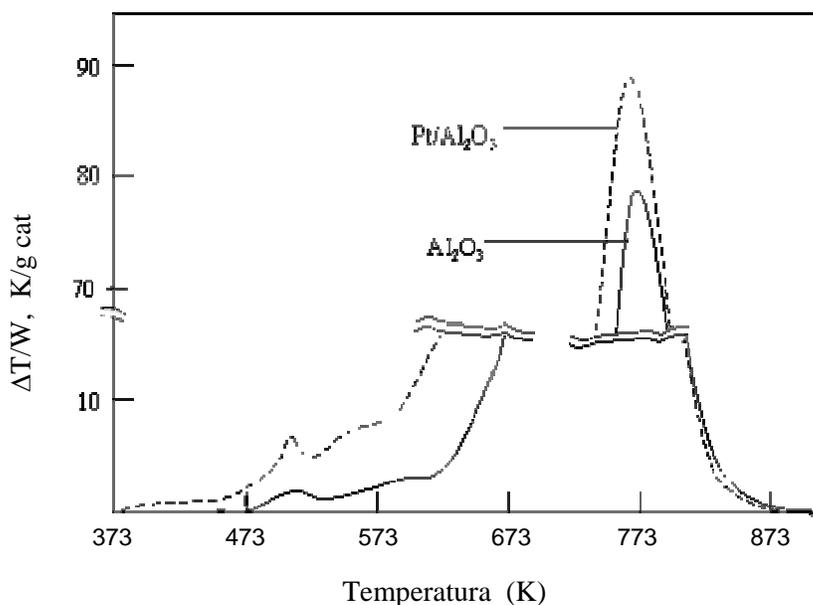


Figura 3.2.1 TPO a muestras de Pt/Al₂O₃ y de Al₂O₃ carbonizadas con nafta durante 6 h. (De referencia 12).

A partir de pruebas de TPO, N. Martín y colaboradores [4], encontraron que el coque depositado en catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃, carbonizados a nivel industrial, se encontraba depositado mayoritariamente en la alúmina (pico localizado a 793 K (520 °C)

aproximadamente en los termogramas mostrados en la figura 3.2.2. Por otro lado, cuando el catalizador era sintetizado y carbonizado en el laboratorio durante la reacción de metilciclopentano, el termograma de TPO mostró la presencia de dos picos, el primero alrededor de 713 K (440 °C) y el segundo a 796 K (523 °C), atribuyendo el primero a la presencia de coque en la interfase metal-soporte y el segundo al depositado en el soporte y alejado de la superficie metálica.

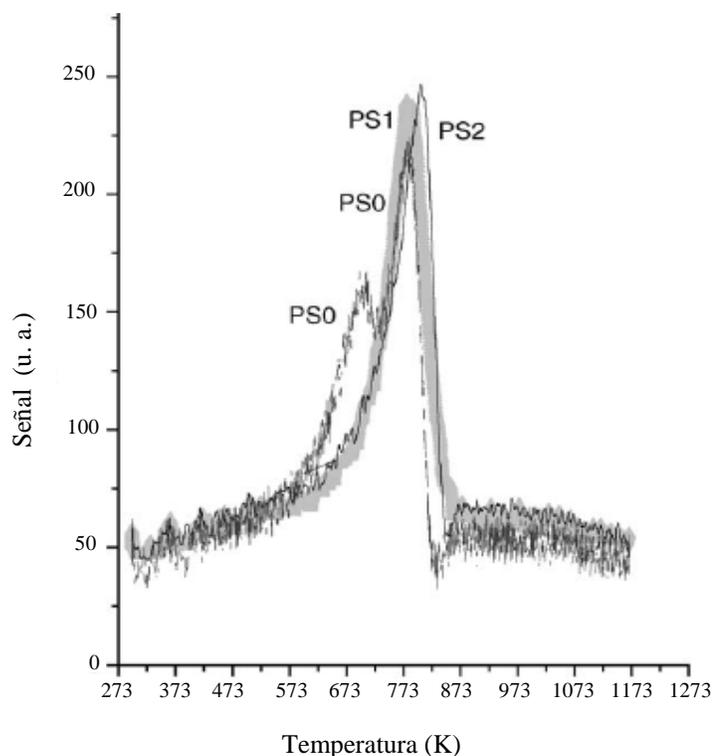


Figura 3.2.2. Termograma de catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃ desactivados: (PS0) a condiciones de laboratorio; (PS1) a condiciones industriales (Proceso CCR), 1 ciclo de tiempo de operación; (PS2) a condiciones industriales (Proceso CCR), 106 ciclos de tiempo de operación. (De referencia 4).

Estos resultados, sugieren que para garantizar el quemado total de coque presente en el catalizador, es necesario que durante esta operación, se alcancen temperaturas cercanas a 873 (600 °C), sin embargo, esto no es posible, pues a estas condiciones, se induciría una excesiva sinterización del platino y del soporte [8]. Por esta razón, las técnicas empleadas a nivel industrial han buscado optimizar esta operación; por un lado, se desea quemar todo el coque formado en la superficie del catalizador y por el otro se desea no dañar las fases del catalizador por las temperaturas elevadas.

En el proceso CCR, la etapa de quemado de coque tiene lugar en la primera sección de la torre de regeneración, la cual está diseñada exclusivamente para esta operación (figura 3.2.4). Normalmente, el catalizador gastado proveniente de la zona de reacción, tiene una concentración de coque de 6 % en peso [4] o menos, para permitir una operación más estable y más económica de torre de regeneración [1]. Para iniciar el quemado de coque, el catalizador se introduce por la parte superior de la torre, como lo indica la figura 3.2.4. Simultáneamente, una corriente de gas precalentada a 750 K (477 °C), que consiste en una mezcla de nitrógeno y aire (concentración de O₂ entre 0.8 y 1.3 % molar), se hace fluir radialmente a través del catalizador, mientras este fluye hacia la zona de oxiclорación. Los gases de salida son recolectados en el centro de la torre y llevados fuera de esta, donde son enfriados. Normalmente, durante la combustión la concentración de oxígeno disminuye aproximadamente hasta un 0.5 %, por lo que una parte de la corriente de salida se recircula para ajustarle la concentración de oxígeno y flujo total, precalentar e introducir nuevamente a la zona de quemado [2]. Aún cuando ésta etapa de regeneración del catalizador, se efectúa con sumo cuidado, la sinterización de las fases es inevitable. Se sabe de la experiencia industrial, que la alúmina va perdiendo área superficial progresivamente y de manera irreversible a lo largo de los ciclos de operación figura 3.2.3. Este comportamiento, es el resultado de la existencia local de temperaturas elevadas durante el quemado de coque [1].

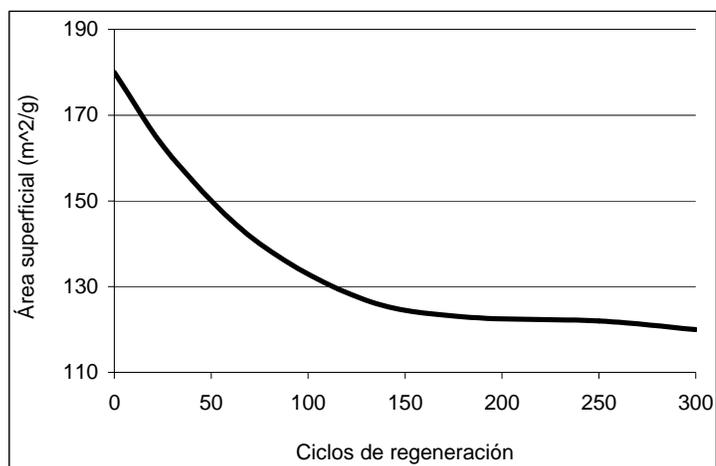


Figura 3.2.3 Estabilidad del área superficial del catalizador de reformación comercial. (De referencia 1).

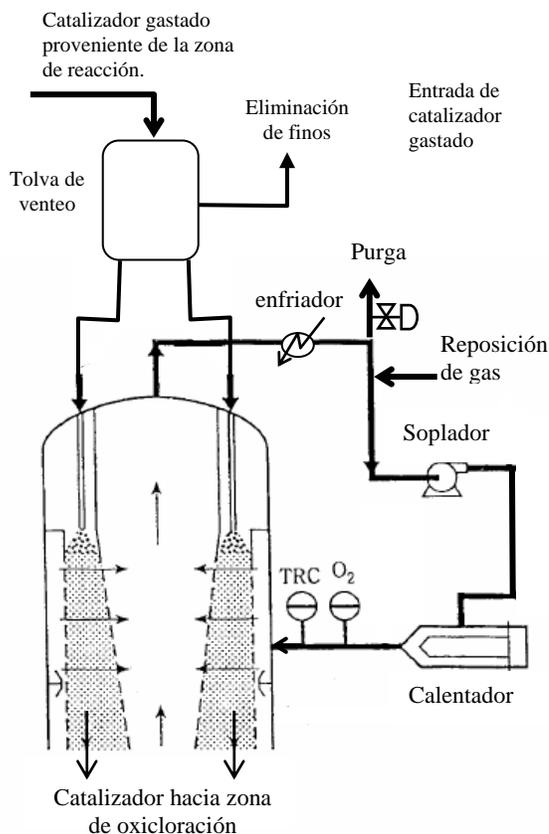


Figura 3.2.4 Sección de quemado de coque en torre de regeneración. Proceso CCR. (De referencia 1 y 2).

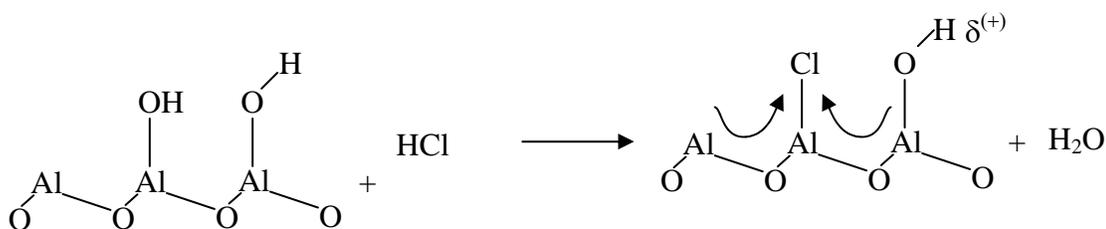
3.3 OXICLORACIÓN DEL CATALIZADOR

La sinterización del catalizador, es un fenómeno que ocurre durante la etapa de quemado de coque, aún en condiciones controladas, como resultado de la existencia de altas temperaturas, la producción de agua y de la remoción de pequeñas cantidades de cloro. Para recuperar la actividad perdida por catalizador, los cristalitas de platino sinterizados se pueden regresar a cristalitas altamente dispersados. Sin embargo, la pérdida de área superficial del soporte, es irreversible, pero puede seguirse utilizándose en tanto dicha propiedad no disminuya a tal grado, que limite la redispersión del platino y la retención adecuada de cloro [1]. La redispersión del platino en catalizadores libres de coque, tiene lugar en la zona de oxiclорación. Aquí, el catalizador se pone en contacto con

una atmósfera oxidante rica en un compuesto orgánico de cloro, por ejemplo dicloroetano. Este compuesto, se descompone de acuerdo a las siguientes reacciones [13]:



La cloración de la alúmina, ocurre a partir del HCl formado de acuerdo al siguiente esquema:



Para la redispersión del platino, los iones cloruro reaccionan con los átomos de platino oxidado para formar especies móviles $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$, las cuales redistribuyen al platino sobre la superficie del soporte [1]. En un estudio sobre la redispersión de platino en catalizadores Pt/ Al_2O_3 , en atmósferas de HCl/ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2$, Le Normand y colaboradores [14], encontraron que a partir de la reacción de las especies cloruro con la superficie de partículas de platino oxidado, se formaban especies $[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$, las cuales eran las responsables de la redispersión del platino. Sin embargo, el efecto del cloro durante la regeneración del catalizador, para mejorar la dispersión del platino, es menos significativo para el catalizador Pt-Sn/ Al_2O_3 que para el Pt/ Al_2O_3 [15], pero sí tiene el efecto adicional de favorecer la formación de aleaciones Pt⁰-Sn⁰ en catalizadores con contenidos de metal relativamente altos [16] o incrementar el grado de contacto entre el Pt y el Sn dispersado sobre Sn-O_x-Alúmina modificada [17] a bajos contenidos de metal [15]. La aleación formada entre el Pt y el Sn, reduce la actividad catalítica del catalizador, pero induce una mayor estabilidad en cuanto a selectividad y actividad se refiere [16]. Estos resultados citados, dan una idea de la importancia que tiene conducir adecuadamente la etapa de oxiclорación.

En el proceso CCR, la sección de oxiclорación está situada por debajo de la zona de quemado. El catalizador desciende en forma semicontínua a lo largo de las mallas cilíndricas. Para iniciar la oxiclорación, a una corriente de gas compuesta de oxígeno

(~20% mol) y nitrógeno, se adiciona un compuesto orgánico de cloro (p. e. dicloroetano), se calienta a 583 K (510 °C) y se introduce a la torre de regeneración en la zona de oxícloración (figura 3.3.1). La corriente de gas atraviesa radialmente al catalizador y es aquí donde se llevan a cabo las reacciones descritas previamente. Los productos gaseosos de las reacciones ascienden hacia la parte superior de la torre por un conducto, diferente al de los productos de la combustión de coque, para finalmente ser extraídos de la torre [2]. Dependiendo del catalizador y de la unidad, la concentración de cloro en la corriente de entrada a la zona de oxícloración, varía entre 0.8 y 1.3 % [1].

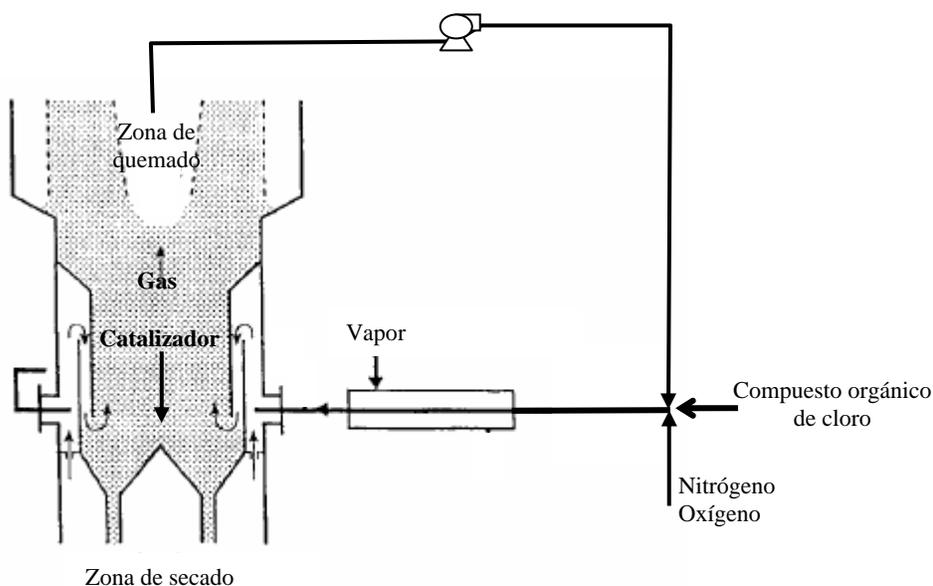


Figura 3.3.1 Sección de oxícloración en torre de regeneración. Proceso CCR. (De referencia 2).

Por lo tanto los iones cloruro, no sólo se requieren para redispersar el platino, sino también para ajustar el nivel de cloro o acidez del catalizador necesario para las reacciones de reformación. La función ácida del catalizador debe estar balanceada con la actividad metálica para tener la adecuada actividad hacia las reacciones de reformación de interés. Una excesiva cantidad de cloruro en el catalizador incrementaría considerablemente las reacciones de desintegración y la formación de coque.

3.4 SECADO DEL CATALIZADOR

El secado del catalizador en el proceso CCR se realiza usando una corriente de aire seco previamente calentado a 811 K (538 °C) [18]. La corriente de aire se introduce a la torre de regeneración y fluye a través del catalizador de manera radial hacia el centro, donde se recolecta y se guía hasta la parte superior de esta misma zona, para finalmente extraerse (figura 3.4.1). El proceso de secado es de suma importancia para extraer el agua producida durante las etapas anteriores y así evitar una eventual sinterización del metal durante la etapa de reducción, que se realiza como parte final del reacondicionamiento del catalizador. La etapa siguiente a la de secado, tiene dos funciones principales: enfriamiento del catalizador y eliminación de la atmósfera de oxígeno existente, por tal razón, se realiza usando una corriente de nitrógeno. Después de la etapa de enfriamiento, el catalizador se acumula en un colector que se encuentra en la base de la torre de regeneración, a partir de aquí y con la ayuda de una corriente de hidrógeno, el catalizador se transporta hacia la zona de reducción ubicada en la parte superior de los reactores (figura 1.1.2) [2].

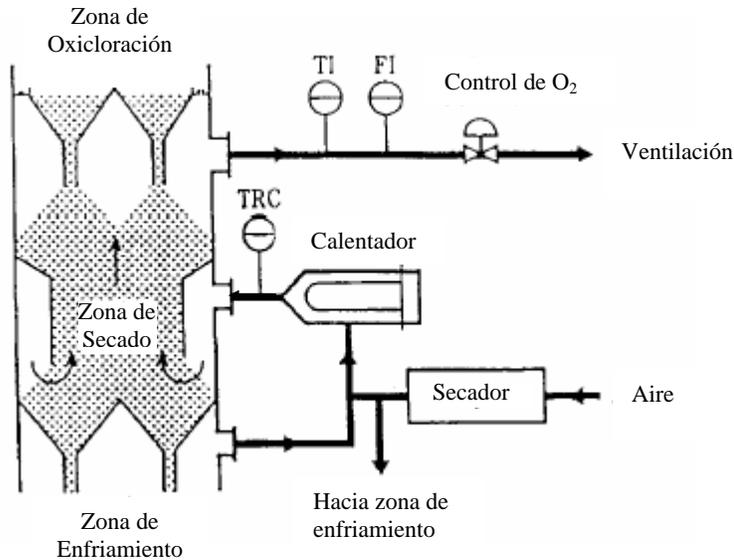


Figura 3.4.1 Sección de secado del catalizador de torre de regeneración. Proceso CCR. (De referencia 2).

3.5 REDUCCIÓN DE METALES

La etapa de reducción tiene como finalidad transformar el estado oxidado del platino, producto de las etapas previas de la regeneración, en su estado reducido o metálico (Pt^0). Como se discutió en la sección 1.3.2.3, después de la reducción del catalizador Pt-Sn/ Al_2O_3 a temperaturas mayores a 673 K (400 °C) por más de dos horas, el platino se encuentra en estado metálico, sin embargo, en el caso del estaño, se cree que sólo una pequeña parte de él se encuentra en estado metálico y el resto en estado oxidado Sn(II) [19]. Las reacciones de oxidación del platino y estaño, se pueden describir mediante las siguientes ecuaciones:



En las tres reacciones de oxidación se produce agua y además son reversibles, por lo que la presencia de agua en la zona de reducción disminuye la eficiencia del proceso y lo hace aún más a altas temperaturas. Por tal razón la sección de reducción, se divide en dos secciones: reducción a baja temperatura y reducción a alta temperatura. El catalizador en estado oxidado, se introduce por la parte superior y desciende a través de las dos secciones (figura 3.5.1). En su paso por la primera sección, una corriente de gas con alta concentración de hidrógeno precalentada a baja temperatura fluye en el mismo sentido del catalizador. Aquí se reduce una gran proporción de los metales y por lo tanto la producción de agua por reacción es alta, sin embargo la baja temperatura no permite que la dispersión del metal sea tan mermada. Al final de esta sección se extrae la corriente de gas y el agua producida. En la segunda sección, la reducción ocurre en condiciones óptimas, ya que la producción de agua es menor, la temperatura de la corriente de gas es mayor y fluye a contracorriente.

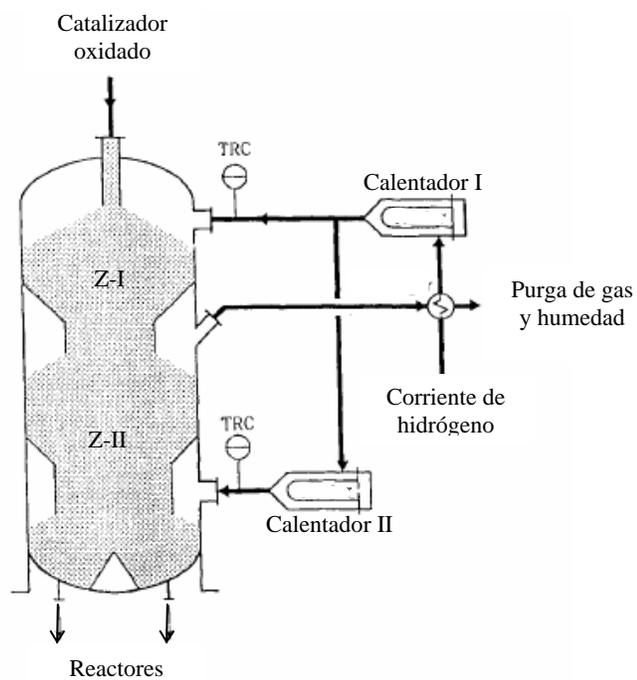


Figura 3.5.1 Sección de reducción. Parte superior de la zona de reacción. Proceso CCR. (De referencia 2).

BIBLIOGRAFÍA

1. P. K. Doolin, D. J. Zalewski, S. O. Oyekan, in *Catalytic Naphtha Reforming*, 2 ed. (G. J. Antos, A. M. Aitani, eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 2004, pp. 433-456.
2. Operating manual of Naphtha reformer Plant No. 2 With CCR, CCR Regeneration Section, Cadereyta Project. 1996.
3. J. N. Beltramini in *Catalytic Naphtha Reforming*, (G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera, eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 1995, p. 365.
4. N. Martín, M. Viniegra, R. Zarate, G. Espinosa, N. Batina, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 719-725.
5. S. K. Sahoo, P. V. C. Rao, D. Rajeshwer, K. R. Krishnamurthy, I. D. Singh, *Appl. Catal. A*. 244 (2003) 311.
6. C. L. Li, O. Novaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J. L. Boldu, J. A. Wang, T. Lopez, R. Gomez, N. Batina, *Catal. Lett.* 65 (2000) 209.
7. J. C. Alfonso, M. Schmal, R. Frety, *Fuel Process. Technol.* 41 (1) (1994).
8. C. H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A: General*, 212 (2001) 17-60.
9. J. Barbier, *Appl. Catal.* 23, 225 (1986).
10. R. T. K. Baker, J. A. France, L. Rouse, and R. J. Waite, *J. Catal.* 41, 22 (1976).
11. B. B. Zharkov, L. B. Galperin, V. L. Medzhinskii, L. F. Butochnikova, A. N. Krasilnikov, and I. D. Yakoleva, *React. Kinet. Catal. Lett.* 32(2), 457 (1986).
12. J. M. Parera, E. M. Traffano, J. C. Misso, and C. L. Pieck, in *Spillover of adsorbed Species* (G. M. Pajonk, S. J. Teichner, and J. E. Germain, eds.). Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 101.
13. M. Aparicio, *Regeneración de Catalizadores Industriales Pt-Sn/Al₂O₃ Empleados en Reformación de Naftas*, Tesis Maestría 2006, UNAM.
14. F. Le Normand, A. Borgna, T. F. Garetto, C. R. Apesteguía, B. Moraweck, *J. Phys. Chem.* 100, 9068 (1996).
15. G. J. Arteaga, J. A. Anderson, C. H. Rochester, *J. Catal.* 184, 268 (1999).
16. G. J. Arteaga, J. A. Anderson, S. M. Becker, C. H. Rochester, *J. Mol. Catal.* 145, 183-201 (1999).

17. E. Merlen, P. Beccat, J. C. Bertolini, P. Delichere, N. Zanier, B. Didillon, *J. Catal.* 159, 178 (1996).
18. A. I. Hernández, *Estudio Sobre la Adición de Cloro Para la Regeneración de Catalizador de Plantas Reformadoras CCR*, Tesis Maestría 2006, UNAM.
19. J. R. Regalbuto and G. J. Antos, in *Catalytic naphtha reforming*, (G. J. Antos and A. M. Aitani, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 2004, pp 141.

CAPÍTULO 4

SECCIÓN EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN

En la figura 4.1, se muestra de manera esquemática la estrategia seguida para alcanzar los dos objetivos principales de este trabajo. Las actividades experimentales realizadas, se pueden resumir como sigue:

1. Diseño, construcción y puesta en operación del equipo de reacción-análisis utilizado para llevar a cabo la combustión de coque y el análisis de los productos de esta, que incluye, la búsqueda de las condiciones óptimas de operación, tanto en el reactor como en el equipo de análisis, que permitieran la obtención de datos útiles para el propósito buscado, como lo es, el establecimiento de la ecuación de rapidez de combustión de coque.
2. Para la determinación de la ecuación de rapidez de coque, se llevaron a cabo experimentos de quemado de coque y análisis simultáneo de productos de la combustión, así como el respectivo tratamiento matemático de los datos obtenidos.
3. La generación de muestras de catalizador para su posterior caracterización, requirió experimentos adicionales de quemado de coque. Las condiciones experimentales a las cuales se llevaron a cabo las pruebas de quemado, se indican en el esquema de la figura 4.1. La caracterización de las muestras, se llevó a cabo mediante el siguiente tipo de técnicas:
 - a. Oxidación a temperatura programada (TPO).
 - b. Desorción de NH_3 a Temperatura Programada (TPD- NH_3).
 - c. Adsorción-desorción de N_2 a 77 K.
 - d. Absorción selectiva de CO a 308 K (35 °C).
 - e. Análisis elemental por EDS-X.

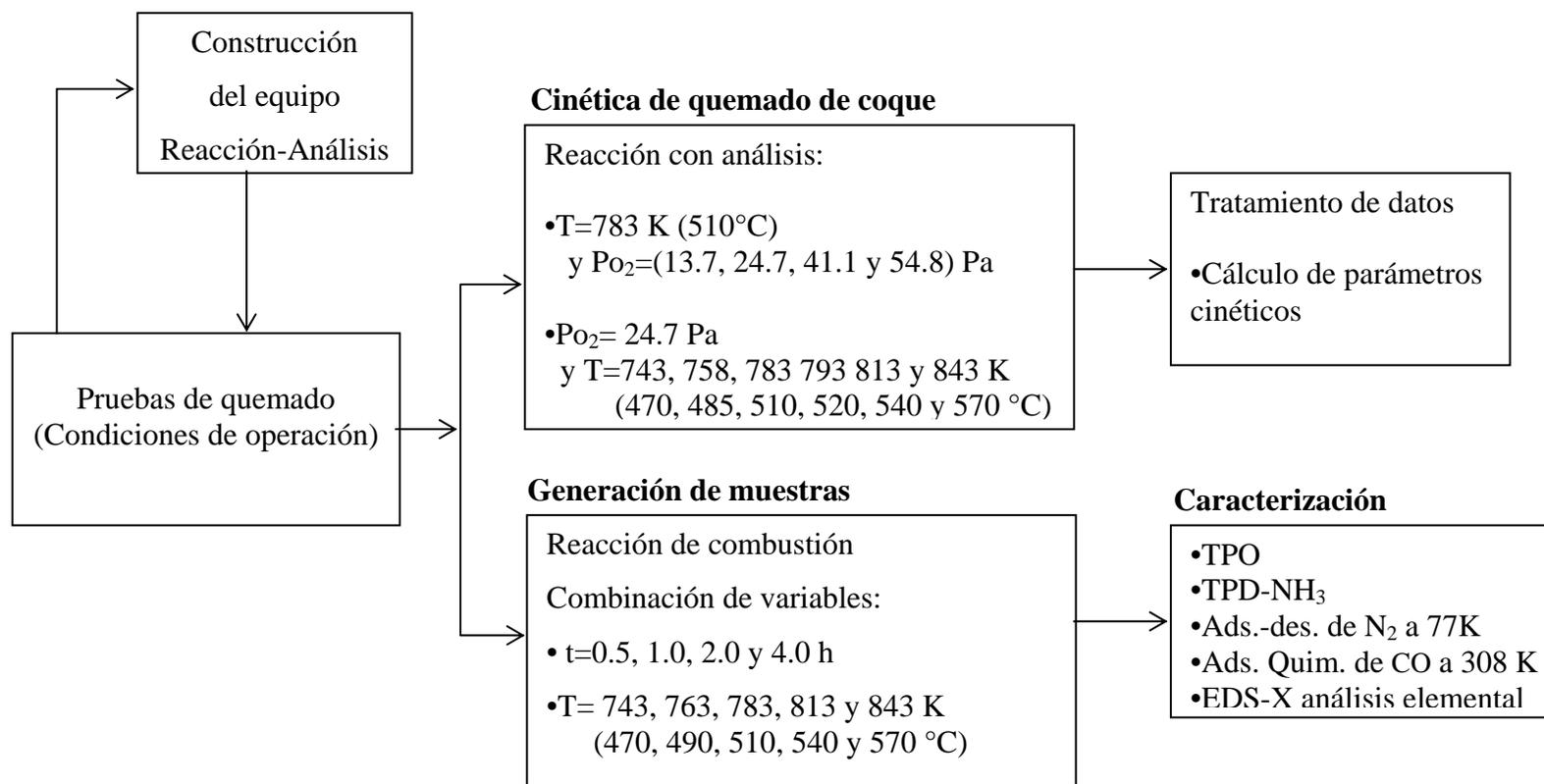


Figura 4.1 Esquema de actividades realizadas para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo experimental.

4.1 EQUIPO EXPERIMENTAL PARA EL QUEMADO DE COQUE Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS

El equipo de reacción–análisis construido se muestra en la figura 4.1.1, éste se encuentra constituido por las secciones principales siguientes: dosificación y medición de gases, reacción y análisis de productos.

4.1.1 Dosificación y medición de gases

Los cilindros de gas empleados en el desarrollo experimental de este trabajo fueron proveídos por Praxair con las siguientes especificaciones:

1. Nitrógeno, grado 4.8.
2. Mezcla O₂ (0.507 mol/mol)-N₂, grado estándar certificado.
3. Mezcla O₂ (0.907 mol/mol)-N₂, grado estándar certificado.
4. Mezcla O₂ (1.50 mol/mol)-N₂, grado estándar certificado.
5. Mezcla O₂ (2.00 mol/mol)-N₂, grado estándar certificado.
6. Mezcla NH₃ (4.0 mol/mol)-He, grado estándar certificado..
7. Hidrógeno, grado 4.5 alta pureza.
8. Helio , alta pureza.

De acuerdo con la figura 4.1.1, el sistema cuenta con tres entradas de gas (E-A, E-B y E-C), y dos líneas principales (L-A y L-B). Las entradas de gas E-A y E-B se conectan con la línea L-A y ésta a su vez, lo hace con el reactor tubular (R). La línea L-A cuenta con un medidor de flujo másico (MF) marca Alborg-GFM17.

En la entrada E-A, se encuentra conectado un cilindro de nitrógeno, el cual fue usado como proveedor de la atmósfera inerte requerida en el reactor durante el tratamiento del catalizador previo a la reacción de combustión; en el que se incluye el calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la establecida para llevar a cabo dicho tratamiento. El nitrógeno, también se usó para finalizar la reacción de quemado de coque al sustituir al gas oxidante en el reactor y finalmente, durante el enfriamiento de éste. En la entrada E-B se puede conectar cualquiera de las mezclas de O₂-N₂, según la concentración de oxígeno requerida en cada reacción. Por otra parte, en la entrada E-C se encuentra conectado el cilindro que contiene hidrógeno; éste es el gas de servicio que utiliza el cromatógrafo de

gases, por lo que dicha entrada, está conectada con la línea L-B, que a su vez se conecta con el cromatógrafo.

4.1.2 Sección de reacción

El quemado de coque depositado en el catalizador de reformación se llevó a cabo en un reactor tubular de cama fija de acero inoxidable de 10.5 mm de diámetro interno y 0.47 m de longitud. El medio de calentamiento consistió en un horno tubular con resistencias eléctricas acoplado a un control de temperatura.

4.1.3 Sección de análisis

El equipo de análisis consistió en un Cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard 5890 con detector TCD y columna marca Varian (Carboplot 007 (df=25 μm)) 25 m x 0.53 mm, capaz de separar CH_4 , He, H_2 , N_2 , CO, y CO_2 . El cromatógrafo se encuentra conectado en línea con el equipo de reacción. La inyección de muestras se realizó mediante una válvula neumática automática para el análisis de los productos de la reacción de combustión en tiempos predeterminados. Además, el sistema cuenta con una estación de trabajo para el análisis y procesamiento de los datos cromatográficos. El análisis cromatográfico de las inyecciones de muestra realizadas durante la corrida, mostraron sólo la presencia de CO_2 y no de CO. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Parera y colaboradores [1], quienes encontraron que la combustión de coque en presencia de platino producía principalmente CO_2 , en tanto que en su ausencia, producía una mezcla de CO y CO_2 .

4.1.4 Operación de equipo

Para llevar a cabo una corrida típica, se carga al reactor una muestra de 0.5 g de catalizador, se pretrata a 783 K (510 °C) en flujo de nitrógeno de $7.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ (CNTF) durante una hora. Después de este tiempo, se establece la temperatura seleccionada para efectuar la reacción. Una vez alcanzada ésta, se cambia la corriente de nitrógeno por la de mezcla $\text{O}_2\text{-N}_2$ de trabajo, a partir de este momento, inicia la reacción de combustión de coque y el análisis simultáneo de los gases que salen del reactor

Condiciones de reacción:

- Temperatura: 743-843 K
- Presión: 275 kPa
- Flujo mezcla O₂-N₂: 7.6×10^{-4} m³/mim (CNTP)
- Presión parcial de O₂: 13.7, 24.7, 41.1 y 54.8 kPa
- WHSV: 0.034 h⁻¹
- Altura de cama (L): 9.3 mm
- L/D: 0.89

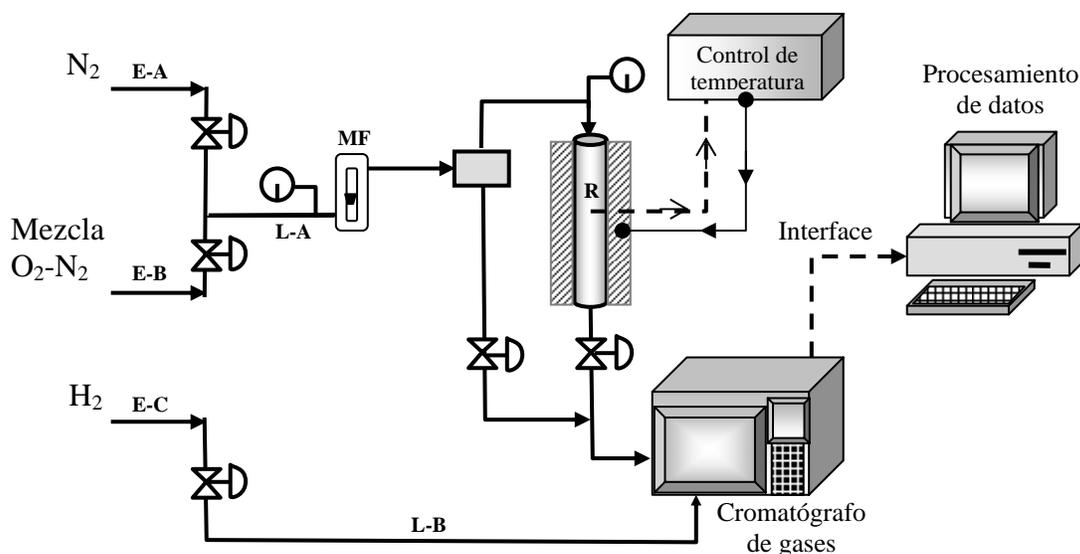


Figura 4.1.1 Esquema del equipo experimental construido para llevar a cabo el quemado de coque y el análisis de productos.

4.2 MUESTRA DE CATALIZADOR

A. Catalizador

Para la realización de este estudio, se contó con un lote de catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ de la serie R-130, gastado, con 6 % en peso de coque, proveniente de una planta industrial de reformación tipo CCR perteneciente a un complejo de refinerías de PEMEX. Cada una de las pruebas de quemado, se llevó a cabo a partir de este lote de catalizador.

4.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN

4.3.1 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Los análisis de TPO se realizaron en un equipo CHEMBET 3000 marca Quantachrome. El pretratamiento realizado a las muestras de catalizador, previo al análisis, consistió en una desgasificación a 573 K (300 °C) en flujo de helio, durante 3 horas. Después de esta etapa, el catalizador se enfrió a temperatura ambiente, la corriente de helio se cambió por la de una mezcla de O₂ (2.00 % mol/mol)-He (Marca Praxair) y se inició el calentamiento a 10 K/min hasta 1273 K. El equipo CHEMBET 3000 cuenta con detector TCD. La señal generada por éste, se envía a través de una interfase a un procesador de datos, en donde se construye el termograma correspondiente a cada análisis. Mediante un programa de computadora, se determina el área debajo de cada termograma generado, la cual se puede asociar a la concentración (% en peso) de coque en la muestra analizada.

4.3.2 Desorción a Temperatura Programada de NH₃ (TPD-NH₃)

El análisis de la distribución de fuerza ácida en las muestras de catalizador, se llevó a cabo mediante pruebas de TPD-NH₃. Estas pruebas, también se llevaron a cabo en el equipo CHEMBET 3000 marca Quantachrome. El pretratamiento realizado a las muestras de catalizador, previo al análisis, consistió en una desgasificación a 573 K (300 °C) en flujo de helio, durante 3 horas. Después de esta etapa, el catalizador se enfrió a 303 K (30 °C) y se sustituyó la corriente de helio por la de una mezcla de NH₃ (4 % mol)-He (Marca Praxair), la cual se mantuvo durante 30 minutos. Transcurrido este periodo, se cambió nuevamente a la corriente de He y se inició el calentamiento a 20 K/min hasta 1073 K (900 °C).

4.3.3 Adsorción-Desorción de nitrógeno a 77 K

El área superficial, volumen total de poro y tamaño promedio de poro se determinaron mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K [2]. Se usó un equipo AUTOSORB-1 marca Quantachrome. Previo al análisis, las muestras de 0.2 g se pretrataron en las estaciones de desgasificación del AUTOSORB-1 a vacío de 1.3×10^{-6} Pa y temperatura de 573 K (300 °C) por 12 horas.

4.3.4 Adsorción de CO

Las pruebas de adsorción de CO, se hicieron en el equipo AUTOSORB-1 marca Quantachrome. El pretratamiento de las muestras se realizó en dos partes:

1. Las muestras de 0.2 g se pretrataron en las estaciones de desgasificación del AUTOSORB-1 a vacío de 1.3×10^{-6} Pa y temperatura de 573 K (300 °C) por 12 horas. Posteriormente, se cambiaron al puerto de análisis.
2. Una vez colocada la muestra en la celda de análisis, se le hizo pasar una corriente de oxígeno a 773 K (500 °C) durante una hora (oxidación de las especies metálicas). Posteriormente, se le hizo vacío para evacuar el oxígeno y se introdujo una corriente de hidrógeno durante una hora (reducción de las especies metálicas). Al término de este periodo, se hizo vacío nuevamente y se introdujo una corriente de helio por dos horas. Finalizado este periodo, se enfrió hasta 308 K (35 °C) e inició el análisis de adsorción selectiva de CO. La cantidad de CO adsorbido por la monocapa se determinó mediante la aplicación del método de bracketing o de la doble isoterma [3]. A partir de este dato, se calculó el área de platino accesible en el catalizador.

4.3.5 Determinación de Cloro por análisis elemental EDS-X

Las pruebas de determinación de cloro por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, se llevaron a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Unidad de Servicios en Apoyo a la Investigación (USAI) utilizando el Microscopio electrónico de barrido JEOL Mod. 5900 LV.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. M. Parera, E. M. Traffano, J. C. Misso, and C. L. Pieck, in *Spillover of adsorbed Species* (G. M. Pajonk, S. J. Teichner, and J. E. Germain, eds.). Elsevier , Amsterdam, 1983, p. 101
2. Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
3. Manual de operación del equipo Autosorb-1, quantachrome company, part 2 p II-2

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

INTRODUCCIÓN

Con la intención de contribuir a una mayor claridad en la presentación de los resultados experimentales sobre el estudio del quemado de coque y su análisis, el presente capítulo se divide en dos secciones: *determinación de los parámetros de la ecuación de rapidez de reacción de quemado de coque y estudio del efecto de la temperatura y tiempo de quemado en las propiedades fisicoquímicas del catalizador*. A su vez, cada subsección iniciará presentando los datos correspondientes obtenidos experimentalmente, seguidos de su análisis y discusión.

5.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA ECUACIÓN DE RAPIDEZ DE QUEMADO DE COQUE

Una de las mayores dificultades en el estudio experimental de la cinética de reacción de los procesos catalíticos heterogéneos, es justamente, la determinación de la rapidez intrínseca de una reacción, pues en la mayoría de los casos, los datos obtenidos en el laboratorio, son mediciones que llevan impreso los diferentes fenómenos de transporte que ocurren en el proceso. El uso de estos datos, sólo nos permite determinar una expresión de rapidez global o total de reacción, la cual resulta ser muy valiosa desde el punto de vista del diseño, simulación y optimización de los procesos [1].

5.1.1 Determinación del orden de reacción

Adicionalmente a lo establecido en las secciones 4.1.3, el presente estudio, se basa en la hipótesis de que el quemado de coque depositado en catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃, puede describirse mediante la siguiente expresión de rapidez:

$$-\frac{dC_c}{dt} = r_c = k * P_{O_2}^\alpha * C_c^\beta \quad \text{Ec. (5.1.1)}$$

donde C_c es la concentración en moles de carbono presente en el catalizador, k es la constante cinética de la reacción, P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno y α y β es el orden de reacción respecto a la presión parcial de oxígeno y a la concentración de carbono en el catalizador, respectivamente. Los estudios existentes sobre quemado de coque en catalizadores de desintegración y de reformación, sugieren que el orden de reacción respecto a C_c tiene un valor de uno [2, 3, 4, 5]. Si la reacción de quemado de coque se lleva a cabo a P_{O_2} constante y considerando $\beta = 1$, la ecuación 5.1.1, en su forma integrada, puede expresarse como sigue:

$$\ln(C_c) = \ln(C_0) - ks * t \quad \text{Ec. (5.1.2)}$$

donde ks es el producto $k * p_{O_2}^\alpha$. La ecuación 5.1.2 indica que, para $\beta = 1$, existe una relación lineal entre el $\ln(C_c)$ y el tiempo de reacción, cuya pendiente es ks .

El orden de reacción respecto a la presión parcial de oxígeno se puede determinar a partir de la definición de ks como sigue:

$$ks = k * P_{O_2}^\alpha \quad \text{Ec. (5.1.3)}$$

obteniendo el logaritmo natural de la ecuación 5.1.3:

$$\ln(ks) = \ln(k) + \alpha * \ln(P_{O_2}) \quad \text{Ec. (5.1.4)}$$

De acuerdo con la ecuación 5.1.4, la pendiente con que se relaciona el $\ln(ks)$ con P_{O_2} corresponde al orden de reacción respecto a la presión parcial de oxígeno. Por lo tanto, para determinar experimentalmente el valor de α , se requiere hacer pruebas de quemado de coque usando diferentes presiones parciales de oxígeno y calcular los correspondientes valores de ks para relacionarlos según la ecuación 5.1.4.

En la tabla 5.1.1, se muestran los valores de moles de bióxido de carbono producido a lo largo de la reacción de quemado de coque en un reactor tubular de cama fija a temperatura y presión parcial de oxígeno constantes. Cada dato representa el valor promedio de las mediciones realizadas, a partir de los cuales se calculó el error porcentual absoluto.

Tabla 5.1.1 CO₂ producido durante el quemado de coque a 783 K (510 °C) y diferentes presiones parciales de O₂.

Tiempo (min)	Presión parcial de O ₂ (Pa)							
	Moles de CO ₂ producido a cada instante							
	13.7	% Er	24.7	% Er	41.1	% Er	54.8	% Er
0	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
1	-----	-----	-----	-----	2.24E-04	6.35	2.72E-04	6.50
3	7.20E-05	16.20	1.17E-04	9.88	2.03E-04	8.92	1.85E-04	10.87
6	6.98E-05	15.91	1.11E-04	10.97	1.63E-04	0.89	1.11E-04	1.60
9	6.67E-05	13.84	1.01E-04	4.17	1.27E-04	1.74	6.52E-05	0.88
12	6.34E-05	7.35	8.93E-05	0.63	9.50E-05	1.16	4.43E-05	1.47
15	5.79E-05	7.75	7.22E-05	3.67	6.95E-05	1.35	2.82E-05	0.94
18	5.34E-05	7.10	6.05E-05	3.11	4.93E-05	0.80	1.64E-05	0.04
21	4.90E-05	5.71	4.38E-05	1.54	3.17E-05	0.24	8.91E-06	0.17
24	4.43E-05	4.36	3.50E-05	0.57	2.35E-05	0.41	4.14E-06	0.08
27	3.90E-05	3.21	2.27E-05	0.33	1.34E-05	0.67	1.02E-06	0.20
30	3.47E-05	3.56	1.83E-05	0.10	5.14E-06	0.38	2.86E-07	0.69
33	2.78E-05	1.27	1.39E-05	0.31	2.21E-06	0.69	1.94E-06	0.00
36	2.49E-05	2.74	1.06E-05	0.10	7.41E-07	0.16	6.53E-07	0.61
39	1.89E-05	2.61	6.94E-06	0.10	-----	-----	-----	-----
42	1.56E-05	2.55	5.47E-06	0.39	-----	-----	-----	-----
45	1.41E-05	2.24	3.82E-06	0.47	-----	-----	-----	-----
48	1.38E-05	2.32	3.36E-07	0.19	-----	-----	-----	-----
51	1.08E-05	2.38	1.53E-07	0.00	-----	-----	-----	-----
54	9.25E-06	1.13	-----	-----	-----	-----	-----	-----
65	3.75E-06	0.40	-----	-----	-----	-----	-----	-----
75	2.04E-06	0.74	-----	-----	-----	-----	-----	-----
90	3.30E-07	0.00	-----	-----	-----	-----	-----	-----

% Er: Porcentaje de error absoluto.

Una manera gráfica de ver los resultados presentados en la tabla 5.1.1, se muestra en la figura 5.1.1. En ella se puede apreciar la cantidad de CO₂ que se está produciendo en cada instante a lo largo de la reacción. A partir de estos datos y basándose en la estequiometría de la reacción de oxidación de coque, representada por la ecuación 3.2.1, se puede inferir que las moles de CO₂ producido en cada instante, son justamente las moles de átomos de

carbono (C) que están reaccionando. Por lo tanto, en la figura 5.1.1, el área total debajo de cada curva, representa las moles totales de carbono que reaccionaron en cada caso (n_{ct}). Siguiendo este mismo razonamiento, es posible determinar la variación de las moles de carbono en el catalizador a lo largo de la reacción, por medio de hacer integraciones parciales (desde $t=0$ hasta $t=i$) para calcular la cantidad de moles de C (n_{ci}) que han reaccionado hasta el instante $t=i$ y restarlas a n_{ct} para obtener las moles de C presentes en el catalizador a cada tiempo evaluado, que al expresarlas por gramo de catalizador, representan la concentración de C en el catalizador (C_c) a lo largo de la reacción. Aquí cabe mencionar, que se está haciendo la consideración de que cuando la curva de producción de CO_2 está tendiendo a cero, la reacción de quemado de coque ha alcanzado una conversión de 1. Estrictamente esto no es del todo cierto, sin embargo, para efectos prácticos y por el hecho de que el equipo de análisis tiene una limitación en cuanto a la sensibilidad para detectar pequeñas concentraciones de CO_2 , se considerará así.

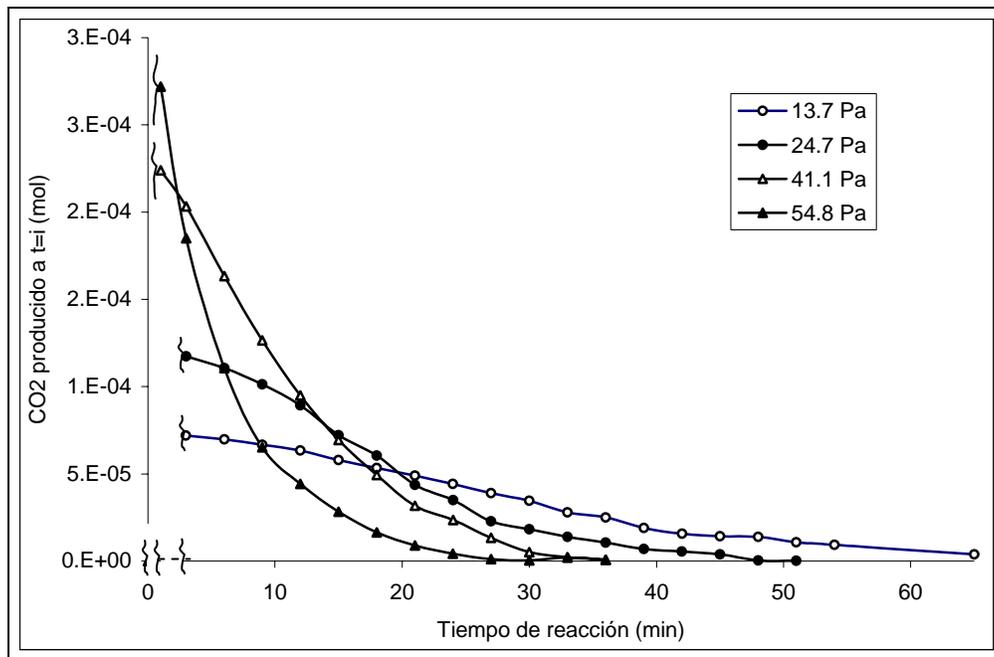


Figura 5.1.1 CO_2 producido durante la reacción de quemado de coque a 783 K.

En la figura 5.1.2, se muestran los perfiles de quemado de coque calculados para las diferentes presiones parciales de O_2 . Estos valores se pueden relacionar de acuerdo con la ecuación 5.1.2, para corroborar si el orden de reacción respecto a la concentración de

carbono es de uno, así lo muestra la figura 5.1.3, donde se grafica el $\ln(C_c)$ vs. *tiempo de reacción* y se observa que efectivamente, existe una relación lineal entre la variación de la concentración de carbono y el tiempo de reacción, para cada presión parcial estudiada. Por lo tanto, el orden de reacción respecto a la concentración de carbono en el catalizador es uno, el cual está en total concordancia con los resultados obtenidos por otros investigadores [2,3,4,5].

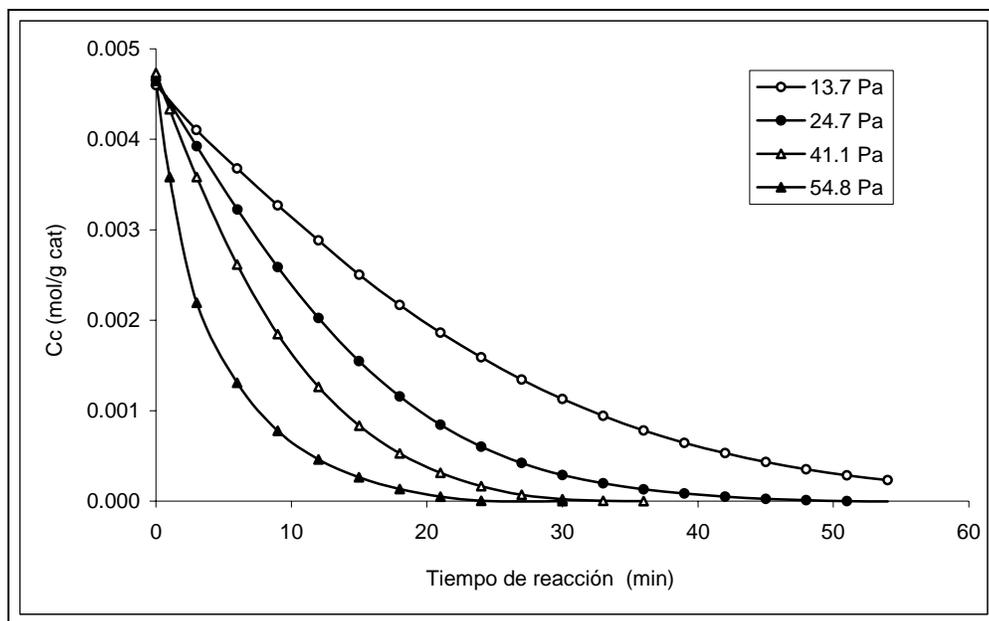


Figura 5.1.2 Perfiles de quemado de coque a diferentes presiones parciales de oxígeno.

Nuevamente, de acuerdo con la ecuación 5.1.2, la pendiente de cada línea mostrada en el gráfico de la figura 5.1.3, representa el valor de k_s para su correspondiente presión parcial de oxígeno estudiada. En la figura 5.1.4, se muestra el gráfico $\ln(k_s)$ vs. $\ln(P_{O_2})$. En él se puede ver que el orden de reacción respecto a la presión parcial de oxígeno es 0.77; según el valor de la pendiente de la línea recta asociada a los datos correlacionados de acuerdo con la ecuación 5.1.4. Los estudios sobre la cinética de quemado de coque en catalizadores de reformación son escasos y sólo pocos de ellos reportan valores de orden de reacción respecto a la concentración de oxígeno, por ejemplo de orden 1 [6] y 0.55 [3], estas diferencias pueden estar asociadas principalmente a las características del catalizador de reformación empleado en el estudio.

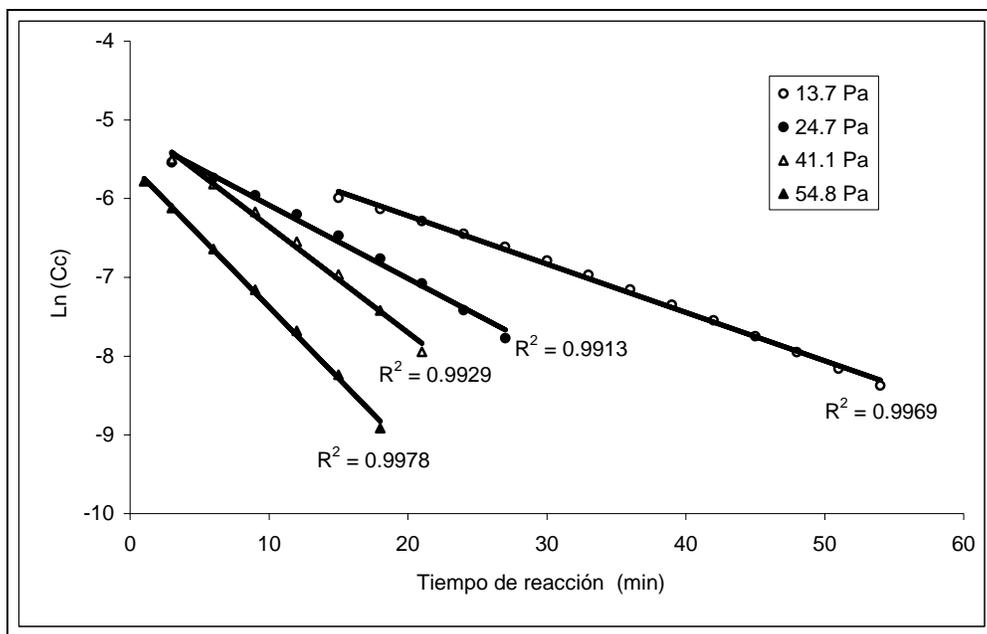


Figura 5.1.3 Determinación del orden de reacción respecto a la concentración de carbón.

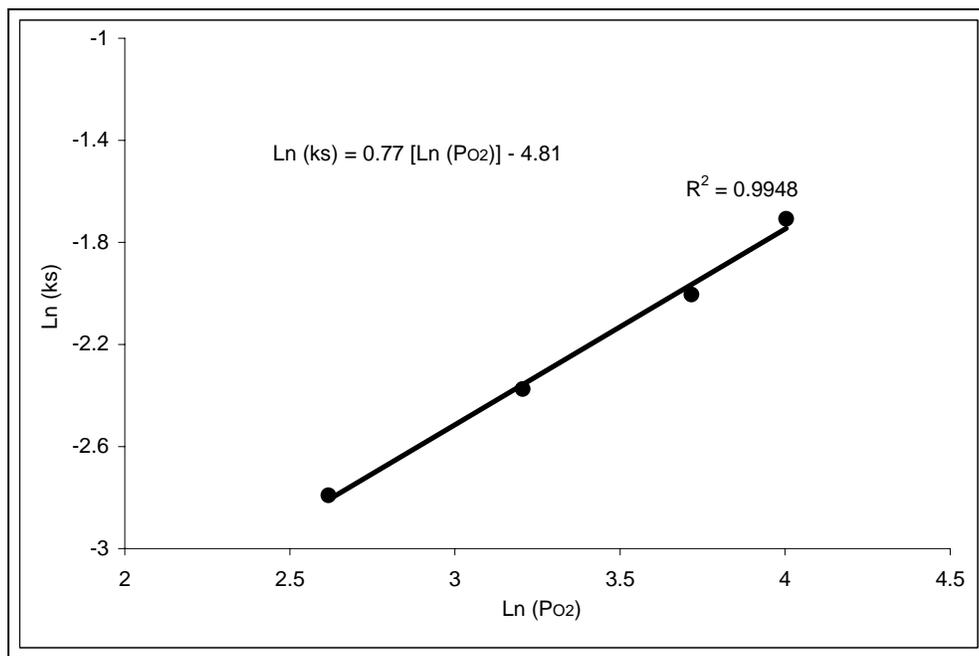


Figura 5.1.4 Orden de reacción respecto a la concentración de oxígeno determinado a 783 K, presión de operación de 275 kPa y WHSV de 0.034 h⁻¹.

5.1.2 Determinación de la energía de activación

De acuerdo a la ecuación de Arrhenius en su forma linearizada:

$$\ln(k) = -\frac{Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad \text{Ec. (5.1.5)}$$

donde Ea es la energía de activación, R es la constante universal de gas ideal y A el valor del factor de frecuencia o preexponencial, para determinar la energía de activación de la reacción de quemado de coque, se requiere contar con datos experimentales de la constante cinética de reacción a diferentes temperaturas. En la tabla 5.1.2, se muestran los valores obtenidos de moles de CO_2 producido, medidos a la salida del reactor en el transcurso de la reacción de quemado de coque, realizada a las temperaturas de 743, 758, 773, 793, 813 y 843 K (470, 485, 510, 520, 540 y 570 °C) y a una presión parcial de oxígeno de 24.7 Pa. De la misma manera que en la tabla 5.1.1, cada dato representa el valor promedio de las mediciones realizadas, aunque en este caso se omitió el porcentaje de error absoluto, pues resultó ser del mismo orden del asociado a los datos de la tabla 5.1.1.

En la figura 5.1.5 se muestra gráficamente que la producción inicial de CO_2 es mayor al aumentar la temperatura de reacción, así también, el tiempo que se requiere para que la producción de bióxido de carbono tienda a cero, es mayor para la temperatura de 743 K y éste va disminuyendo al aumentar la temperatura. Lo cual es completamente esperado, pues se sabe de manera cualitativa, que la rapidez de reacción se ve favorecida por el incremento de la temperatura.

A partir de esta información (al igual que para la determinación del orden de reacción respecto a la presión parcial de oxígeno), se construyen los perfiles de variación de la concentración de carbón en el catalizador a lo largo de la reacción, los cuales se muestran en la figura 5.1.6. Estos datos se pueden representar adecuadamente con un modelo cinético de primer orden respecto a la presión parcial de oxígeno, como lo muestra la figura 5.1.7; lo cual concuerda totalmente con lo encontrado en la sección anterior. Las pendientes de las líneas rectas mostradas en la figura 5.1.7, corresponden a los valores de k_s (mostrados en la tabla 5.1.3) para cada temperatura. Dado que esta vez se conoce el valor de α , el valor de k se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$k = \frac{k_s}{P_{O_2}^\alpha} = \frac{k_s}{(24.7)^{0.77}} \quad \text{Ec. (5.1.6)}$$

Los valores de k calculados a partir de k_s , se muestran también en la tabla 5.1.3.

Tabla 5.1.2 CO₂ producido durante el quemado de coque a diferentes temperaturas.

Temperatura 743 K		Temperatura 758 K		Temperatura 773 K		Temperatura 793 K		Temperatura 813 K		Temperatura 843 K	
Tiempo (min)	CO ₂ (moles)										
0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0
3	9.02E-05	3	1.01E-04	3	1.10E-04	5	1.13E-04	3	1.28E-04	3	1.34E-04
6	7.54E-05	7	7.97E-05	6	9.64E-05	9	9.26E-05	6	1.20E-04	6	1.32E-04
9	6.27E-05	11	6.68E-05	9	8.32E-05	13	7.80E-05	9	1.06E-04	9	1.23E-04
12	5.48E-05	15	5.39E-05	12	6.90E-05	17	5.88E-05	12	9.13E-05	12	1.08E-04
15	4.46E-05	19	4.46E-05	15	5.96E-05	21	4.48E-05	15	7.35E-05	15	8.49E-05
18	3.92E-05	23	3.80E-05	18	5.25E-05	25	3.60E-05	19	5.52E-05	18	6.64E-05
21	3.08E-05	27	3.19E-05	22	4.21E-05	30	2.44E-05	22	4.49E-05	21	5.16E-05
24	2.64E-05	31	2.71E-05	26	3.17E-05	35	1.57E-05	26	3.17E-05	24	3.60E-05
27	2.52E-05	35	2.25E-05	30	2.37E-05	40	1.07E-05	30	2.05E-05	27	2.50E-05
30	2.16E-05	40	1.62E-05	34	1.88E-05	45	5.78E-06	34	1.35E-05	30	1.87E-05
33	1.91E-05	45	1.33E-05	38	1.50E-05	50	3.82E-06	38	9.40E-06	33	1.14E-05
36	1.69E-05	50	9.09E-06	42	1.24E-05	55	2.96E-06	41	6.20E-06	36	7.36E-06
39	1.41E-05	55	7.47E-06	46	8.70E-06	60	1.36E-06	47	2.62E-06	39	4.24E-06
42	1.27E-05	60	6.01E-06	50	7.10E-06	65	7.49E-07	52	4.57E-07	42	2.37E-06
45	1.24E-05	65	4.77E-06	55	5.02E-06	70	3.99E-07	55	4.51E-07	45	1.12E-06
48	1.10E-05	70	4.38E-06	62	3.54E-06	-----	-----	58	8.99E-08	50	3.00E-07
51	8.97E-06	75	3.04E-06	70	1.83E-06	-----	-----	-----	-----	-----	-----
54	7.46E-06	80	2.04E-06	84	1.08E-07	-----	-----	-----	-----	-----	-----
60	6.32E-06	95	1.51E-08	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
68	5.75E-06	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
76	5.78E-06	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
84	3.55E-06	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
92	9.00E-07	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
100	6.98E-07	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
112	5.15E-07	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

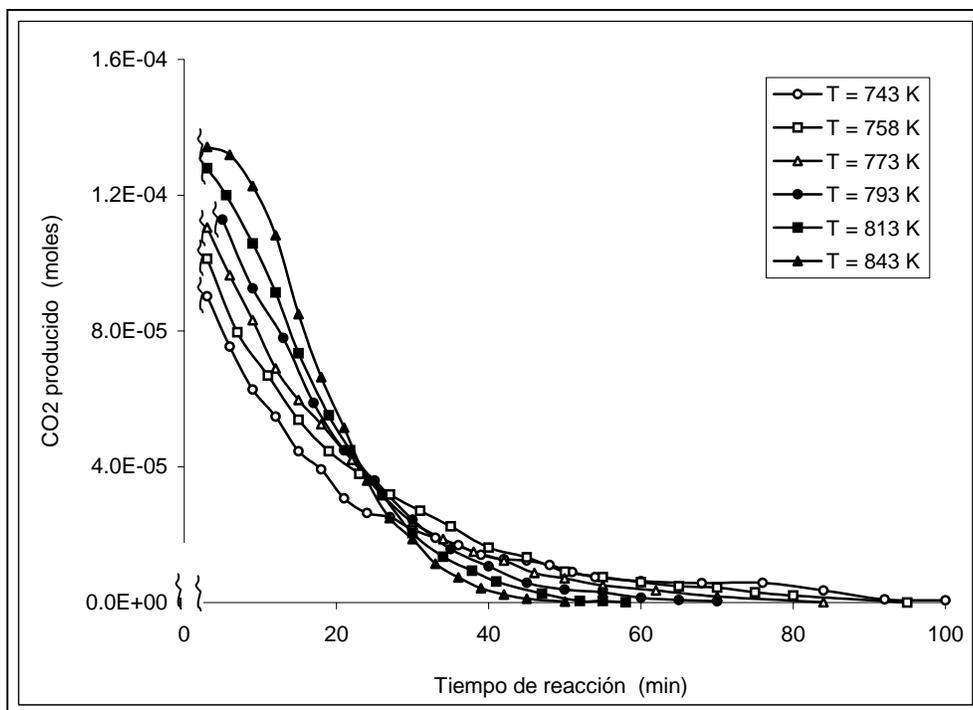


Figura 5.1.5 CO₂ producido durante la reacción de quemado de coque a diferentes temperaturas.

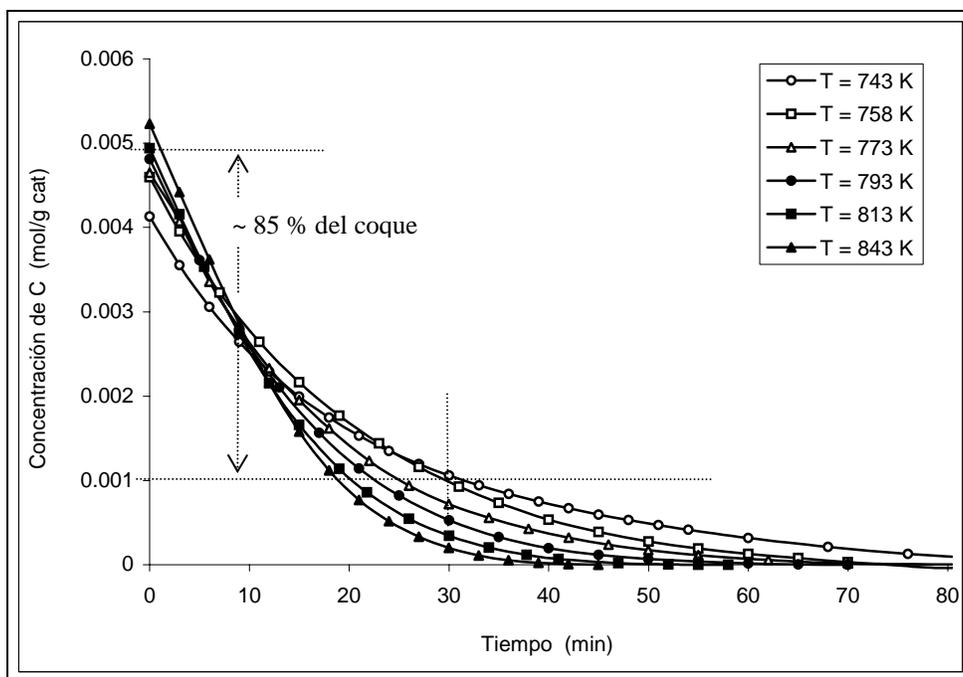


Figura 5.1.6 Perfiles de variación de concentración de coque a diferentes temperaturas.

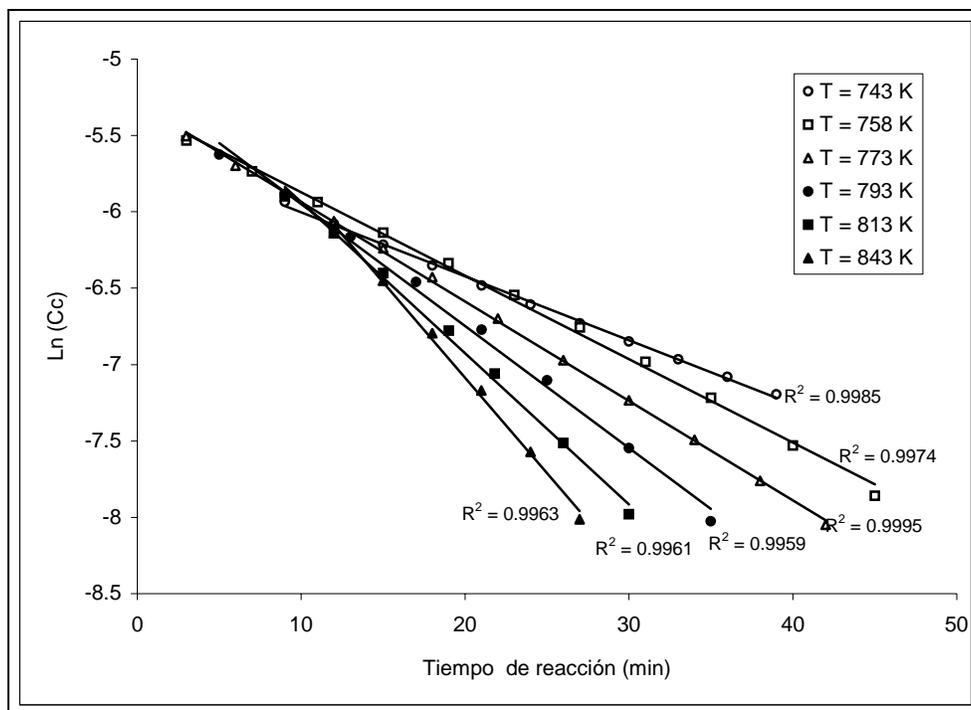


Figura 5.1.7 Determinación de los valores k_s a diferentes temperaturas.

Tabla 5.1.3 Constante cinética de reacción a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	k_s (min^{-1})	k [$(1/\text{Pa})^{0.766} \text{min}^{-1}$]
743	0.0418	3.45×10^{-3}
758	0.0546	4.51×10^{-3}
773	0.0651	5.38×10^{-3}
793	0.0798	6.60×10^{-3}
813	0.0989	8.17×10^{-3}
843	0.1249	1.03×10^{-3}

Finalmente, en la figura 5.1.8 se presenta el gráfico $\ln(k)$ vs. $1/T$, cuya pendiente, se asocia al valor de la energía de activación (E_a) de acuerdo a la ecuación 5.1.5. Por lo tanto, la energía de activación calculada para esta reacción es de 56.017 kJ/mol y el factor de frecuencia, asociado a la ordenada al origen, es de 31.7. Con estos valores, la expresión de rapidez de quemado de coque sobre el catalizador industrial Pt-Sn/ Al_2O_3 se puede expresar como sigue:

$$-\frac{dC_c}{dt} = r_c = 31.7 \text{Exp}\left(\frac{-56017}{RT}\right) P_{O_2}^{0.77} C_c \quad \text{Ec. (5.1.2)}$$

Donde (T) es la temperatura y se expresa en K, R es la constante universal de los gases y se expresa en J/mol K. De acuerdo con las condiciones experimentales en que se llevó a cabo el presente estudio, la expresión 5.1.2 es válida sólo en el siguiente intervalo de temperatura (T) y presión parcial de oxígeno (P_{O₂}):

$$743 \text{ K} < T < 843 \text{ K}$$

$$13.7 \text{ Pa} < P_{O_2} < 54.8 \text{ Pa}$$

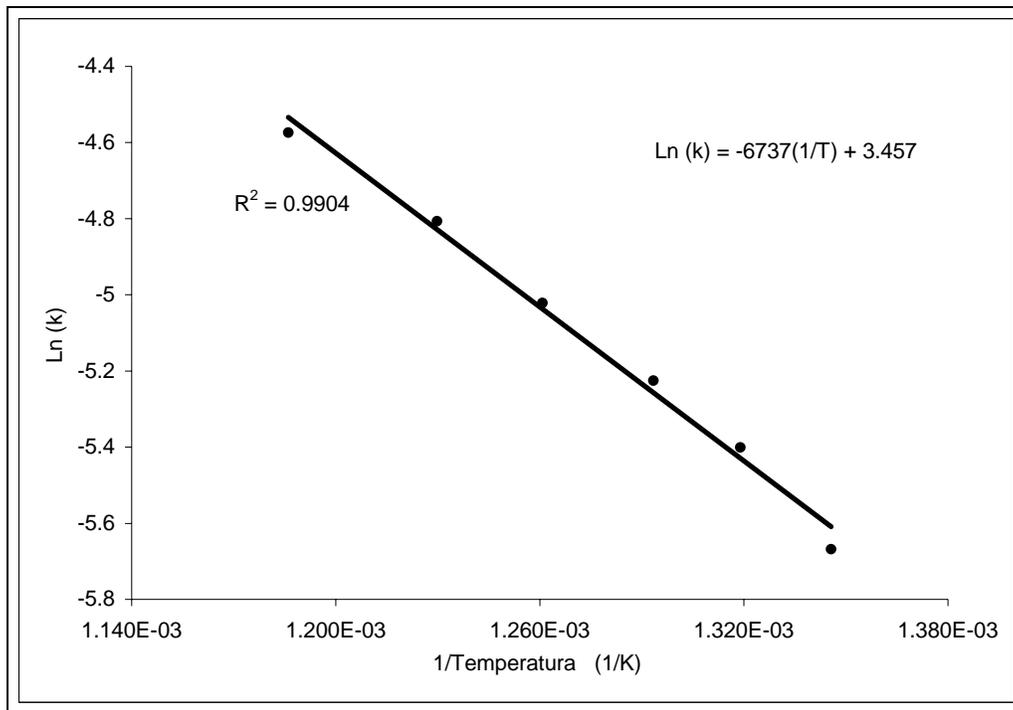


Figura 5.1.8 Obtención de la energía de activación para la reacción de quemado de coque

5.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE REACCIÓN DE QUEMADO DE COQUE SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL CATALIZADOR

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio de la variación de algunas de las propiedades fisicoquímicas del catalizador después de efectuar la reacción de quemado de coque de manera isotérmica a diferentes temperaturas (743, 763, 783, 813 y 843 K (470, 490, 510, 540 y 570 °C)) y tiempos de reacción (0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 h). El estudio está basado en la caracterización de las muestras de catalizador mediante diversas técnicas como son: oxidación a temperatura programada (TPO), adsorción-desorción de N₂ a 77 K, determinación de cloro por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), desorción a temperatura programada y finalmente, adsorción selectiva de CO.

5.2.1 Coque residual en el catalizador.

En la tabla 5.2.1.1 se presentan los resultados de las pruebas de TPO realizadas a cada una de las muestras generadas para cuantificar el coque residual en el catalizador, después de la reacción de quemado a temperatura constante. En la figura 5.2.1.1, en donde se grafica el coque residual en función del tiempo de reacción de combustión, se puede observar que los periodos largos de reacción ($t > 2.0$ h), no contribuyeron de manera significativa a la combustión de coque. De hecho, se observa que para los casos en que el quemado de coque se llevó a cabo a 763, 783, 813 y 843 K, el quemado de coque fue significativo sólo durante la primera hora, posterior a este tiempo, la cantidad de coque residual permaneció prácticamente constante en el valor mínimo alcanzado en cada caso de temperatura de combustión. La comparación vertical de los valores mínimos de coque residual, indican que estos son cada vez menores al incrementar la temperatura de reacción, sin que se logre alcanzar un valor de cero para el coque residual. Al parecer, en el intervalo de temperaturas en que se hizo este estudio, hay un cierto tipo de coque que no reacciona a temperaturas bajas (743 K) pero que se va tornando reactivo al ir incrementando la temperatura de reacción. De tal manera que aún a 843 K y cuatro horas de reacción, no es posible quemar por completo el coque presente en el catalizador. Se requeriría de una temperatura mayor o un periodo de reacción muy grande para lograrlo, sin embargo, se

Tabla 5.2.2.1 Coque residual en el catalizador después del quemado de coque (% en peso).

Tiempo de reacción (h)	Temperatura de reacción (K)				
	743	763	783	813	843
	Coque (% en peso)	Coque (% en peso)	Coque (% en peso)	Coque (% en peso)	Coque (% en peso)
0.5	0.98	0.89	0.68	0.61	0.39
1.0	0.59	0.47	0.45	0.39	0.36
2.0	0.44	0.43	0.40	0.36	0.34
4.0	0.48	0.40	0.37	0.35	0.30

sabe que efectuar el quemado a temperaturas aún mayores tiene consecuencias drásticas para el catalizador, por el otro lado, los periodos de combustión demasiado largos, harían inviable el proceso de regeneración; desde un punto de vista económico.

A nivel industrial (Proceso CCR), se recomienda que el contenido de coque en el catalizador a la salida de la zona de quemado, no sea mayor a 0.2 % en peso, para disminuir el riesgo de un incremento excesivo de la temperatura durante la etapa de oxiclорación [7], en nuestro caso, sólo cuando la temperatura de quemado fue de 843 K y durante cuatro horas, el contenido de coque en el catalizador disminuyó hasta 0.3 % en peso. Pero en promedio, después de 1 h de combustión y temperaturas mayores a 763 K, se alcanzó 0.4 % en peso. Estas diferencias se pueden atribuir a una probable menor eficiencia de quemado en el laboratorio, respecto al proceso industrial, o a la técnica experimental que se empleó para determinar el coque en cada caso. Lo que sí es muy evidente, es el hecho de que, al llevar a cabo el quemado durante periodos menores a media hora y temperaturas menores a 843 K, no se garantiza el suficiente quemado de coque, que contribuya a una operación más estable de la etapa de oxiclорación.

Para el caso en que el quemado de coque se llevó a cabo a 743 K, la figura 5.2.1.2 muestra los termogramas obtenidos durante la determinación de coque residual mediante pruebas de TPO. En ella, se puede observar que en los cuatro casos, la combustión del coque residual inició alrededor de 673 K, lo cual indica que el coque que permanece en el catalizador después del proceso de quemado, incluso sólo después de media hora, corresponde principalmente a coque depositado en la superficie del soporte [8]. Se ha mostrado que este tipo de coque es menos reactivo al oxígeno [9,10] y que además se

encuentra depositado lejos de los centros metálicos, los cuales catalizan la gasificación del coque [11].

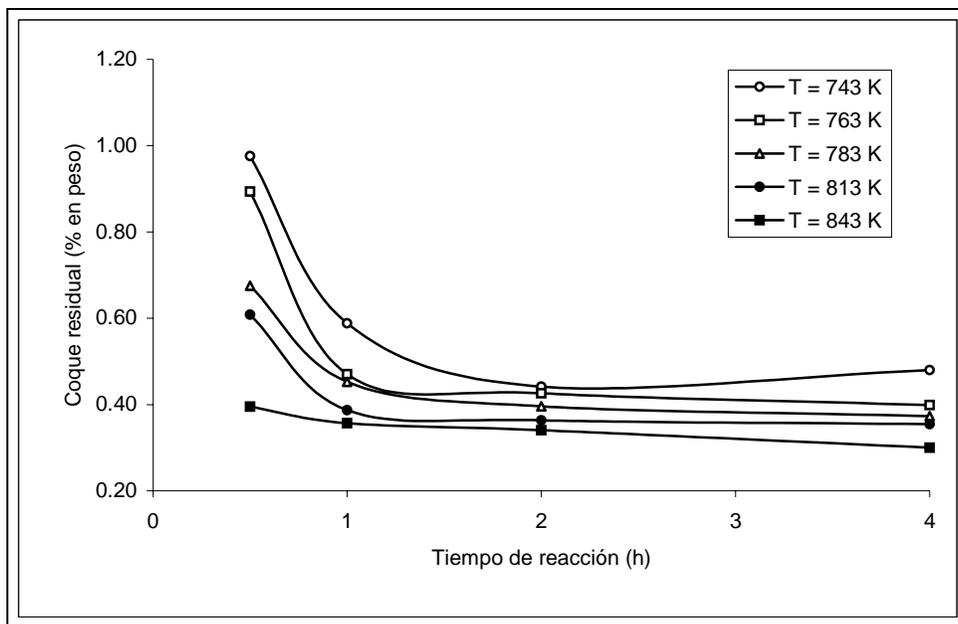


Figura 5.2.1.1 Variación del coque residual en el catalizador, después de llevar a cabo la reacción de combustión.

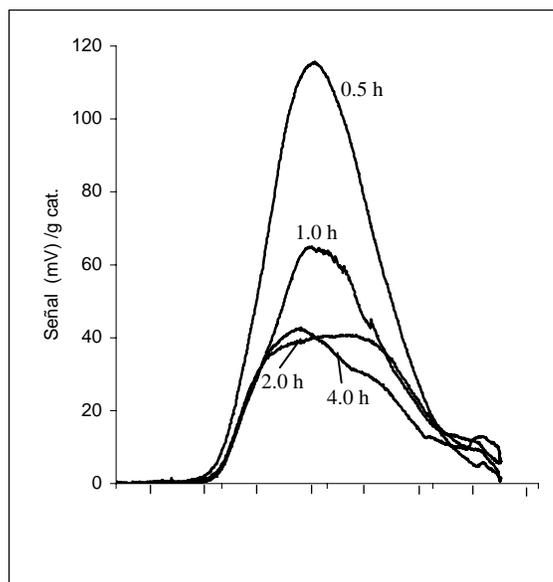


Figura 5.2.1.2 TPO del coque residual después del quemado a 743 K.

5.2.2 Modificación de las propiedades texturales del catalizador

En las tablas 5.2.2.1, 5.2.2.2 y 5.2.2.3, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización mediante la técnica de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de la muestra de catalizador gastado o catalizador de partida (tiempo de reacción cero) y de las muestras sometidas a reacción de combustión de coque a las diferentes condiciones de temperatura y tiempo de reacción establecidas.

En la figura 5.2.2.1, se grafica la variación del área superficial específica del catalizador en función del tiempo de reacción, para cada temperatura estudiada. En ella se puede observar que, independientemente de la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción, el catalizador recuperó en promedio 14 m² de área específica después de 0.5 h de reacción. Posterior a este tiempo, no se observa una tendencia clara en la variación de esta propiedad en alguno de los casos de temperatura de reacción estudiados. Por ello, se puede decir que a las condiciones en que se llevó a cabo la reacción de quemado, el tiempo de reacción tiene un fuerte efecto en la variación del área superficial del catalizador sólo durante la primera media hora de reacción, dicho de otra manera y de acuerdo con la figura 5.1.6, en la que se verifica la cantidad de coque presente en el catalizador a lo largo de la combustión, cuando se ha quemado el ~85 % del coque total depositado, el catalizador ha alcanzado un límite aparente en la recuperación de su área superficial. Por supuesto, esto no significa que

Tabla 5.2.2.1 Área superficial específica BET (m² / g cat) de las muestras.

Tiempo de reacción (h)	Temperatura de reacción (K)				
	743	763	783	813	843
	Área esp. BET (m ² /g cat)	Área esp. BET (m ² /g cat)	Área esp BET (m ² /g cat)	Área esp. BET (m ² /g cat)	Área esp. BET (m ² /g cat)
0.0	138.7	138.7	138.7	138.7	138.7
0.5	149.1	154.6	154.8	151.6	151.1
1.0	151.3	152.8	153.5	153.3	155.5
2.0	149.9	149.9	150.6	151.1	152.0
4.0	155.7	149.2	153.5	151.4	155.4

Tabla 5.2.2.2 Volumen total de poro del catalizador (cc / g cat)

Tiempo de reacción (h)	Temperatura de reacción (K)				
	743	763	783	813	843
	Vol. poro (cc/g cat)	Vol. poro (cc/g cat)	Vol. poro (cc/g cat)	Vol. poro (cc/g cat)	Vol. poro (cc/g cat)
0.0	0.6788	0.6788	0.6788	0.6788	0.6788
0.5	0.7579	0.7768	0.7491	0.7566	0.7651
1.0	0.7363	0.7751	0.7759	0.7701	0.7414
2.0	0.768	0.7479	0.7468	0.7556	0.7648
4.0	0.7709	0.7598	0.7601	0.7753	0.7625

Tabla 5.2.2.3 Diámetro promedio (\bar{D}) de poro del catalizador (Å)

Tiempo de reacción (h)	Temperatura de reacción (K)				
	743	763	783	813	843
	\bar{D} de poro (Å)	\bar{D} de poro (Å)	\bar{D} de poro (Å)	\bar{D} de poro (Å)	\bar{D} de poro (Å)
0.0	196.8	196.8	196.8	196.8	196.8
0.5	203.3	201	193.6	199.7	202.5
1.0	204.8	196.7	195.4	203.9	199.5
2.0	204.6	199.6	203.2	200.1	201.2
4.0	198	203.7	198.1	204.8	196.1

el catalizador se encuentre completamente libre de coque o que haya recuperado sus propiedades catalíticas, pues como también lo muestran los resultados del análisis de contenido de coque, presentados en la sección anterior, el catalizador aún contiene una cantidad significativa de coque, sobre todo, cuando la combustión se llevó a cabo sólo durante 0.5 h y temperaturas bajas de reacción.

Por otra parte, tratando de identificar el posible efecto de la temperatura de reacción sobre la variación de área superficial del catalizador, en la tabla 5.2.2.1, se observa que hasta las dos horas de reacción, las muestras que fueron sometidas a 843 K de reacción, presentan por lo menos 2 m²/g cat. más que las muestras sometidas a 743 K de reacción. Sin embargo, cuando el tiempo de reacción es de cuatro horas, esta diferencia es prácticamente imperceptible, lo cual no permite establecer de manera contundente dicho

efecto. Cabe mencionar que las mediciones de área superficial hechas, tienen una reproducibilidad de $\pm 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ de catalizador, por lo que la dispersión mostrada por los datos presentados en la figura 5.2.2.1, no puede atribuirse a un error experimental, pero sí a la posible heterogeneidad del catalizador en el lote de partida (catalizador gastado). Pues se sabe que durante el proceso, la cantidad de catalizador que se extrae como finos, se repone con catalizador nuevo, para mantener constante la carga de catalizador en el reactor.

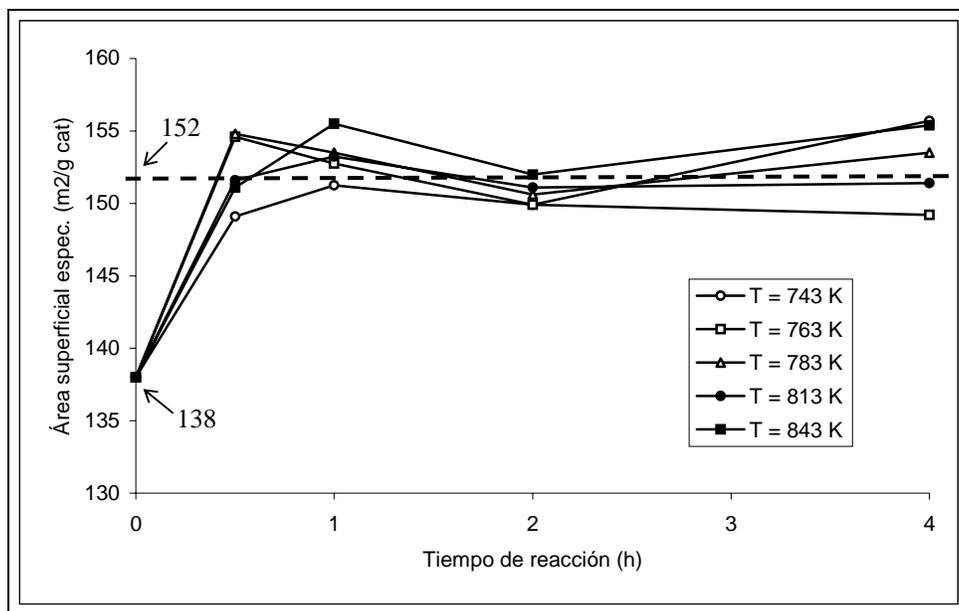


Figura 5.2.2.1 Modificación del área superficial específica del catalizador después de la reacción de quemado de coque.

En la figura 5.2.2.2, se presenta la variación de volumen total de poros en función del tiempo de reacción. En ésta, se observa un comportamiento similar al encontrado al analizar la variación del área superficial, es decir, que una vez transcurrido 0.5 h de reacción e independientemente de la temperatura, el catalizador pasa de 0.68 cc/g cat. de volumen de poro a un valor promedio de 0.76 cc/g cat. y después de este tiempo, tampoco muestra una tendencia clara en la variación de esta propiedad. Por otra parte, la dispersión de los resultados obtenidos tampoco permiten establecer la manera en que la temperatura de reacción influye en el volumen de poro del catalizador; en el intervalo estudiado.

La variación del diámetro promedio de poro del catalizador en función del tiempo de reacción se presenta en la figura 5.2.2.3. En ella se observa que no hay una diferencia marcada entre el diámetro promedio de poro del catalizador gastado (tiempo de reacción

cero) y los valores obtenidos para el resto de las muestras que fueron sometidas a reacción de combustión de coque. Además, al igual que en los casos analizados antes, los datos obtenidos presentan una gran dispersión y sin una tendencia clara.

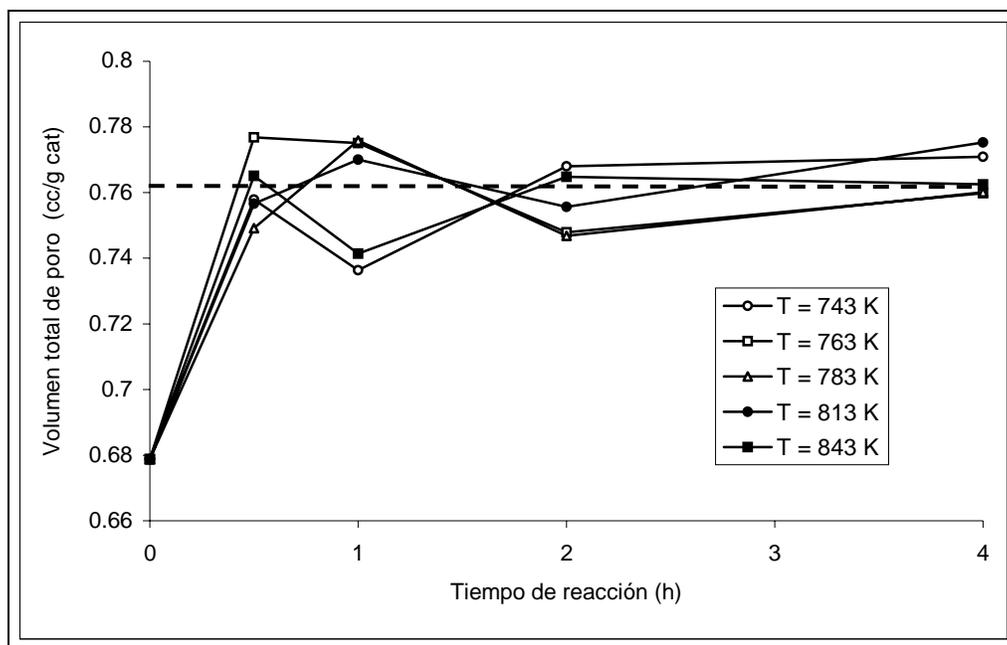


Figura 5.2.2.2 Cambios en volumen total de poro del catalizador después de la reacción de quemado de coque.

Al parecer, el hecho de quemar el coque presente en el catalizador no modificó el tamaño promedio de los poros, sin embargo sí hubo una ganancia significativa de área superficial y volumen de poro, de acuerdo a los resultados analizados previamente. La figura 5.2.2.4, muestra que no hay una modificación sustancial de la distribución de tamaño de poro entre el catalizador gastado y el que fue sometido a quemado de coque durante una hora a 783 K, sólo una ganancia de volumen. Este resultado, también fue reportado por Li y colaboradores [9] en la comparación de un catalizador carbonizado y uno regenerado. Probablemente, este resultado se deba a que parte del coque eliminado durante la primera media hora de reacción, se encontraba obstruyendo el acceso de algunos poros, es decir, el coque pudo estar aglutinado en la boca de los poros o en alguna parte de su trayecto (figura 5.2.2.5), de tal suerte, que su eliminación no modificó el tamaño promedio de poros del catalizador, pero sí el volumen total y el área superficial específica. Esta propuesta se basa

en los estudios presentados por Espinat y colaboradores [12], en el que muestran que la distribución radial de coque en las esferas de catalizador no es homogénea. La mayor cantidad de coque se encuentra en los primeros 100 μ . Lo cual indica que la probabilidad de que los poros más externos sean bloqueados, es alta.

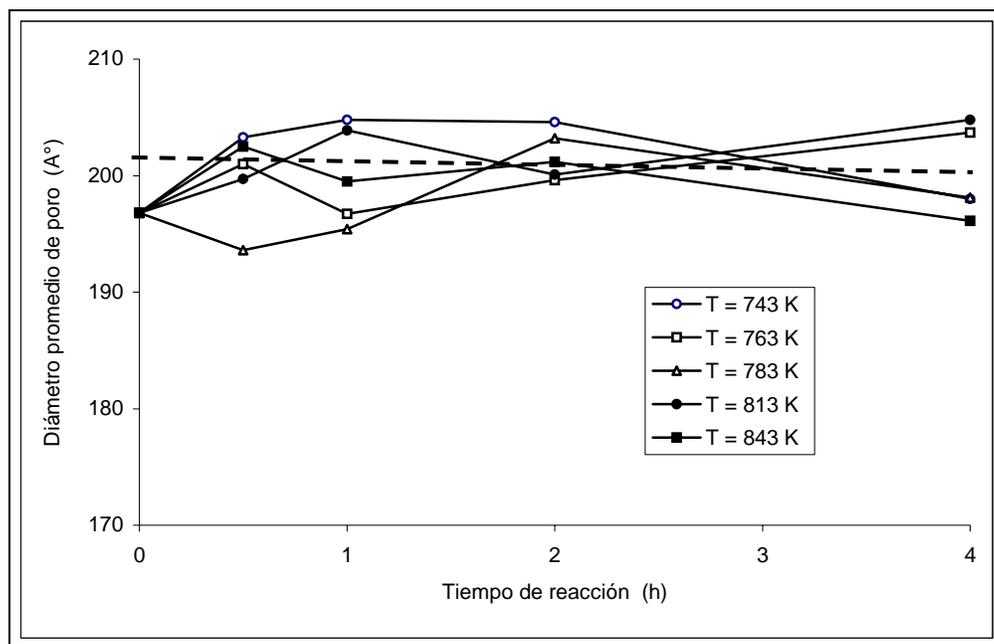


Figura 5.2.2.3 Cambios en el tamaño promedio de poro del catalizador después de la reacción de quemado de coque.

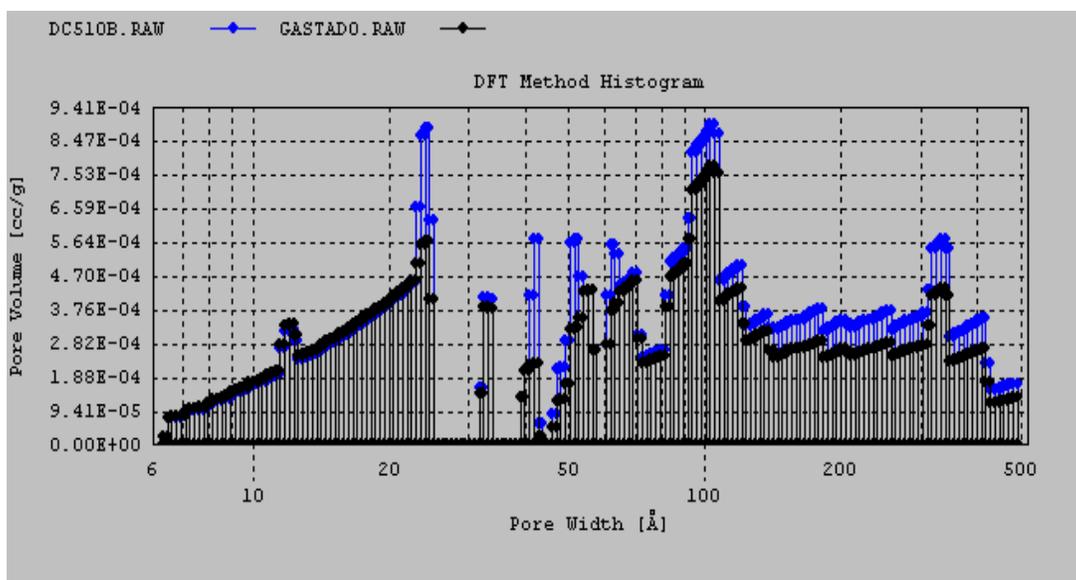


Figura 5.2.2.4 Comparación de la distribución de poros en el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ en estado gastado y descarbonizado.

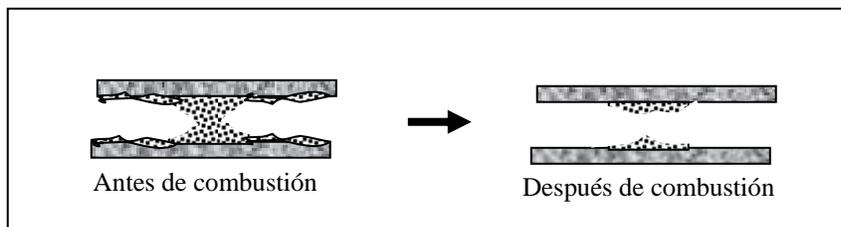


Figura 5.2.2.5 Bloqueo de poros del catalizador por coque.

Finalmente, es importante señalar, que los resultados obtenidos de la caracterización física de las muestras de catalizador, muestran que en el intervalo estudiado de condiciones de operación de quemado de coque, el catalizador no sufre modificaciones severas en su estructura, como resultado de cambios de fase ocasionados principalmente por las altas temperaturas de operación.

5.2.3 Contenido de cloro y fuerza ácida

Se ha reportado en la literatura que como consecuencia de las condiciones existentes durante la operación de quemado de coque, el catalizador sufre una pérdida parcial de cloro. Por ello es de suma importancia, conocer el efecto que pueden tener la temperatura y el tiempo de reacción en la variación del contenido de cloro. En la tabla 5.2.3.1, se presentan los valores de % en peso promedio de cloro, determinados por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), que presentaron las muestras de catalizadores después de someterse a reacción de combustión de coque. Es importante señalar que dichos valores, se encuentran dentro del intervalo de contenido de cloro recomendado (0.9-1.3) [7] para que el catalizador estudiado tenga una acidez adecuada para las reacciones de reformación.

En la figura 5.2.3.1, se muestra el gráfico *Contenido de Cl (% en peso) vs. Temperatura de reacción*, para cada tiempo de reacción establecido. La dispersión que presentan los datos no permite establecer de manera concluyente la forma en que influye el tiempo de reacción de quemado en la pérdida de cloro, sin embargo en el caso de la dependencia con la temperatura de reacción, se aprecia que en general, a mayores temperaturas, ocurre una mayor pérdida de cloro. Para resaltar esta observación, se calculó el promedio de los valores obtenidos de % en peso de cloro en el catalizador para cada temperatura estudiada y se expusieron en el mismo gráfico. La línea negrita discontinua, representa la tendencia de los valores promedio. De acuerdo a ésta, la rapidez con que el catalizador pierde cloro,

aumenta con la temperatura. A partir de los valores promedio, se puede ver que cuando el quemado de coque se llevó a cabo a 843 K, el catalizador muestra 9.7 % de cloro menos, respecto a su valor que presentó cuando la reacción se llevó a cabo a 743 K. Por su parte, Aparicio [8] encontró que después del proceso de quemado de coque, a temperaturas entre 753 y 793 K, el catalizador presentó valores de contenido de cloro entre 0.8 y 1 % en peso. Estos valores fueron determinados mediante la técnica volumétrica Volhard-Charpientier [13], sin embargo, son muy similares a los nuestros. De hecho, tampoco están en discordancia con los obtenidos por otros autores [14], quienes han mostrado que el sometimiento del catalizador a periodos largos de oxidación (5, 10, 20 y 40 horas), provoca la pérdida excesiva de cloro; pues en nuestro estudio, el periodo más largo sólo fue de cuatro horas. Por lo tanto, se puede decir que dentro del intervalo de condiciones experimentales en que se llevó a cabo el presente estudio, las pérdidas de cloro durante el proceso de combustión de coque, no son tan drásticas, lo cual permite al catalizador, mantenerse dentro de sus niveles óptimos de contenido de cloro. Esta poca variabilidad del contenido de cloro observada, coincide con la poca diferencia observada entre los perfiles

Tabla 5.2.3.1 Contenido de cloro en las muestras de catalizador después del proceso de quemado de coque.

Temperatura de reacción (K)	Tiempo de reacción (h)				
	0.5	1.0	2.0	4.0	Promedio
	% peso Cl	% peso Cl	% peso Cl	% peso Cl	% peso Cl
743	1.21	1.153	1.235	1.215	1.203
763	1.188	1.161	1.202	1.18	1.183
783	1.246	1.266	1.15	1.185	1.212
813	1.231	1.123	1.179	1.17	1.176
843	1.111	1.143	0.989	1.102	1.086

de desorción de amoniaco a temperatura programada (figura 5.2.3.2) de las muestras sometidas a combustión de coque durante dos horas y diferentes temperaturas. El resto de las muestras, donde el tiempo de combustión fue de 0.5, 1 y 4 horas, mostraron el mismo comportamiento en la distribución de fuerza ácida, por lo que sólo se presenta un grupo de ellas.

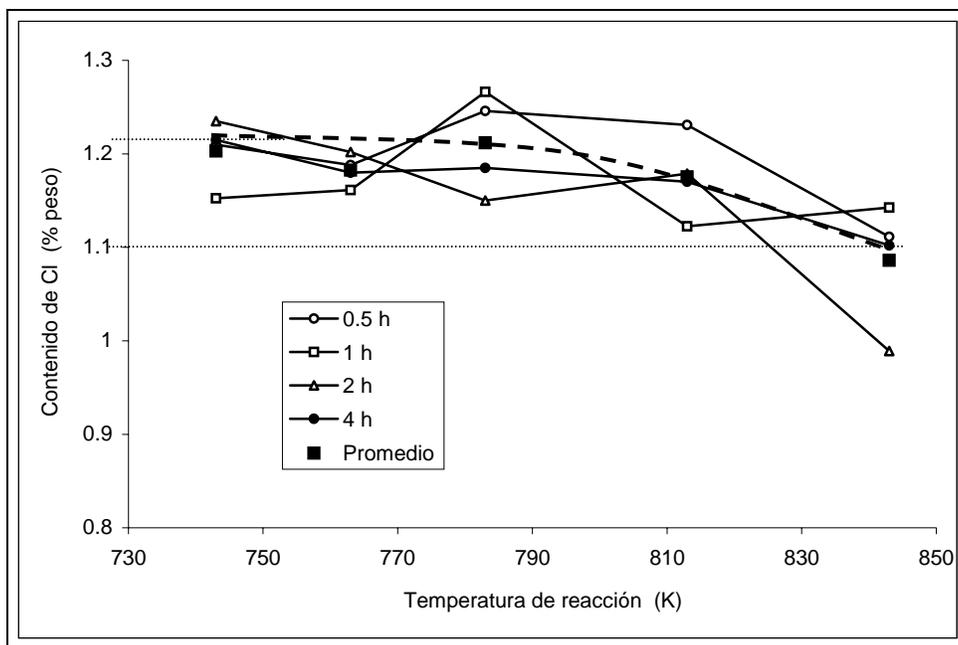


Figura 5.2.3.1 Contenido de cloro en el catalizador. Determinado por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

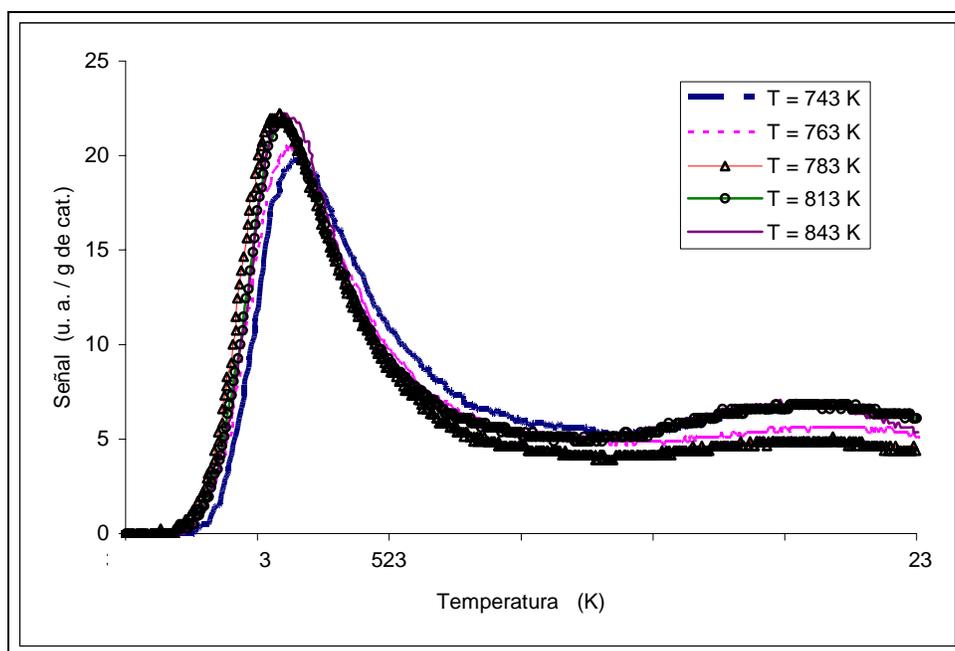


Figura 5.2.3.2 Desorción de NH₃ a temperatura programada en catalizadores sometidos a combustión durante 2 h y diferentes temperaturas.

5.2.4 Área metálica de Pt

El empleo de la técnica de adsorción selectiva de CO para determinar el área expuesta por el Pt en catalizadores, se basa en el hecho de que la selectividad de la molécula de CO hacia el Pt es muy alta y prácticamente nula para los otros materiales que forman el catalizador (Sn y Al_2O_3) [15, 16]. En la tabla 5.2.4.1 se muestran los valores de $\mu\text{mol/g cat.}$ de CO adsorbido y área metálica específica de Pt que presentó cada muestra después de someterse a reacción de quemado de coque a las condiciones de temperatura y tiempo de reacción que señala la misma tabla.

De acuerdo con la figura 5.2.4.1, donde se grafica el área metálica de Pt presentada por las muestras de catalizador en función del tiempo de reacción (para cada temperatura estudiada), el llevar a cabo la combustión de coque a altas temperaturas, tiene un mayor efecto perjudicial que llevarlo a cabo a temperaturas menores. De hecho, se observa que la temperatura de quemado más conveniente es 783 K, pues a esta condición se obtiene la mayor área metálica a lo largo del tiempo de reacción. Por el contrario, cuando el quemado se llevó a cabo a 843 K, el platino muestra la menor área superficial respecto a las demás muestras desde la primera hora de reacción. También, se observa que la rapidez con que el metal pierde área superficial a 843 K y tiempos mayores a una hora de reacción, es menor a la rapidez con que lo hace en el resto de las temperaturas, indicando la probable cercanía a un límite en la sinterización o pérdida de área metálica y que, en este mismo sentido, el mayor daño hecho al catalizador a dicha temperatura, ocurrió en la primera hora de reacción.

Otra manera de comparar estos mismos resultados, es graficando el área metálica de Pt en función de la temperatura de reacción de combustión de coque, así lo muestra la figura 5.2.4.2. De acuerdo a ésta, la duración del periodo de reacción de quemado de coque adecuada para evitar la sinterización excesiva del Pt es una hora, posterior a este tiempo, el área expuesta de platino disminuye. Como ya se había señalado, aparentemente cada curva presenta un máximo de área metálica expuesta. Para el caso de tiempos de reacción de una y dos horas, el máximo corresponde a la temperatura de 783 K y para la de cuatro horas, el máximo corresponde a una temperatura entre 736 y 783 K. Una probable explicación de este comportamiento, se encuentra al analizar los principales fenómenos que allí ocurren, en particular, la rapidez de quemado de coque y la de sinterización del platino. Por una

parte, la rapidez de quemado de coque es grande al inicio de la reacción y es mayor al aumentar la temperatura e irá disminuyendo en cada caso con el paso del tiempo (ver figura 5.1.6), este proceso de desalojo del coque que se encontraba cubriendo la superficie del catalizador, permitiría la exposición de área superficial de platino. Por otra parte, la rapidez de sinterización de los cristalitas de Pt incrementa con la temperatura (en donde se

Tabla 5.2.4.1 Adsorción selectiva de CO^a a 308 K.

Temperatura de reacción (K)	Tiempo de reacción (h)					
	1.0		2.0		4.0	
	CO ads (μmols/g cat)	Área metálica (m ² Pt /g cat)	CO ads (μmols/g cat)	Área metálica (m ² Pt /g cat)	CO ads (μmols/g cat)	Área metálica (m ² Pt /g cat)
743	123.4	0.41	42.91	0.14	32.92	0.11
763	124.1	0.41	62.83	0.21	58.75	0.20
783	134.6	0.45	93.74	0.31	54.58	0.18
813	109	0.36	61.21	0.20	25.44	0.09
843	52.81	0.18	43.86	0.15	26.46	0.09

^a: Los valores reportados de absorción de CO, corresponden a los valores de equilibrio.

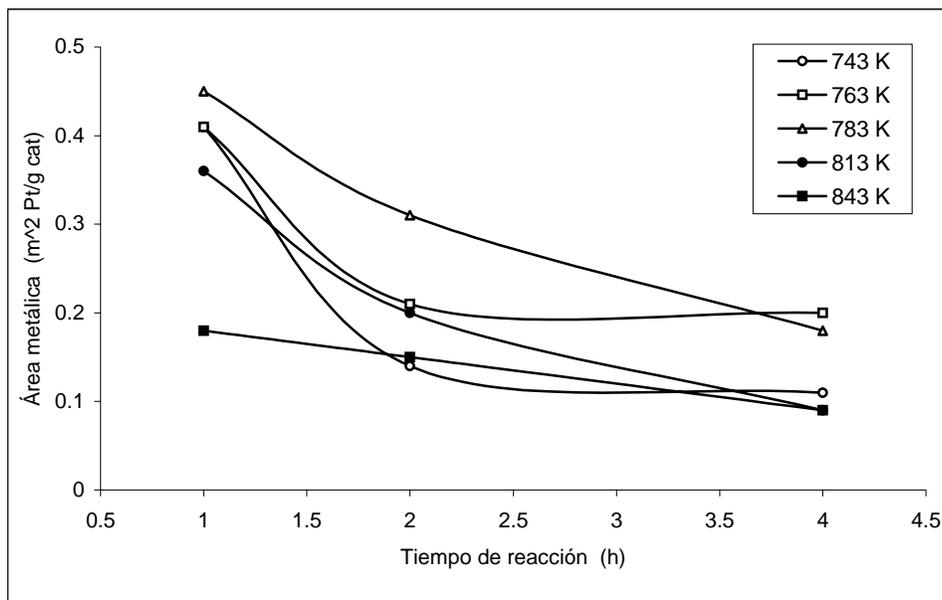


Figura 5.2.4.1 Área superficial de Pt expuesta en función del tiempo de reacción de quemado de coque efectuado a diferentes temperaturas.

considera que el efecto de sinterización por pérdida de cloro es despreciable a temperaturas bajas y sólo podría influir un poco, a temperaturas altas; como se discutió en la sección 5.2.3) y se considera que es directamente proporcional a la concentración de cristalitos de Pt expuestos o libres de coque (de tal manera que se permite su movilidad libre para la sinterización), la sinterización de los cristalitos de platino, provocaría un decremento en el área superficial de Pt expuesta. Por lo tanto, desde el inicio de la reacción, existe una competencia entre estos dos fenómenos. A temperaturas bajas de reacción ($T < \sim 783$ K) la rapidez de aparición de área superficial de platino es mayor a la de sinterización. A temperaturas mayores a 783 K, la rapidez de sinterización de Pt se torna mayor a la de ganancia de área superficial de Pt por quemado de coque. Este resultado, nos permite distinguir una zona de interés en la figura 5.2.4.2, la cual muestra que la temperatura óptima para llevar a cabo el quemado de coque, se encuentra en el intervalo de 773 a 793 K, por otra parte, la figura 5.2.1.1, muestran que para este intervalo de temperatura, es suficiente una hora de reacción para alcanzar aproximadamente 0.45 % en peso de coque residual en el catalizador, el cual es muy cercano al valor obtenido a las condiciones más severas de temperatura y tiempo de reacción estudiadas (0.30 % en peso).

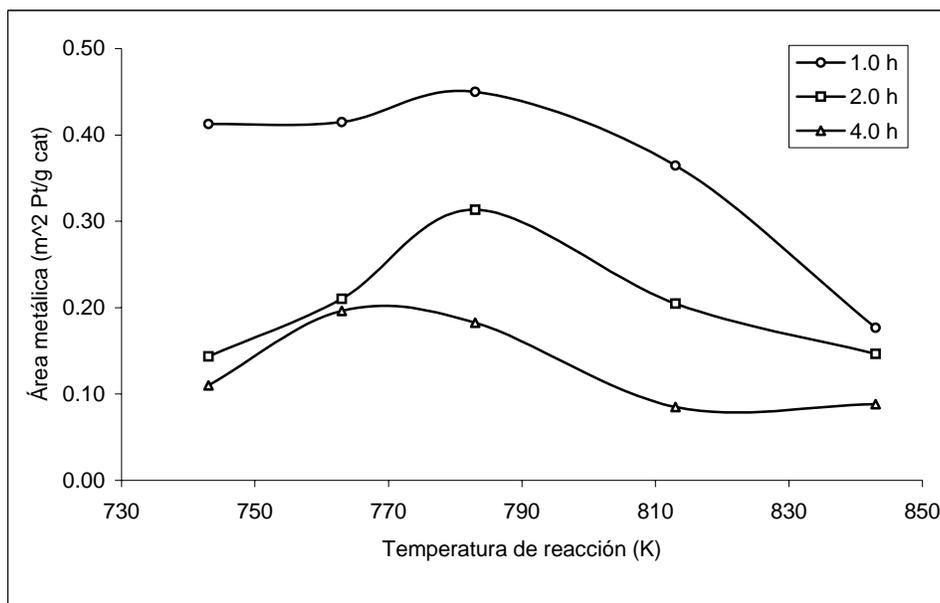


Figura 5.2.4.2 Área superficial de Pt expuesta en función de la temperatura de reacción de quemado de coque efectuada durante diferentes tiempos.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, 12^a reimpresión, Co. Ed. Continental, México 1999.
2. P. B. Weisz and R. B. Goodwin, *J. Catal.*, 6, 1966, 227.
3. L Yaofang, Y. Jiuqing and Y. Guanghua, International Conference on Petroleum Refining and Petrochemical Processing, Sept. 1991, Beijing, China.
4. J. N. Beltramini and R. Datta, Catalyst Deactivation Symposium, AIChE Meeting, Los Angeles, 1991.
5. C. Kern, A. Jess, *Chem. Eng. Scienc.*, 60 (2005) 4249-4264.
6. P. L. Walker, F Rusinko, and L. G. Austin, *Adv. Catal.* 11, 34 (1959).
7. M. Aparicio, *Regeneración de Catalizadores Industriales Pt-Sn/Al₂O₃ Empleados en Reformación de Naftas*, Tesis Maestría 2006, UNAM.
8. S. M. Augustine, G. N. Alamedin, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 115 (1989), 217.
9. C. L. Li, O. Novaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J. L. Boldu, J. A. Wang, T. Lopez, R. Gomez, N. Batina, *Catal. Lett.* 65 (2000) 209.
10. R. D. Srivastava, *Heterogeneous Catalytic Science*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1998.
11. C. L. Li, O. Novaro, E. Muñoz, J. L. Boldu, X. Bokhimi, J. A. Wang, R. Gomez, *Appl. Catal. A* 199 (2000) 211.
12. D. Espinat, E. Fround, H. Dexpert, G. J. Martino, *J. Catal.*, 126 (1990) 496.
13. Williams W. John Handbook of anion determination, Butterworths 1979, p. 299.
14. J. P. Bournonville and G. Martino, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.) Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 159.
15. C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Giménez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 637-642.
16. L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 91.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Las conclusiones que se proponen son consecuencia del análisis de resultados de las diferentes pruebas de caracterización practicadas a las muestras de catalizador en diferentes estados de su proceso de descarbonización, con la intención en todos los casos, de buscar correlaciones o cambios en sus características, que pudieran dar pautas para el mejor entendimiento de los procesos de quemado de carbón y regeneración de catalizadores industriales Pt-Sn/Al₂O₃-Cl:

1. Las pruebas de TPO, realizadas para cuantificar el coque residual en las muestras de catalizador, mostraron que cuando el quemado de coque se lleva a cabo a temperaturas mayores a 763 K (490 °C), éste fue cuantitativo sólo durante la primera hora de combustión, durante la cual se quemó en promedio, el 93 % del total de coque depositado en el catalizador. Por otro lado, el llevar a cabo el quemado de coque a condiciones más severas (temperatura de 843 K (570 °C) y 4 h de reacción) sólo permitió quemar el 95 % del coque. Lo cual indica que para quemar la mayor parte del coque, es suficiente 1 h de combustión y temperaturas en el intervalo de 763 a 843 K. También, evidenció que no es posible quemar por completo el coque depositado en el catalizador cuando la combustión se lleva a cabo a temperaturas menores a 843 K y periodos menores a 4 h; para lograrlo, se requeriría de temperaturas y periodos de combustión mayores, sin embargo, estas medidas dañarían severamente al catalizador y económicamente hablando, harían inviable al proceso de regeneración.

2. A pesar de que las pruebas de TPO no son las más adecuadas para la caracterización de coque, fueron suficientemente útiles para mostrar que el tipo de coque presente en el catalizador, después de llevar a cabo el proceso de quemado de coque, se encontraba depositado principalmente en el soporte, como se reporta en la literatura. Este tipo de coque se caracteriza por ser menos reactivo al oxígeno.
3. Las pruebas de adsorción de N_2 a 77 K, indicaron que después de media hora de combustión y cuando se ha quemado en promedio el 85 % del coque depositado, el catalizador recuperó sus propiedades texturales como son área superficial y volumen total de poro. Posterior a este tiempo, no se observó alguna tendencia en la variación de estas propiedades. Por su parte, el diámetro promedio de poro no mostró variación significativa a lo largo del proceso de combustión.
4. La comparación entre un catalizador en estado gastado (carbonizado) y uno descarbonizado (figura 5.2.2.4), mostró que al quemar el coque depositado en el catalizador, ocurre una ganancia de volumen de poro, sin embargo, la distribución de poro permanece prácticamente constante. Esta observación permitió proponer que buena parte del coque depositado en el catalizador, se encuentra formando una especie de tapón en la boca o trayecto de poro.
5. Las pruebas de determinación de cloro por EDS, mostraron que dentro del intervalo de condiciones de operación estudiado, la pérdida de cloro no es tan drástica, principalmente cuando el quemado se llevó a cabo a temperaturas menores a 783 K (510 °C). Este análisis también indicó que en todos los casos de muestras tratadas, su contenido de cloro se encontró dentro del intervalo recomendado (0.9-1.3 % en peso) para que el catalizador Pt-Sn/ Al_2O_3 -Cl presente una acidez adecuada para las reacciones de reformación [4]. Esta observación fue reafirmada por la poca diferencia mostrada por los termogramas de desorción de amoníaco asociados a la distribución de fuerza ácida en el catalizador.
6. Aún cuando los contenidos de cloro de las muestras de catalizador estudiadas, se encuentran dentro del intervalo recomendado, los resultados obtenidos indican que a temperaturas mayores a 813 K (540 °C), la pérdida de cloro aumenta rápidamente; esta tendencia indica que a temperaturas mayores a 843 K, dicha pérdida de cloro

empezaría a convertirse en un problema, por lo que una manera de controlarla es llevando a cabo la combustión de coque a temperaturas menores a 813 K.

7. El análisis de los fenómenos que ocurren durante el proceso de quemado de coque, como son la sinterización de los cristalitas de platino por efecto de la temperatura y el incremento en la concentración de éstos como resultado de la eliminación de coque de la superficie del catalizador, así como su asociación con los resultados de área superficial de platino expuesta, permitieron señalar las condiciones de quemado de coque, adecuadas para evitar la excesiva sinterización del platino: temperatura de quemado en el intervalo de 773 a 793 K (500 a 520 °C) y tiempo de reacción de 1 h. Por otra parte, la consistencia de los resultados de área metálica obtenidos mediante el uso de la técnica de la doble isoterma para la adsorción de CO, indican que ésta es una herramienta adecuada para la caracterización de catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃.
8. Desde un punto de vista integral, el llevar a cabo el quemado de coque a 783 K y una hora de reacción, contribuirá a incrementar la eficiencia global del proceso de regeneración del catalizador, ya que a estas condiciones se elimina en promedio el 93 % del coque total depositado en el catalizador, se evita la excesiva pérdida de cloro y se logra que el área metálica de Pt expuesta sea máxima, es decir, se evita la sinterización excesiva de los cristalitas de platino, provocada por las altas temperaturas de operación y tiempos prolongados de reacción. Por otra parte, garantiza la recuperación de las propiedades físicas del catalizador como son: área superficial específica y volumen de poro, al mismo tiempo, se evita dañar de manera irreversible dichas propiedades.
9. Para complementar este estudio se propone una expresión de rapidez global de quemado de coque determinada experimentalmente para catalizadores de reformación Pt-Sn/Al₂O₃-Cl carbonizados en planta:

$$-\frac{dC_c}{dt} = r_c = 31.7 \text{Exp}\left(\frac{-56017}{RT}\right) P_{O_2}^{0.77} C_c;$$

Donde T es la temperatura y se expresa en K, R es la constante universal de los gases y se expresa en J/mol K. De acuerdo con las condiciones experimentales en

que se llevó a cabo el presente estudio, la expresión anterior es válida sólo en el siguiente intervalo de temperatura (T) y presión parcial de oxígeno (P_{O_2}):

$$743 \text{ K} < T < 843 \text{ K}$$
$$13.7 \text{ Pa} < P_{O_2} < 54.8 \text{ Pa}$$

La expresión de rapidez global de quemado de coque es de gran utilidad durante el diseño, simulación y optimización del proceso de regeneración del catalizador

En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo y con el objeto de darle continuidad al mismo, se plantea la siguiente actividad a realizarse en un posterior estudio:

- Llevar a cabo un estudio de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad, mediante una reacción modelo, por ejemplo, reformación de ciclohexano, para actividad metálica y reformación de n-heptano para actividad ácida) de las muestras de catalizador sometidas a reacción de combustión de coque a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de reacción, con la intención de ligarlas a las características fisicoquímicas estudiadas en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Introducción

1. A. M. Aitani, in *Catalytic naphtha reforming*, (G. J. Antos, A. M. Aitani, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 2004, p. 436.
2. R. A. Meyers, *Handbook of petroleum refining processes*, McGraw-Hill, New York, 1997, p. 4.3.
3. Volter, and U. Kurschner, Deactivation of supported Pt and Pt-Sn catalysts in the conversion of methylcyclopentane, *App. Catal.* 8, 167-176 (1983).
4. 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).
5. UOP. US Patent 3,511,888, 1970.
6. Beltramini J., Trimm D. L., *App. Catal.*, 1987, 32, 71
7. C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Giménez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 637-642.
8. J. P. Bournonville and G. Martino, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.). Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 159.
9. Manual de operación del equipo Autosorb-1, Quantachrome company, Chemisorption techniques.
10. I. Hernández, *Estudio Sobre la Adición de Cloro Para la Regeneración de Catalizador de Plantas Reformadoras CCR*, Tesis Maestría 2006, UNAM
11. J. N. Beltramini in *Catalytic Naphtha Reforming*, (G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera, eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 1995, p. 365
12. J. P. Bournonville and G. Martino, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.) Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 159.
13. C. L. Li, O. Novaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J. L. Boldu, J. A. Wang, T. Lopez, R. Gomez, N. Batina, *Catal. Lett.* 65 (2000) 209.
14. N. Martín, M. Viniegra, R. Zarate, G. Espinosa, N. Batina, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 719-725.

15. C. L. Li, O. Novaro, E. Muñoz, J. L. Boldu, X. Bokhimi, J. A. Wang, R. Gomez, *Appl. Catal. A* 199 (2000) 211.

Capítulo 1

1. R. A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, New York, 1997, p. 4.3.
2. A. M. Aitani, in Catalytic naphtha reforming, (G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1995, pp 415-419.
3. Sutton E. A., Greenwood A. R., Adam F. H., *J. Oil and gas*, 21, (may 1972), p. 52.
4. G. S. Parks and H. M. Huffman, Free energy of some organic compounds. Reinhold, New York, 1932.
5. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braum, and G. C. Pimentel, Selected Values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. API Res. Project 44. Carnegi Press, Pittsburgh, 1953.
6. 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).
7. G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. G. Oblad, *Eng. Chem.* 45, 134 (1953).
8. P. B. Weisz, *Adv. Catal.* 13, 137 (1962).
9. P. B. Weisz, 2nd Int. Cong. Catal., Technip: Paris, 1961, pp 937.
10. J. H. Sinfelt, H. Hurwitz, J. C. Rohrer, *J. Catal.* 1, 481 (1962).
11. Douglas M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & sons 1984. p 29-43.
12. J.M. Thomas, W.J. Thomas., *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, Weinheim; New York; Baser; Cambridge; Tokyo, 1996. p. 65-142.
13. Charles N. Satterfield., *Heterogeneous catalysis in practice*. Mc Graw Hill book company 1980. p. 129-130.
14. Robert L. Augustine., *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*, Marcel Dekker, Inc, 1996. p. 9-12.
15. E. P. Parry, An infrared of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J. Catal.* 2, 371 (1963).

16. 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.
17. M. R. Basila, An infrared study of silica-alumina surface. *J. Phys. Chem.* 66, 2223 (1962).
18. Dunken H., Fink P., and Pily E., *Chem. Tech. (Leipzig)* 18, 490(1996).
19. Deming J., Monks G.T., and Youll B., *J. Catal.* 44, 226(1976).
20. Refining history, UOP website: www.uop.com
21. J. R. Regalbuto and G. J. Antos, in Catalytic naphtha reforming, (G. J. Antos and A. M. Aitani, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 2004, pp 141.
22. L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 91.
23. L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, C. R. Vera, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 105.
24. C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Giménez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 637-642.
25. J. Volter, and U. Kurschner, Deactivation of supported Pt and Pt-Sn catalysts in the conversion of methylcyclopentane, *App. Catal.* 8, 167-176 (1983).
26. H. Verbeek, and W. M. Sachlter, *J. Catal.* 42, 167 (1976).
27. M. C. Rangel, L. S. Carvalho, P. Reyes, J. M. Parera, and N. S. Fígoli, *Catal. Lett.*, 64, 171-178 (2000).
28. I. Hómez, D. Rodríguez, J. Sánchez y G. Arteaga, Efecto del contenido de estaño en catalizadores PtSn/Al₂O₃, CIEN. Vol. 12, No. 2, Jun. 2004.
29. Paál, Z.; Gyóry, A.; Uszkurat, I.; Olivier, S.; Guérin, M.; Kappenstein, C., "Pt/Al₂O₃ catalysts and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts prepared by two different methods: Hydrogen pressure effects in the reactions of n-hexane", *J. Catal.*, **168**, 164-75 (1997).
30. Palazov, A.; Bonev, C. H.; Shopov, D.; Lietz, G.; Sárkány, A.; Völter, J., "Adsorption and hydrogenation of ethylene, 1-hexene, and benzene and CO adsorption on Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts", *J. Catal.*, **103**, 249-60 (1997).
31. Burch, R.; Garla, L. C., "Platinum-tin reforming catalysts II: Activity and selectivity in hydrocarbon reactions", *J. Catal.*, **71**, 360-72 (1981).
32. Rausch, R. E. U. S. Patent 3, 745, 112, UOP, 1973

33. Li, Y. X.; Klabunde, K. J.; Davis, B. H., *J. Catal.* 1991, 128, 1-12.
34. Cox, D. F.; Hoflund, G. B.; Laitinen, H. A. *Langmuir* 1985, 1, 269-273.
35. Jin. *Appl. Catal.* 1991, 72, 33-38.
36. Davis, B. H. *Proc. 10th Int. Congr. Catal., Budapest, 1992*; 889-897.

Capítulo 2

1. C. H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A: General*, 212 (2001) 17-60.
2. J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A: General*, 212 (2001) 3-16.
3. C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Giménez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 637-642.
4. D. L. Trimm, Catalyst desing for reduced coking, *Appl. Catal.* 5, 263 (1983).
5. H. Lieske, A. Sárkány, and J. Volter, Hydrocarbon adsorption and coke formation on Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal.*, 30, 69 (1987).
6. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bournonville, and J. P. Franck, *Appl. Catal.* 13, 245 (1985).
7. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bournonville, and J. P. Franck, *Appl. Catal.* 16, 169 (1985).
8. J. Barbier, *Appl. Catal.* 23, 225 (1986).
9. N. Martín, M. Viniegra, R. Zarate, G. Espinosa, N. Batina, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 719-725.
10. C. L. Li, O. Novaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J. L. Boldu, J. A. Wang, T. Lopez, R. Gomez, N. Batina, *Catal. Lett.* 65 (2000) 209.
11. S. K. Sahoo, P. V. C. Rao, D. Rajeshwer, K. R. Krishnamurthy, I. D. Singh, *Appl. Catal. A.* 244 (2003) 311
12. J. Volter, and U. Kurschner, Deactivation of supported Pt and Pt-Sn catalysts in the conversion of methylcyclopentane, *App. Catal.* 8, (1983), 167-176.

13. 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.
14. D. M. Selman and A. Voorhies, *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 15, 2 (1976).
15. M. J Sterva and V. Haensel, *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 15, 3 (1976).
16. J. N. Beltramini, R. Datta, *React. Kinet. Catal. Lett.* 44 (2) (1991).
17. S. M. Stagg, C. A. Querini, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *J. Catal.* 168 (1997) 75.
18. Z. Wagner, *Electrochemistry*, 65, 581 (1961).
19. E. Ruckenstein and B. Pulvermacher, *AIChE J.* 19, 356 (1973).
20. J. P. Bournonville and G. Martino, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.) Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 159.
21. Barbier, in *Deactivation and Poisoning of Catalysts* (J. Oudar and H. Wise, eds.). Marcel Dekker, New York, 1985, p. 121.
22. J. Oudar, *Mater. Sci. Eng.* 42, 101 (1980).
23. J Biswas, G. M. Bickle, P. G. Gray, D. D. Do, and J. Barbier, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 30, 161 (1988).
24. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. Beournonville, and J. Franck, *Appl. Catal.* 13, 245 (1985).
25. C. R. Apesteguia, and J. Barbier, *Bull. Soc. Chim (France)*, 5-6, I-165 (1982).
26. J. P. Franck and J. Martino, in *Progress in Catalyst Deactivation* (j. L. Figueiredo, ed.) Martinus Nijhoff, The Hague, 1982, p. 355.
27. W. P. Hettinger, C. D. Keith, J. L. gring, and J. W. Teter, *Ind. Eng. Chem.* 47(4), 719 (1955).
28. J. Barbier and R. Maurel, *Chim. Phys.* 4, 75 (1978).

Capítulo 3

1. P. K. Doolin, D. J. Zalewski, S. O. Oyekan, in *Catalytic Naphtha Reforming*, 2 ed. (G. J. Antos, A. M. Aitani, eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 2004, pp. 433-456.
2. Operating manual of Naphtha reformer Plant No. 2 With CCR, CCR Regeneration Section, Cadereyta Project. 1996.

3. J. N. Beltramini in Catalytic Naphtha Reforming, (G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera, eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 1995, p. 365.
4. N. Martín, M. Viniegra, R. Zarate, G. Espinosa, N. Batina, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 719-725.
5. S. K. Sahoo, P. V. C. Rao, D. Rajeshwer, K. R. Krishnamurthy, I. D. Singh, *Appl. Catal. A*. 244 (2003) 311.
6. C. L. Li, O. Novaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J. L. Boldu, J. A. Wang, T. Lopez, R. Gomez, N. Batina, *Catal. Lett.* 65 (2000) 209.
7. J. C. Alfonso, M. Schmal, R. Frety, *Fuel Process. Technol.* 41 (1) (1994).
8. C. H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A: General*, 212 (2001) 17-60.
9. J. Barbier, *Appl. Catal.* 23, 225 (1986).
10. R. T. K. Baker, J. A. France, L. Rouse, and R. J. Waite, *J. Catal.* 41, 22 (1976).
11. B. B. Zharkov, L. B. Galperin, V. L. Medzhinskii, L. F. Butochnikova, A. N. Krasilnikov, and I. D. Yakoleva, *React. Kinet. Catal. Lett.* 32(2), 457 (1986).
12. J. M. Parera, E. M. Traffano, J. C. Misso, and C. L. Pieck, in *Spillover of adsorbed Species* (G. M. Pajonk, S. J. Teichner, and J. E. Germain, eds.). Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 101.
13. M. Aparicio, *Regeneración de Catalizadores Industriales Pt-Sn/Al₂O₃ Empleados en Reformación de Naftas*, Tesis Maestría 2006, UNAM.
14. F. Le Normand, A. Borgna, T. F. Garetto, C. R. Apesteguía, B. Moraweck, *J. Phys. Chem.* 100, 9068 (1996).
15. G. J. Arteaga, J. A. Anderson, C. H. Rochester, *J. Catal.* 184, 268 (1999).
16. G. J. Arteaga, J. A. Anderson, S. M. Becker, C. H. Rochester, *J. Mol. Catal.* 145, 183-201 (1999).
17. E. Merlen, P. Beccat, J. C. Bertolini, P. Delichere, N. Zanier, B. Didillon, *J. Catal.* 159, 178 (1996).
18. A. I. Hernández, *Estudio Sobre la Adición de Cloro Para la Regeneración de Catalizador de Plantas Reformadoras CCR*, Tesis Maestría 2006, UNAM.
19. J. R. Regalbutó and G. J. Antos, in Catalytic naphtha reforming, (G. J. Antos and A. M. Aitani, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 2004, pp 141.

Capítulo 4

1. J. M. Parera, E. M. Traffano, J. C. Misso, and C. L. Pieck, in *Spillover of adsorbed Species* (G. M. Pajonk, S. J. Teichner, and J. E. Germain, eds.). Elsevier , Amsterdam, 1983, p. 101
2. Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
3. Manual de operación del equipo Autosorb-1, quantachrome company, part 2 p II-2

Capítulo 5

1. J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, 12^a reimpresión, Co. Ed. Continental, México 1999.
2. P. B. Weisz and R. B. Goodwin, *J. Catal*, 6, 1966, 227.
3. L Yaofang, Y. Jiuqing and Y. Guanghua, International Conference on Petroleum Refining and Petrochemical Processing, Sept. 1991, Beijing, China.
4. J. N. Beltramini and R. Datta, Catalyst Deactivation Symposium, AIChE Meeting, Los Angeles, 1991.
5. C. Kern, A. Jess, *Chem. Eng. Scienc.*, 60 (2005) 4249-4264.
6. P. L. Walker, F Rusinko, and L. G. Austin, *Adv. Catal.* 11, 34 (1959).
7. M. Aparicio, *Regeneración de Catalizadores Industriales Pt-Sn/Al₂O₃ Empleados en Reformación de Naftas*, Tesis Maestría 2006, UNAM.
8. S. M. Augustine, G. N. Alamedin, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 115 (1989), 217.
9. C. L. Li, O. Novaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J. L. Boldu, J. A. Wang, T. Lopez, R. Gomez, N. Batina, *Catal. Lett.* 65 (2000) 209.
10. R. D. Srivastava, *Heterogeneous Catalytic Science*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1998.
11. C. L. Li, O. Novaro, E. Muñoz, J. L. Boldu, X. Bokhimi, J. A. Wang, R. Gomez, *Appl. Catal. A* 199 (2000) 211.
12. D. Espinat, E. Fround, H. Dexpert, G. J. Martino, *J. Catal.*, 126 (1990) 496.
13. Williams W. John Handbook of anion determination, Butterworths 1979, p. 299.

14. J. P. Bournonville and G. Martino, in *Catalyst Deactivation* (B. Delmon and G. F. Froment, eds.) Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 159.
15. C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Giménez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 637-642.
16. L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 91.