

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

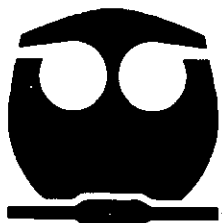
FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES METAL / ZSM-5- ALUMINA PARA LA RECUPERACION DE OCTANO DE UNA MEZCLA MODELO DE GASOLINA DE DESINTEGRACION HIDROTRATADA. EFECTO DE LOS COMPUESTOS DE NITROGENO EN LA CARGA DE ALIMENTACION.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

PRESENTA:
ROGELIO JAVIER SALAZAR GARCIA



MEXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN**

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno **I.Q. ROGELIO JAVIER SALAZAR GARCÍA** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos) (Clave 479) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer Vocal	Dr. Francisco Pedraza Archila (IMP)
Secretario:	M. en C. Rubén Nares Ochoa (IMP)
Primer Suplente:	Dr. Luis Cedeño Caero
Segundo Suplente:	M. en C. Rogelio Cuervas García

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 2 de abril de 2001.

El Director

M. EN C. SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

A

Dios:
Mí Guía y Fortaleza.
mí esposa Aída:
Por su amor, apoyo y comprensión.
mis hijos Rogelio Javier y Omar:
Para que este trabajo los estimule en su desarrollo profesional.
mi hija Aída Donnají y a su esposo Ulises:
Por el maravilloso regalo que pronto me darán.
la Refinería Ing. Antonio M. Amor:
Por la oportunidad de estudiar este posgrado.
la Unidad de Catálisis:
Por el apoyo para el desarrollo de este trabajo.
todos aquellos que me ayudaron en la realización de esta tesis:

Gracias.

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
RESUMEN	i
INTRODUCCION	1
OBJETIVO	5
CAPITULO 1	
ANTECEDENTES	6
CAPITULO 2	
PARTE EXPERIMENTAL	11
2.1 Acondicionamiento de la zeolita ZSM-5.	11
2.2 Preparación del catalizador monofuncional.	11
2.3 Preparación del catalizador bifuncional.	14
2.4 Procedimiento experimental para pruebas de actividad catalítica.	15
2.4.1 Descripción del equipo experimental.	16
2.4.2 Evaluación de la actividad catalítica.	18
2.5 Caracterización de catalizadores.	18
CAPITULO 3	
RESULTADOS Y DISCUSION	19
3.1 Resultados de caracterización.	19
3.1.1 Fluorescencia de Rayos-X (FRX).	19
3.1.2 Propiedades Texturales.	20
3.2 RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.	21
3.2.1 Catalizador monofuncional ZSM-5/ 30% alúmina.	21
3.2.1.1 Selectividad catalizador monofuncional.	23
3.2.1.2 RON, Rendimiento líquido y barril octano.	24
3.2.1.3 Discusión de resultados catalizador monofuncional.	25
3.2.2 CATALIZADORES BIFUNCIONALES.	28
3.2.2.1 Resultados catalizador bifuncional Ni / ZSM-5-Alúmina.	28
3.2.2.1.1 Selectividad catalizador de Níquel.	29
3.2.2.1.2 RON, Rendimiento líquido y barril octano.	30
3.2.2.1.3 Efecto de la carga de la serie de catalizador de Ni.	32
3.2.2.1.4 Discusión de resultados catalizador de Níquel.	32
3.2.2.2 Resultados catalizador bifuncional Mo / ZSM-5- Alúmina.	38
3.2.2.2.1 Selectividad catalizador de Molibdeno.	39
3.2.2.2.2 RON, Rendimiento líquido y barril octano.	40
3.2.2.2.3 Efecto de la carga de la serie de catalizador de Mo.	41
3.2.2.2.4 Discusión de resultados catalizador de Molibdeno.	42
3.2.2.3 Resultados catalizador bifuncional Pt / ZSM-5- Alúmina.	47
3.2.2.3.1 Selectividad catalizador de Platino.	48
3.2.2.3.2 RON, Rendimiento líquido y barril octano.	50
3.2.2.3.3 Efecto de la carga de la serie de catalizador de Pt.	51

3.2.2.3.4	Discusión de resultados catalizador de Platino.	51
3.2.2.4	Resultados catalizador bifuncional Ru / ZSM-5- Alúmina.	53
3.2.2.4.1	Selectividad catalizador de Rutenio.	55
3.2.2.4.2	RON, Rendimiento líquido y barril octano.	57
3.2.2.4.3	Efecto de la carga de la serie de catalizador de Ru.	58
3.2.2.4.4	Discusión de resultados catalizador de Rutenio.	58
CAPITULO 4		
4.0	Discusión general.	59
4.1	Catalizador de Platino (0.2- 0.6%).	62
4.2	Catalizador de Rutenio (1-3%).	63
4.3	Catalizador de Molibdeno (3-9%).	64
4.4	Catalizador de Níquel (1-3%).	65
4.5	Comportamiento de las reacciones más importantes de Hidroconversión Selectiva.	67
4.5.1	Reacciones de desintegración.	67
4.5.2	Reacciones de isomerización.	67
4.5.3	Reacciones de alquilación.	68
CONCLUSIONES		71
BIBLIOGRAFIA		73
ANEXOS		76
Anexo A.	Preparación del catalizador monofuncional.	76
Anexo B.	Preparación de los catalizadores bifuncionales.	77
Anexo C.	Resultados de actividad catalítica de los catalizadores Monofuncional y bifuncionales en sus tres etapas.	79

RESUMEN

Debido a la alta concentración de azufre en la gasolina de FCC, actualmente este corte no se aprovecha en su totalidad para la formulación de gasolinas Pemex premium y magna-sin. Con la finalidad de utilizar esta corriente en mayor proporción y al mismo tiempo cumplir con las especificaciones futuras en lo que respecta al contenido de azufre (50 ppm.), en esta tesis se propone un proceso dual de postratamiento de la gasolina FCC, que consiste de: una primera etapa de hidrodesulfurización en la que se elimina azufre; pero al mismo tiempo se pierde octano, y una segunda etapa destinada a la recuperación de octano (hidroconversión selectiva). Esta segunda etapa es la que requiere de un conocimiento más profundo en lo que respecta al comportamiento del catalizador, ya que es un proceso nuevo y poco documentado en la literatura. Por lo tanto, en esta tesis la investigación se enfocará al estudio de la etapa de hidroconversión selectiva.

En un trabajo paralelo con cargas sintéticas modelo [8], se ha demostrado que es posible llevar a cabo la recuperación de octano de mezclas de parafinas (heptano) y aromáticos (benceno y tolueno) utilizando catalizadores a base de metales (Pt, Ni, Mo) y zeolita HZSM-5 en una matriz de alúmina. Sin embargo, no se tiene un conocimiento claro del efecto respecto que tienen, sobre estos catalizadores, los compuestos de nitrógeno presentes en la carga de alimentación. Se sabe de una forma general que estos compuestos envenenan los sitios ácidos de la zeolita.

Por lo anterior, el presente trabajo se enfocará a estudiar el efecto que tiene la presencia de quinoleína en la carga de alimentación sobre el RON, el rendimiento líquido y el barril octano (RON x rendimiento Líquido.) de una mezcla de parafinas (n-heptano), aromáticos (tolueno) y nafténicos (metil-ciclohexano) en un proceso de hidroconversión selectiva que utiliza catalizadores metal / zeolita-alúmina. La zeolita HZSM5 fue seleccionada por sus propiedades ácidas y de selectividad de forma. Los metales Ni, Mo, Ru y Pt se seleccionaron por tener propiedades hidrogenantes diferentes

y con el objeto de variar la relación de funcionalidades ácido/metal del catalizador. Para este trabajo se seleccionaron condiciones moderadas de proceso, similares a las que se utilizan en el proceso de hidrotratamiento (315°C, 400 lb/ in² y LHSV de 2.4 h⁻¹).

Los resultados del estudio indican que la presencia de una función metálica en el catalizador monofuncional HZSM5(30)-alúmina incrementa su resistencia al envenenamiento por compuestos de nitrógeno. Adicionalmente se observa que es posible incrementar el número de octano (RON) de la carga sintética con los catalizadores preparados. El mayor incremento de octano se obtuvo con el catalizador con Pt(0.2)/HZSM5(30)-alúmina, en ausencia y presencia de quinoleína.

Sin embargo, se obtuvo una alta conversión del n-heptano, debida a un incremento de ligeros y bajo rendimiento líquido. El catalizador con el cual se obtuvo el mayor incremento en barril-octano fue Mo(9)/HZSM5(30)-alúmina. Este resultado se debe principalmente a que con esta formulación de catalizador se logró establecer un balance entre las reacciones de rompimiento y las reacciones de hidroconversión que dan como productos hidrocarburos de alto octano.

INTRODUCCION

Debido al problema de contaminación ambiental, originado principalmente por las gasolinas usadas en los medios de transporte, ha surgido la necesidad de reducir los niveles de contaminantes (compuestos de S y N) en estos combustibles. La industria de Refinación del petróleo ha tenido que buscar nuevas alternativas para cumplir con las especificaciones ambientales actuales y con esto obtener combustibles más limpios.

La gasolina mexicana tipo Pemex-Magna cumple actualmente con una especificación de 1000 ppm de azufre máximo y la Premium reformulada con 500 ppm. La reconfiguración del sistema nacional de Refinación contempla una reducción de S en el Pool de gasolinas a 700 ppm promedio, esta reducción aún está lejos de las tendencias internacionales, donde se espera en el corto plazo niveles máximos entre 50 y 200 ppm. De los componentes que conforman el "pool de gasolinas" la tercera parte proviene de las unidades de FCC. Al mismo tiempo esta fracción constituye la mayor fuente de contaminantes, debido a su alto contenido de azufre y aromáticos. De hecho, las gasolinas de FCC aportan aproximadamente un 90 % de azufre en el pool, limitándose el aprovechamiento del corte completo de gasolina por su alto contenido de azufre. Resulta claro que al reducir el azufre de este corte se puede obtener mayor cantidad de gasolina más limpia y con esto aprovechar mejor esta fracción, permitiendo con esto la reducción en la importación de gasolina de alto octano.

Dos alternativas tecnológicas que se visualizan para aprovechar mejor el corte de gasolina FCC son:

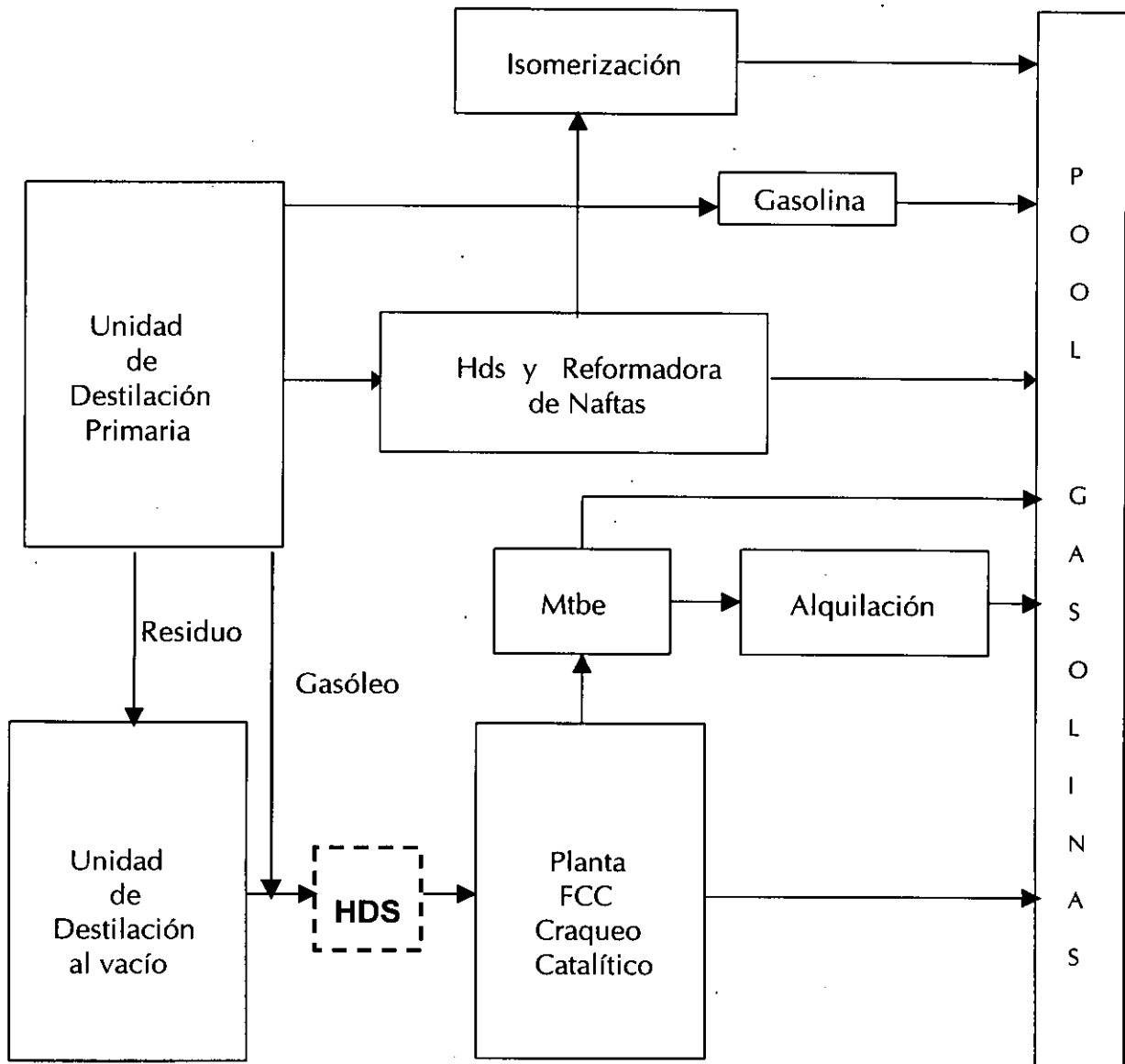
Hidrotratamiento de la carga a FCC.

En la Figura 1 se presenta un esquema del hidrotratamiento (HDS) de los gasóleos de vacío, siendo estos la carga a las unidades de FCC. En general este arreglo permite reducir el contenido de azufre de 2200 a 50 ppm. en la gasolina catalítica. Sin embargo, este proceso necesita de grandes inversiones de capital, pues se requieren condiciones severas de operación (T y P) y alto consumo de hidrógeno.

En México se tiene ya una cierta experiencia con esta opción. En 1991 [1] Pemex Refinación operó con hidrotratamiento de la carga al proceso de FCC en la Refinería de

Salina Cruz, teniendo como resultado principal el incremento de la calidad de la gasolina obtenida, la cual presentó un contenido de azufre de 800 ppm. Esto contrasta con los valores anteriores observados sin hidrodesulfurar la carga, los cuales eran superiores a 2000 ppm. Adicionalmente, se incremento el índice de octano (1 unidad) y en 2% el rendimiento líquido de esta corriente. Sin embargo, debido a la gran demanda de gasolina, actualmente esta planta de hidrotratamiento se utiliza para hidrodesulfurar naftas ligeras.

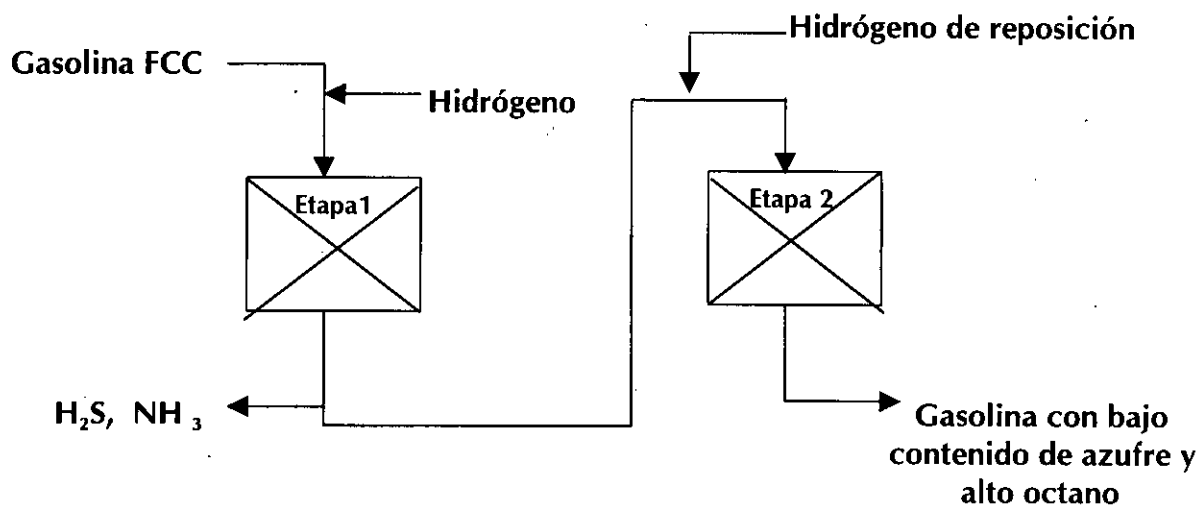
Figura 1. Hidrotratamiento de la carga a FCC.



Procesamiento del corte de gasolina proveniente de la unidad de FCC. (hidrodesulfuración- hidroconversión selectiva).

La hidrodesulfuración del corte de gasolinas FCC se encuentra acompañado de la saturación de olefinas lo cual reduce el índice de octano de la gasolina procesada. Debido a lo anterior se necesita llevar a cabo una conversión selectiva de moléculas de bajo octano (parafinas lineales y aromáticos no alquilados), en moléculas con alto octano (isoparafinas y aromáticos alquilados) para recuperar el octano perdido en el proceso de HDS. Tomando en cuenta los requerimientos de contenido de S y octano, se puede proponer un proceso dual representado en la Figura 2.

**Figura 2. Proceso de hidrot ratamiento de gasolina catalítica
Con recuperación de octano.**



Etapa 1 = Hidrot ratamiento
Etapa 2 = Hidroconversión Selectiva

En la primera etapa se llevara a cabo la hidrodesulfuración y la hidrogenación de la gasolina sobre un catalizador convencional a base de NiMo/ Al₂O₃ ó CoMo/ Al₂O₃. La segunda etapa tiene como objetivo recuperar el octano perdido

en la primera etapa, por lo que se necesita un catalizador que sea selectivo y que transforme las moléculas de bajo octano.

La literatura indica que existen procesos en donde se llevan a cabo transformaciones selectivas similares usando catalizadores zeolíticos [2]. El proceso Selectoforming, usado para hidrodesintegración selectiva de las parafinas lineales de C_5 - C_9 , comercializado por la Mobil Oil [3-4] desde 1960 emplea erionita que es una zeolita con poro pequeño (3.5 x 5.3 Å). El proceso M-Forming [5] también de la Mobil Oil usa un catalizador de Ni / ZSM-5. Las ventajas de la zeolita ZSM-5 son: tamaño de poro adecuado (5.3 x 5.6 Å) para este proceso ya que permite que sólo las parafinas normales o las isoparafinas con una ramificación metilo, en el rango de las gasolinas, accedan a los poros (selectividad de forma) y participen en reacciones de desintegración secundarias, eliminando así los componentes de bajo octano [6-7].

Con base en estudio previo [8] realizado en la UNICAT-FQ se probó la viabilidad de esta segunda alternativa, pero al mismo tiempo se detectó la importancia de estudiar el problema de envenenamiento del catalizador por la presencia de compuestos de azufre y nitrógeno en la carga de alimentación. Este es el problema que abordará el presente trabajo.

Se propone utilizar un catalizador con características bifuncionales: La función ácida la aportará una zeolita con selectividad de forma (HZSM5) incorporada en una matriz de alúmina y la función hidrogenante la aportará un metal (los metales de estudio serán Ni, Mo, Ru, Pt). Estos metales fueron seleccionados en base a su fuerza hidrogenante, siendo para el níquel débil, para el molibdeno y rutenio intermedia y fuerte para el platino. Se estudiarán dos niveles carga metálica con objeto de variar la relación de funcionalidades ácido/ metal, que es la que determina las rutas de reacción en un catalizador bifuncional de hidoconversión.

OBJETIVO

Analizar el comportamiento, en términos de RON, rendimiento líquido y barril octano, de catalizadores metal/ zeolita HZSM5-alúmina (metal: Ni, Mo, Ru o Pt) en la hidroconversión selectiva de una mezcla modelo de gasolina de desintegración hidrotratada con la siguiente composición en volumen: 70% n-heptano, 20% tolueno, 10% metilciclohexano, contaminada con S, con y sin la presencia de compuestos de nitrógeno (quinoleína).

CAPITULO I

ANTECEDENTES

De los procesos propuestos para lograr la reducción de azufre en la gasolina FCC, el proceso dual de Hidrotratamiento-Hidroconversión selectiva, se ha tomado como base de estudio para este trabajo. A continuación se describen las características más importantes de este proceso, tomando como referencia la información disponible de procesos similares.

Los procesos de Hidrotratamiento (HDT) se utilizan cuando se desea purificar un corte de petróleo por medio de la reacción de los compuestos de S y N presentes con hidrógeno, en presencia de un catalizador. Los procesos que se llevan a cabo durante el HDT reciben diferentes nombres, según sea la reacción empleada para eliminar el compuesto deseado:

Reacción		Compuesto a eliminar
Hidrodesulfuración	HDS	Azufre
Hidrogenitrogenación	HDN	Nitrógeno
Hidrodemetalización	HDM	Metales (V, Ni, etc.)
Hidrogenación	HYD	Aromáticos, olefinas

La HDS es un proceso de gran utilidad en el sistema nacional de refinerías. Mediante este proceso se efectúa la eliminación de compuestos de azufre contenidos en los diferentes cortes del petróleo, en presencia de un catalizador, usualmente $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en un reactor de lecho fijo. Las reacciones de HDS y HDN son exotérmicas del tipo hidrogenólisis, y se caracterizan por el rompimiento del enlace carbón-heteroátomo. Los procesos de Hidrodesulfuración (HDS) se conocen con mucho detalle, tanto en sus formulaciones de catalizadores, como en las condiciones de operación [9]. Sin embargo, dado que el proceso de hidroconversión selectiva (proceso

para recuperación de octano) es relativamente nuevo, se requiere de un estudio más profundo sobre la formulación del catalizador para evaluar su comportamiento con respecto a las rutas de reacción que promueve y respecto a la estabilidad de los catalizadores frente a la presencia de venenos tales como los compuestos de nitrógeno.

A escala comercial se han licenciado recientemente dos procesos para recuperación de octano, el proceso "OCTGAIN" y el "CDTECH". En ellos se llevan a cabo las dos etapas mostradas la figura 2. El proceso "OCTGAIN" de la Mobil [10] no ha dado información sobre el tipo de catalizador que usa, ni sobre las condiciones de operación en la etapa de hidroconversión selectiva. El proceso "CDTECH" [11] que se refiere a las mejoras en hidrodesulfuración de gasolina de FCC vía destilación catalítica, reduce en un 95% el azufre y pierde 1 unidad en el índice de octano, tampoco da a conocer la formulación del catalizador, ni las condiciones de operación.

A nivel planta piloto existe un proceso llamado "ISAL" [12] del Instituto Venezolano del Petróleo, proceso también similar al de la figura 2, en el que se efectúa un extracción intermedia para la eliminación de compuestos de azufre y nitrógeno producidos o no convertidos en la primera cama catalítica. Este proceso da a conocer de manera general la propiedad del catalizador de la segunda etapa, el cual es un catalizador bifuncional con características ácidas e hidrogenantes y fue evaluado en forma de extruído, sin embargo no da a conocer en detalle la formulación del catalizador. Las condiciones de operación en la segunda etapa son similares a las utilizadas en la etapa de hidrotratamiento ($T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 400\text{ Psig}$, $LHSV = 1\text{ h}^{-1}$). Antes de alimentar la corriente a la segunda etapa de reacción, el proceso reduce al mínimo el nivel de azufre y nitrógeno (menos de 10 partes por millón de N). Considerando que la corriente final de gasolina catalítica tiene contaminantes de azufre y nitrógeno, resulta necesario que los catalizadores sean resistentes al envenenamiento por estos compuestos, como fue mencionado en la introducción.

De la revisión de los tres procesos mencionados con anterioridad se concluye que el punto clave en su desarrollo radica en el conocimiento a profundidad del comportamiento catalítico de la etapa de hidroconversión selectiva (recuperación de octano).

Entre las reacciones deseadas más importantes para incrementar octano en la corriente final de FCC se tiene: isomerización de las n-parafinas y nafténicos, y alquilación de aromáticos. Por lo cual se requieren los sitios ácidos del catalizador bifuncional además se requieren sitios hidrogenantes porque se generan olefinas a partir de las parafinas y se hidrogenan los productos insaturados, que son los que forman carbón en el catalizador.

A continuación se describen los principales componentes de los catalizadores bifuncionales para llevar a cabo la hidroconversión selectiva.

Componente ácido del catalizador (zeolita).

Por las necesidades del proceso, para el diseño del catalizador se requiere de una función ácida, cuyo objetivo es transformar las moléculas de bajo octano (parafinas lineales) en moléculas de mayor índice de octano (isómeros). Para efectuar esta función en forma selectiva, es necesario contar con una zeolita ácida que tenga un tamaño de poro mediano (5 Å), la cual presentara selectividad de forma hacia las parafinas lineales principalmente. Entre las zeolitas con poro mediano se cuenta con la ZSM-5 que se usa en procesos similares [6], la cual se caracteriza por su alta resistencia a la desactivación por formación de carbón [12].

Respecto a la composición de la zeolita, se sabe que su relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es la que determina las propiedades ácidas del catalizador [13-16], y por lo tanto sus características de actividad, selectividad y estabilidad. La relación usada en este trabajo es de 23. La estructura de la zeolita ZSM-5 consta de un conjunto de canales

sinusoidales como se muestran en las figuras 3 y 4, interconectados con un conjunto de canales rectos, cada uno con abertura de anillos de diez miembros.

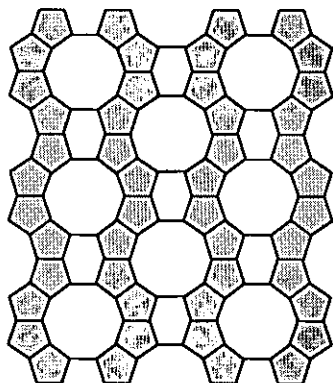


Figura 3

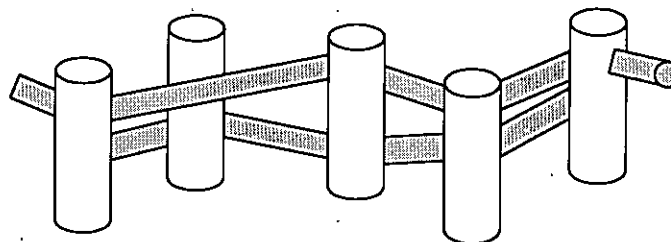


Figura 4

Componente hidrogenante (metal) [17].

La principal función del componente hidrogenante, además de ser la fase activa en el mecanismo de hidroconversión, es mejorar la vida y regenerabilidad del catalizador. Normalmente se necesita adicionar una pequeña cantidad de un componente metálico hidrogenante a la zeolita ZSM-5 para incrementar la hidrogenación de los precursores de coque y así reducir la desactivación. Por lo tanto el metal se selecciona dependiendo de la fuerza hidrogenante que sea requerida en función de la composición de la carga a tratar.

En ausencia de contaminantes de azufre y nitrógeno, los metales nobles como el Pt y Pd en pequeñas cantidades, le proporcionan al catalizador la función hidrogenante requerida. Sin embargo, estos metales se envenenan fácilmente con los compuestos de azufre y nitrógeno. Resulta interesante utilizar metales hidrogenantes en forma de sulfuros tales como: Ni, Co, Mo, Ru y sus combinaciones, de manera que se pueda tener una función hidrogenante importante sin la inconveniencia de envenenamiento por compuestos de azufre y nitrógeno.

Matriz.

La matriz del catalizador tiene como función principal proporcionar resistencia mecánica, un cierto grado de acidez y ayudar a la dispersión de las partículas de zeolita. La acción catalítica de la matriz es comúnmente considerada como nula o inexistente, por lo que su participación se reduce a ser soporte de la fase activa; sin embargo, algunas matrices como la γ -alúmina puede desarrollar una acción catalítica importante.

Esta matriz presenta propiedades ácidas que se suman a las de la zeolita. Generalmente el tipo de matriz que se menciona en la literatura para este tipo de formulación de catalizador, esta constituida por alúmina [17-19], aunque en algunas referencias se menciona el posible uso de otro tipo de matriz como silica y silica-alúmina. Esta ultima principalmente se utiliza en los catalizadores de cracking e hidrocracking, cuando se requiere proporcionar mayor acidez al catalizador [15].

Efecto de los contaminantes en la carga.

La composición de las cargas a tratar consta básicamente de parafinas, isoparafinas, aromáticos, nafténicos, y olefinas además de los contaminantes de S y N. El contenido de azufre y de nitrógeno, son puntos muy importantes que se tienen que considerar en la evaluación de la carga [20], que a continuación se describe.

En lo que se refiere a los compuestos de azufre, se concluye que su presencia en el sistema de reacción, origina un decrecimiento en la actividad y una modificación en la selectividad de catalizadores zeolíticos [21-22].

Los procesos de hidrocrqueo o hidroconversión, tienen una etapa inicial de hidrotratamiento, donde una de las reacciones importantes es la de hidrogenitrogenación, debido a que la función ácida del catalizador de hidrocracking, especialmente cuando contiene zeolita, puede ser envenenada fuertemente por compuestos de nitrógeno [23] que tienen un carácter fuertemente básico. El valor típico permitido se encuentra entre 1 y 30 ppm de nitrógeno. Una carga rica en nitrógeno debe procesarse bajo condiciones de alta presión para aumentar la velocidad de la reacción de hidrogenación que es una etapa previa e indispensable a la hidrogenitrogenación.

CAPITULO **II**

PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se describe el procedimiento para la preparación de los catalizadores. Además, se hace una breve descripción del equipo de reacción donde se llevaron a cabo las pruebas de actividad catalítica.

2.1 Acondicionamiento de la zeolita ZSM-5.

Inicialmente se dio un pretratamiento a la zeolita NaZSM-5, que consiste en calcinarla a 500°C durante 4 horas. Posteriormente se sometió a tres intercambios iónicos con NH_4NO_3 1M a 82°C durante 6 horas en cada intercambio [24], para pasar la zeolita de su forma sódica a su forma amoniacal. En los intercambios se reemplazan los iones de Na^+ de la zeolita por iones de NH_4^+ . El amoníaco se elimina durante la calcinación (12 horas a 500°C), dando como resultado la zeolita en forma ácida o protónica, que es como se utilizó en el presente estudio.

2.2 Preparación del catalizador monofuncional.

Se preparó una muestra de γ -alúmina, mediante calcinación (500 °C, 4 h) de boehmita catapal "B" (ver anexo A).

Como ejemplo, se describirá el procedimiento para preparar un Lote de 10 gramos de catalizador monofuncional con 30% HZSM-5 [8] y 70% γ -alúmina.

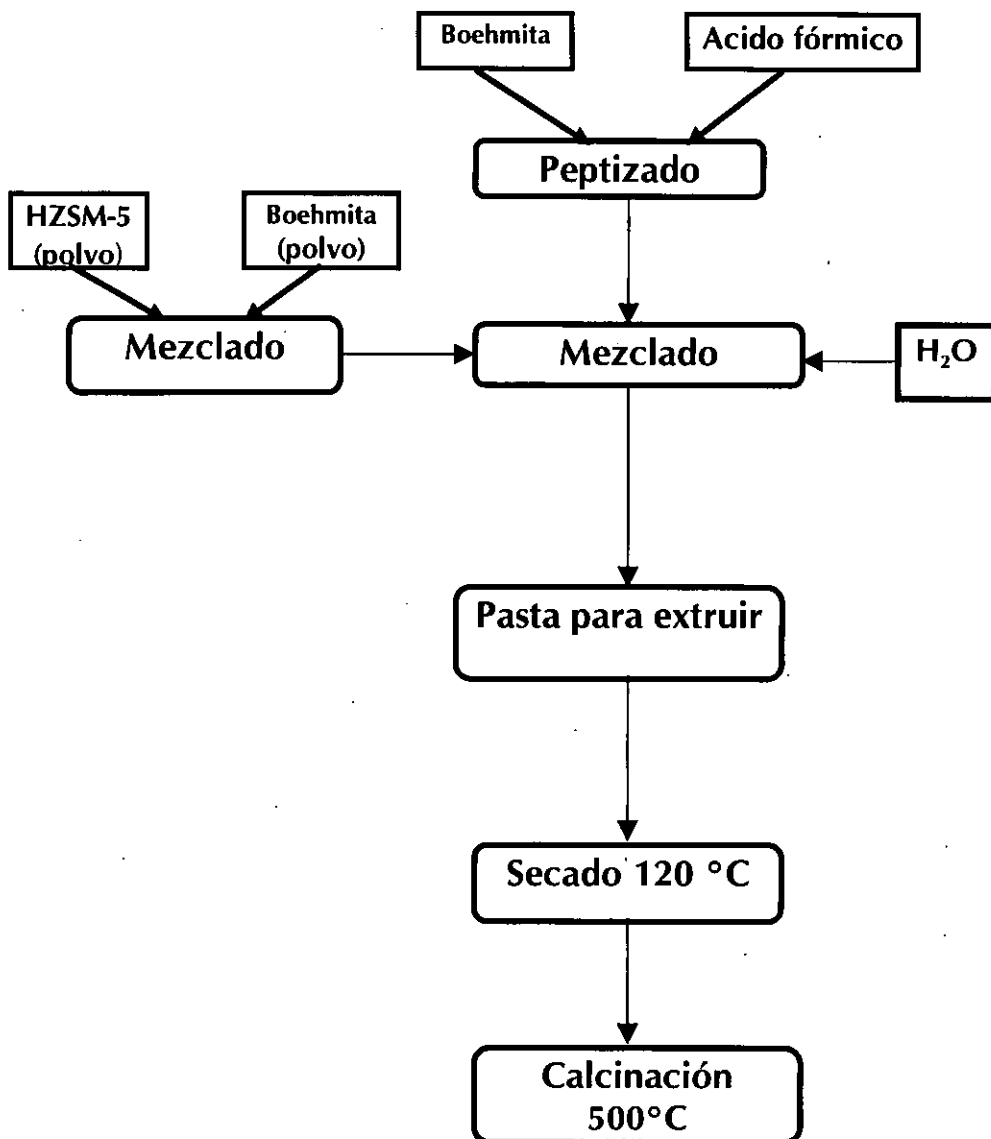
1. Tomar el 10% del total de la boehmita catapal "B" que se utilizará y agregar 7.954 ml. de ácido fórmico (HCOOH al 5%), agitar 1 hora y dejar en reposo 2 horas. De esta manera se obtiene un gel.

2. Pesar 3 gramos de HZSM-5 y mezclar en seco con el 90% restante de boehmita catapal "B", la muestra se homogeniza en forma manual por agitación. Posteriormente se adiciona esta mezcla a la solución del punto anterior. El producto se agita intensamente hasta homogenizar la pasta resultante.
3. La pasta del punto anterior se pone en una jeringa y se extruye.
4. Los extruídos formados, se dejan secar durante 24 horas a temperatura ambiente.
5. Cortar los extruídos a un tamaño aproximado de 0.5 cm.
6. Secar a 120°C por 4 horas.
7. Calcinar a 500°C por 4 horas.

El catalizador monofuncional será: **30% peso HZSM-5 / 70% peso γ -alúmina.**

En la figura 5 se resume el procedimiento de preparación de los catalizadores.

Figura 5. Procedimiento de preparación de los catalizadores.



2.3 Preparación del catalizador bifuncional.

La técnica para la impregnación del metal sobre el catalizador monofuncional fue impregnación incipiente por volumen de poro. Para la impregnación de los diferentes metales utilizados en este estudio se usaron las siguientes sales:

METAL (% peso)	SAL EMPLEADA
Ni (1,3%)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Mo(3,9%)	$(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Pt (0.2,0.6%)	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ru(1,3%)	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A manera de ejemplo, se describe a continuación la preparación de un lote de 8 gramos de catalizador bifuncional con 1% Ni:

1. Se tomaron 7.92 gramos de catalizador monofuncional ZSM-5 / γ -alúmina.
2. El volumen de poro para el catalizador monofuncional es de 0.56 ml/gramo (ver **anexo B**) y se calculo el volumen necesario para 7.92 g de catalizador, siendo este de 4.4 ml.
3. Se preparó una solución conteniendo 0.4469 gramos de sal de Ni $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, aforándose a 5.0 ml. de agua. Con esta solución (4.4 ml.) se impregnaron los 7.92 gramos del catalizador monofuncional.

La Tabla 1 resume las cantidades empleadas para la preparación de los distintos lotes de catalizador.

Tabla 1. Impregnación de metales.

Catalizador Bifuncional 8 gramos	Catalizador Monofuncional gramos	Sal usada En gramos y aforada a 5 ml.	Volumen Empleado Solución de sal ml.
1%Ni/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	7.920	0.4469	4.4
3%Ni/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	7.760	1.3683	4.3
3%Mo/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	7.760	0.5082	4.3
9%Mo/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	7.280	1.6250	4.1
0.2%Pt/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	7.984	0.0475	4.5
0.6%Pt/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	7.952	0.1430	4.4
1%Ru/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	7.920	0.2334	4.4
3%Ru/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	7.760	0.7146	4.3

Después de la impregnación los catalizadores se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas y posteriormente a 110°C por 24 horas. Finalmente se calcinaron a 500°C durante 4 horas, excepto el catalizador con rutenio el cual no se calcinó para evitar la formación de óxidos de Ru que son muy estables y se sulfuran con dificultad [25].

2.4 Procedimiento experimental para pruebas de actividad catalítica.

El procedimiento se inicia pesando 1.5 gramos de catalizador seco, posteriormente se determina el volumen que ocupa utilizando una probeta graduada (en promedio el volumen determinado fue de 2.2 ml.). A continuación se carga el catalizador diluido con material inerte en el reactor, depositando tanto en la parte superior como inferior una cama de 1.4 ml. de carborondum (material inerte). Posteriormente se procede a sellar el reactor y se realiza la prueba de hermeticidad con nitrógeno, a una presión de 1.5 veces la presión de trabajo (que se fijó en 600 lb/in²). Al finalizar la prueba de hermeticidad se comienza el calentamiento, haciendo pasar nitrógeno a un flujo de 80 (ml/min) hasta alcanzar la temperatura de 300°C, la cual se mantiene por una hora para eliminar la humedad presente en el catalizador.

Antes de dar inicio a la prueba de actividad catalítica, el catalizador se somete a un proceso de sulfuración in situ con el objeto de generar el sulfuro del metal correspondiente. La sulfuración se llevó a cabo con una mezcla de CS₂ (3% peso de S) en ciclohexano, la cual se alimenta con la bomba de alta presión y se mezcla con una corriente de hidrógeno de 100 (ml/min) y se hace pasar sobre el catalizador a una presión de 400 (lb/in²) y a una temperatura de 300°C durante 4 horas.

Con el catalizador sulfurado se procede a realizar la reacción, la cual consta de tres etapas consecutivas de evaluación a las mismas condiciones de operación: flujo de hidrógeno=90 ml/min, flujo de carga = 12 ml/hr, presión de operación=400 lb/in², temperatura de operación = 315°C. El muestreo del producto líquido se realizó a

intervalos de una hora, hasta cumplir tres horas en cada etapa (en total 9 horas de reacción). La secuencia del experimento se describe a continuación.

ETAPA 1.- Evaluación con carga sintética con adición continua de 100 ppm de CS₂ como fuente de H₂S.

ETAPA 2.- Adición en pulsos de 10 ppm de quinoléina, después de 3 hrs. de reacción en la etapa 1.

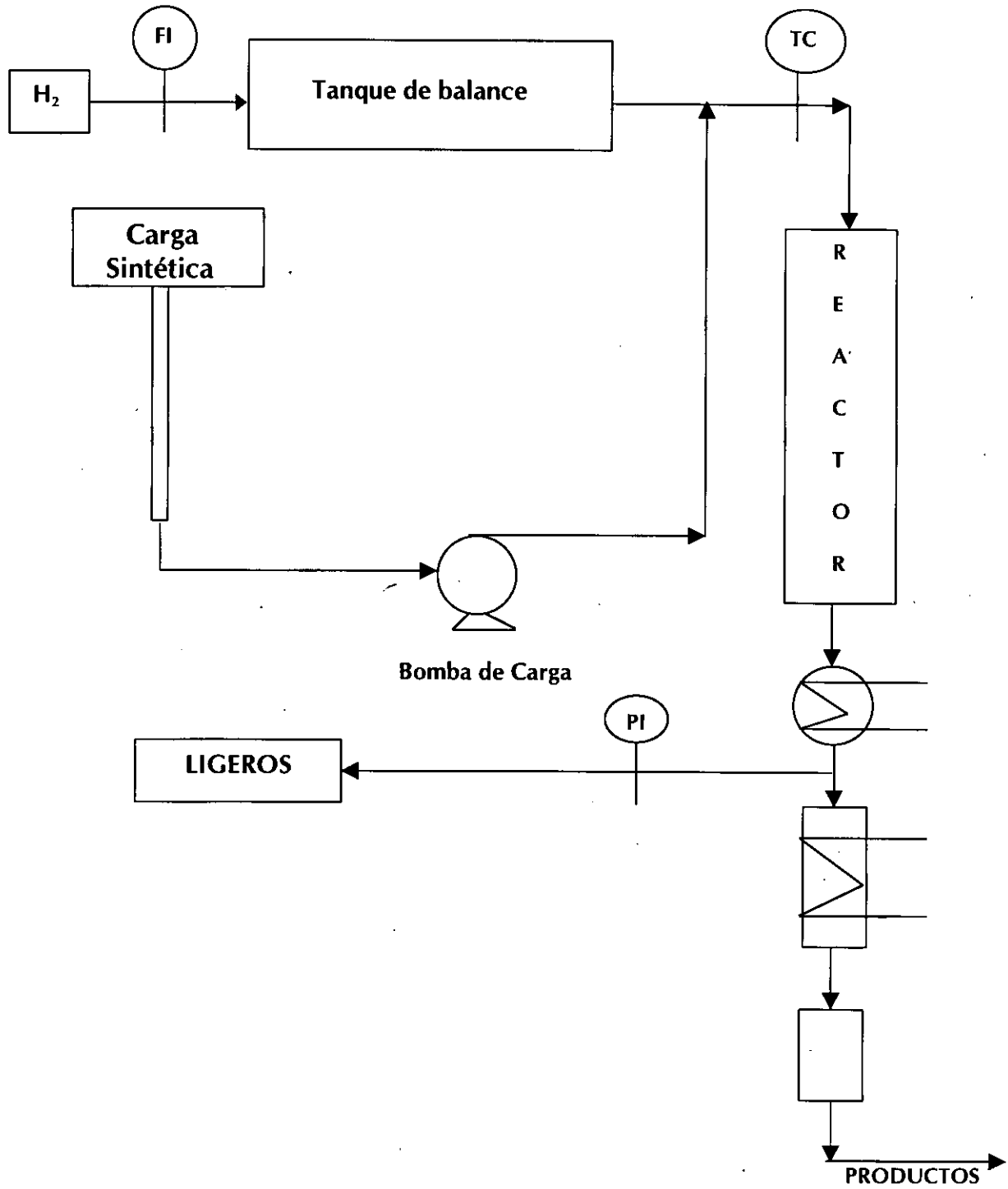
ETAPA 3.- Productos de reacción después de 6 hrs de reacción, sin quinoleína.

Estas tres etapas secuenciales se realizan para poder analizar el efecto de los compuestos de nitrógeno (quinoleína) sobre la actividad y selectividad de los catalizadores. En la primera etapa se determina la actividad inicial del catalizador, posteriormente en la segunda etapa se adiciona quinoleína a la carga, con el objeto de determinar los cambios en actividad y selectividad inducidos por este veneno, finalmente la tercera etapa sirve para comparar el estado final del catalizador contra el catalizador en la primera etapa y adicionalmente verificar si el envenenamiento producido por la quinoleína es reversible o no.

2.4.1 Descripción del equipo experimental para la Evaluación de actividad catalítica.

El equipo de reacción consta de un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 1 centímetro y 30 centímetros de longitud. El reactor esta provisto de un controlador de temperatura (TC) para mantener la operación isotérmica. Los reactivos líquidos se alimentan por medio de una bomba de alta presión marca: THERMAL SEPARATION PRODUCTS. La presión del sistema se controla por una válvula controladora de presión (PC) tipo "back pressure". A la salida del reactor se tiene un condensador de gases, operado a 0°C para evitar pérdidas del líquido por evaporación. A continuación se presenta, en la figura 6 un esquema simplificado del equipo de reacción.

Figura 6. Equipo de reacción.



2.4.2 Evaluación de la actividad catalítica.

Los catalizadores preparados se sometieron a una prueba de actividad catalítica en un reactor tubular de laboratorio operado como reactor integral. La carga utilizada consistió de una mezcla sintética de n-heptano, metil-ciclohexano y tolueno en una proporción de 70/10/20% volumen, respectivamente, tomada con base en reportes de análisis PIANO de la corriente de gasolina de la planta catalítica FCC de la Refinería de Salamanca. Las condiciones de operación para las evaluaciones de actividad catalítica, se describen en detalle más adelante.

Los productos se analizaron en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard 5890, el cual está provisto de una columna PONA de 0.2 mm de diámetro y 50 m de longitud. Además cuenta con un detector de ionización de flama (FID).

2.5 Caracterización de los catalizadores.

Adicionalmente a la prueba de actividad catalítica, los catalizadores preparados se caracterizaron por las siguientes técnicas:

- a). Fluorescencia de rayos X (FRX), para lo cual se utilizó un espectrómetro secuencial de fluorescencia de Rayos X, marca: SIEMENS (SR- 3000).

- b). La determinación del área específica y volumen total de poro, por fisorción de N₂ a 77°K (BET) se realizó en el equipo ASAP-2405, marca: MICROMERITICS.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Resultados de caracterización.

3.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Con el objeto de determinar la composición de la zeolita ZSM-5 tanto en su forma sódica como en su forma ácida, se llevo a cabo la caracterización de estas mediante fluorescencia de rayos X, el cual permite la determinación de los porcentajes de los principales componentes.

Tabla 2. Composición de la zeolita NaZSM-5.

Zeolita	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O
NaZSM-5	92.84	3.4	0.23	0.58	2.82	0.13

RELACION MOLAR : (Si / Al) = 23

Tabla 3. Composición de la zeolita intercambiada.

INTERCAMBIOS (NH ₄ NO ₃) 1 M	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O
PRIMERO	86.88	3.35	0.28	0.09	< 0.01	0.031
SEGUNDO	85.29	3.21	0.28	0.07	< 0.01	0.025
TERCERO	85.68	3.23	0.25	0.06	< 0.01	0.012

En la Tabla 2 se presenta la composición de la zeolita ZSM-5 en su forma sódica y a partir de esto se calculó que la relación molar Si/Al es de 23. Se observa que tiene un contenido de 2.82% Na₂O y contenidos menores de Fe₂O₃ y K₂O.

En la Tabla 3 se observa que la zeolita NaZSM-5 al darle tres intercambios iónicos con NH₄NO₃ 1M, desde el primer intercambio se eliminó el sodio dando < 0.01% Na₂O pasando la zeolita a su forma ácida HZSM-5.

3.1.2 · Propiedades texturales.

A continuación se presentan los resultados de fisorción de nitrógeno utilizando el modelo de BET para los catalizadores utilizados en este estudio.

Tabla 4. Area superficial y volumen total de poro.

Muestra	Area Superficial (m ² /g)	Volumen Total de poro (cm ³ /g)	Volumen de Microporo (cm ³ /g)	Area de Microporo (m ² /g)
NaZSM-5	336	0.18	(-)	(-)
HZSM-5	318	0.18	(-)	(-)
γ -Al ₂ O ₃ *	189	0.40	(-)	(-)
30% ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	253	0.38	0.0224	46.1203
3% Ni /30% ZSM-5- γ -Al ₂ O ₃	244	0.36	0.0211	35.4832
9% Mo /30% ZSM-5- γ -Al ₂ O ₃	231	0.33	0.0224	40.0100
0.6% Pt /30% ZSM-5- γ -Al ₂ O ₃	252	0.37	0.0242	42.8789
3% Ru /30% ZSM-5- γ -Al ₂ O ₃	238	0.32	0.0227	38.9198

* Obtenida de la calcinación del catalizador "B".

(-) El equipo ASAP-2405 no se programo para microporo.

En la Tabla 4 se observa que al incorporar 30% de ZSM-5 en la matriz de γ -Al₂O₃ el área superficial se incrementa de 189 a 253 m²/g (aproximadamente en 34%) y el volumen total de poro disminuye ligeramente en 5.5%. Se observa que el volumen de microporo no tiene cambios considerables, debido a que la proporción de la zeolita ZSM-5 se mantiene constante en todas las formulaciones ya que en apariencia los microporos de la zeolita no se bloquean con la incorporación de los metales. Sin embargo, la incorporación de metales origina la disminución del área superficial y volumen total de poro obtenidos en comparación con el catalizador monofuncional sin metal 30% HZSM-5/ γ -Al₂O₃, como se observa en la Tabla 5.

Tabla 5. Disminución en área superficial y volumen Total de poro.

Catalizador Bifuncional	Disminución área superficial (%)	Disminución Volumen total poro (%)
3% Ni / 30% HZSM-5- γ Al ₂ O ₃	3.7	5.5
9% Mo / 30 % HZSM-5- γ Al ₂ O ₃	9.5	15.1
0.6% Pt / 30 % HZSM-5- γ Al ₂ O ₃	0.4	2.7
3% Ru / 30 % HZSM-5- γ Al ₂ O ₃	6.3	18.7

Claramente se observa que la incorporación de Mo es la que produce las disminuciones mayores debido a la cantidad utilizada. Estos resultados indican que la distribución de Ni y Pt es más homogénea que la de Mo y Ru.

3.2 RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALITICA

3.2.1. Catalizador monofuncional ZSM-5/ 30% alúmina.

En la Tabla 6 se presenta la distribución de productos obtenida con el catalizador monofuncional presulfurado (cuya formulación es 30% HZSM-5- γ alúmina) en la reacción de hidroconversión selectiva para la carga sintética de 70% n-heptano, 10% metilciclohexano y 20% tolueno en sus tres etapas de reacción.

En la tabla 6 los productos se han agrupado para facilitar su interpretación. Los productos ligeros se componen principalmente de compuestos de 3 y 4 átomos de carbono. El grupo C₅-C₇ esta constituido principalmente por isoparafinas y cicloparafinas. Paralelamente el grupo C₈⁺ esta formado por compuestos aromáticos alquilados.

En los resultados lo primero que se observa es un descenso pronunciado en el % de n-heptano, mientras que los otros reactivos (metilciclohexano y tolueno) presentan

una ligera caída en el % de composición. Al mismo tiempo, aumenta el % de ligeros. De los resultados de la tabla 6, se puede decir que los principales componentes que incrementan el número de octano (RON) con este catalizador son los aromáticos alquilados (1 metil 4 propil benceno, 1 metil 4 i-propil benceno) y en segundo término las isoparafinas (i-butano, i-pentano).

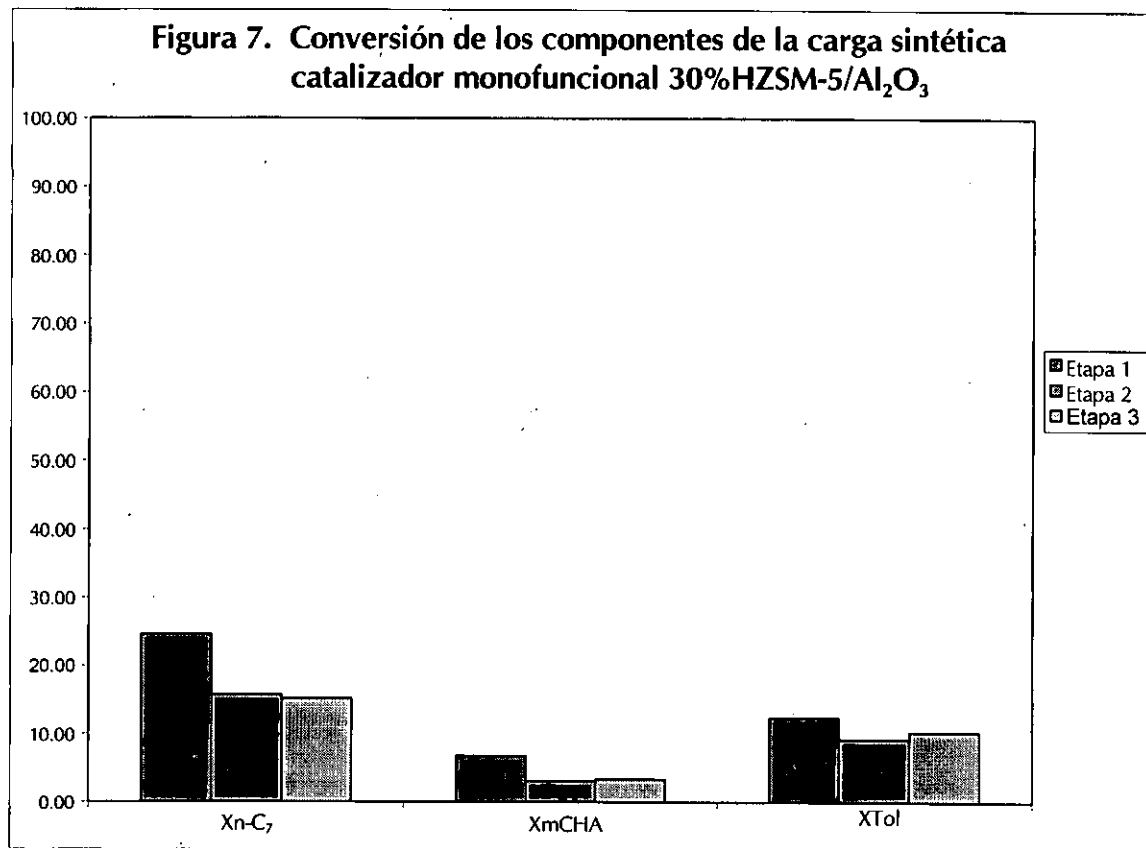
**Tabla 6. Resultados de actividad catalítica
 Catalizador monofuncional.**

		ETAPA No.1	ETAPA No.2	ETAPA No.3
CATALIZADOR		30%HZSM-5-Al ₂ O ₃	30%HZSM-5- Al ₂ O ₃	30%HZSM-5- Al ₂ O ₃
CARGA	% Peso	% Rend.	% Rend.	% Rend.
n-Heptano	64	48.2250	53.8920	54.2357
Metilciclohexano	11	10.2591	10.6545	10.6299
Tolueno	25	21.8882	22.6875	22.4199
PRODUCTOS				
< C ₄		14.6196	8.9623	9.6702
C ₅		1.3453	1.0114	0.8270
C ₆		1.0102	0.4341	0.3456
C ₇		0.1428	0.2237	0
C ₈		0.1277	0	0
C ₉		0.2072	0.1334	0.1085
C ₁₀		1.1230	0.9932	0.8603
> C ₁₀		100.523	1.0076	0.9031
Total	100	100.00	100.00	100.00
Rend. Líq.(%)	100	88	93	92
RON	32.78	39.89	37.45	36.67
Barril-Octano	32.78	35.10	34.83	33.74

Con respecto a las conversiones (ver figura 7), en la primera etapa se observa que el n-heptano presenta una mayor conversión, dando 24.65% en comparación con el metilciclohexano que es de 6.74% y el tolueno de 12.45%, por lo que el orden de reactividad es: **n-heptano > tolueno > metilciclohexano.**

Comparando la primera con la tercera etapa de reacción, se observa que las conversiones disminuyen, para el n-heptano en 9.39 %, el metilciclohexano en 3.38% y

el tolueno en 2.13%. Estos resultados indican que los sitios activos (ácidos y metálicos) del catalizador sufren un envenenamiento irreversible por la adición de la quinoleína en la segunda etapa, debido a que la adsorción de este compuesto de nitrógeno sobre el catalizador es muy fuerte, lo cual coincide con reportes previos [2].

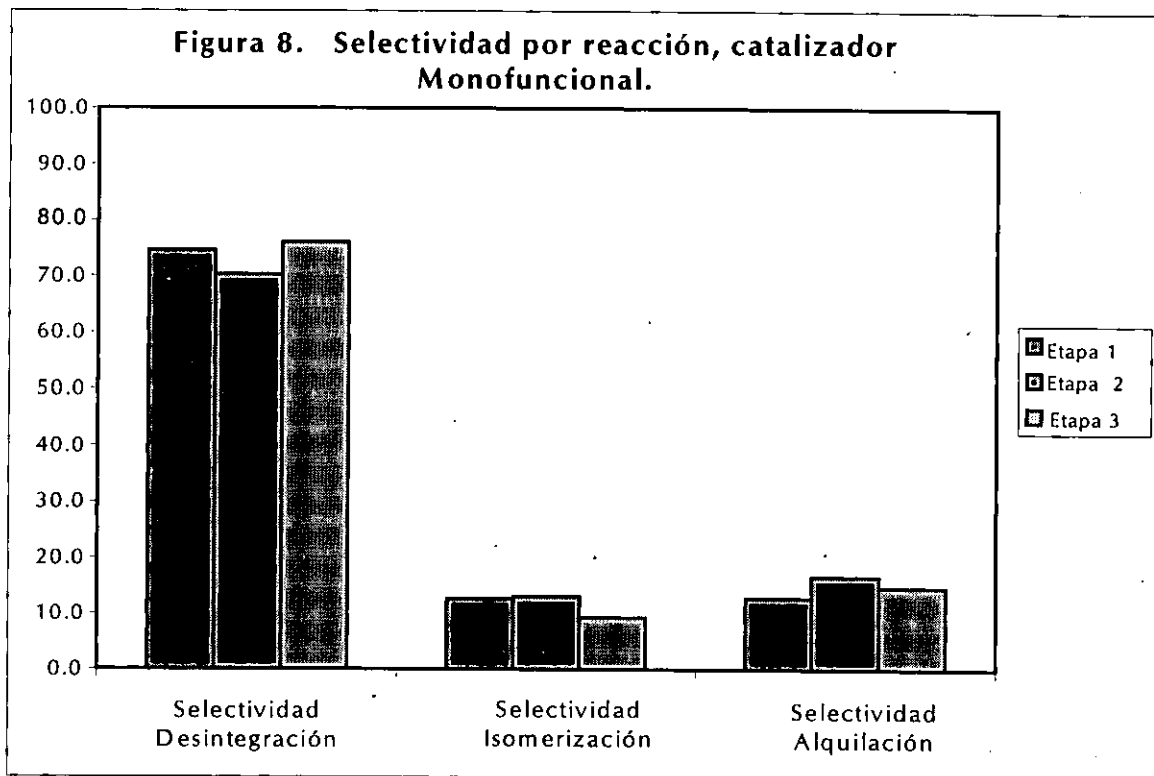


3.2.1.1 Selectividad catalizador monofuncional.

Analizando la distribución de productos por grupos se observa que el catalizador promueve las siguientes reacciones (ver tabla 11 y figura 8):

Desintegración > Alquilación de Aromáticos > Isomerización

Es interesante hacer notar que en las tres etapas de reacción, se mantiene aproximadamente la misma selectividad por reacción, lo cual indica un envenenamiento no selectivo de los sitios catalíticos, posiblemente por deposición de carbón o por envenenamiento irreversible por la quinoleína.

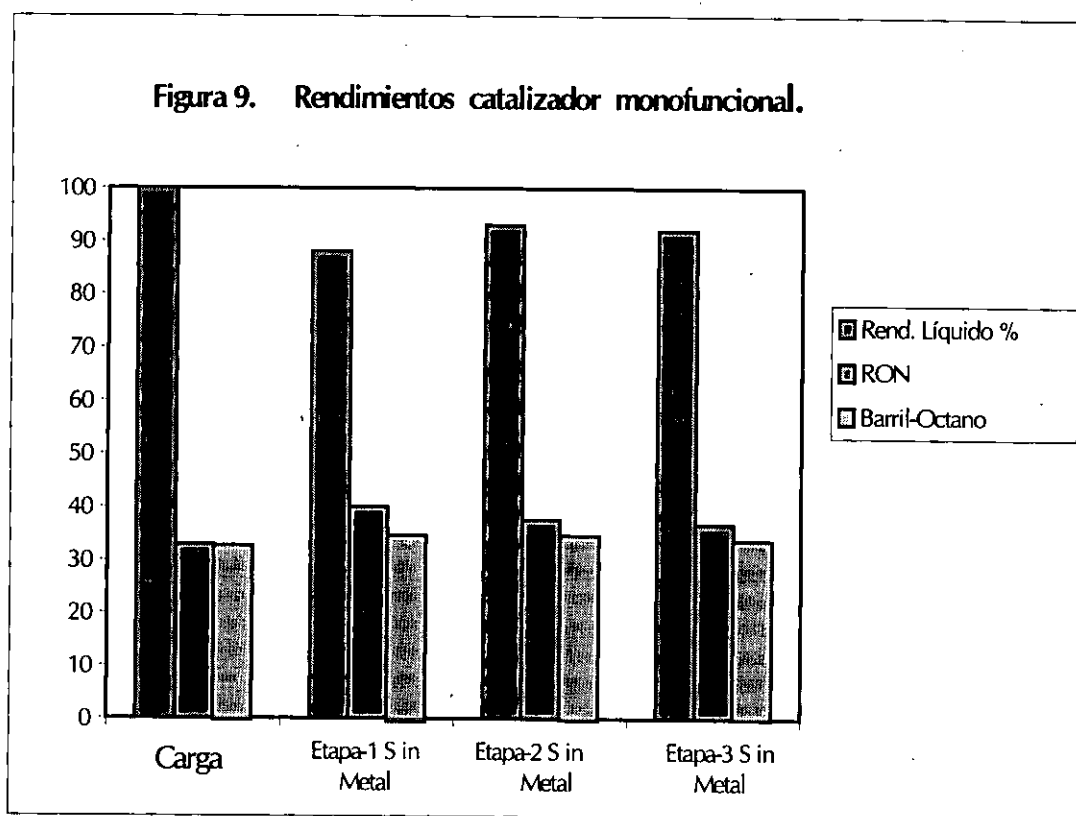


3.2.1.2 RON, Rendimiento líquido y barril octano.

Al hacer el análisis de los resultados obtenidos con el catalizador monofuncional (ver figura 9) se observa que el número de octano (RON) inicial en la carga sintética es de 32.78 unidades, el cual se incrementa a 39.89 unidades en la primera etapa y posteriormente disminuye en la segunda y tercera etapa a 37.45 y 36.67 unidades respectivamente. Esto indica claramente el efecto de los compuestos de nitrógeno que envenenan los sitios ácidos del catalizador. Lo anterior se ve también reflejado en un

incremento en el rendimiento líquido de 5 y 4% de la segunda y tercera etapa respectivamente.

Comparando la primera con la tercera etapa se observa que el número de octano (RON) disminuyó en 3.22 unidades. Sin embargo, el RON del producto es siempre mayor que el RON de la carga.



3.2.1.3 Discusión de resultados catalizador monofuncional.

El comportamiento para el catalizador monofuncional en la segunda etapa, se puede explicar considerando que la quinoleína, que es una base fuerte [26], tiende a interaccionar con los sitios ácidos del catalizador provocando su neutralización. Por lo tanto la disminución de actividad observada en el catalizador monofuncional en presencia de compuestos de nitrógeno se debe al bloqueo parcial de los sitios ácidos del catalizador. A pesar de que se observa una disminución en la actividad del catalizador

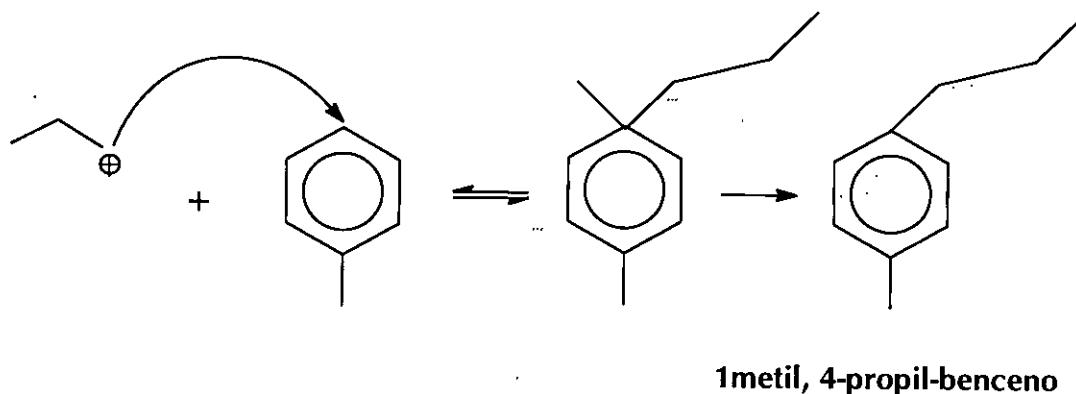
en la segunda y tercera etapa, la distribución de productos permanece constante, lo que indica que el envenenamiento ocasionado por la presencia de quinoleína es no selectivo. Sin embargo, no fue posible determinar cuanto del envenenamiento se debió a la neutralización de los sitios ácidos.

Un análisis detallado de la distribución de productos, indica lo siguiente:

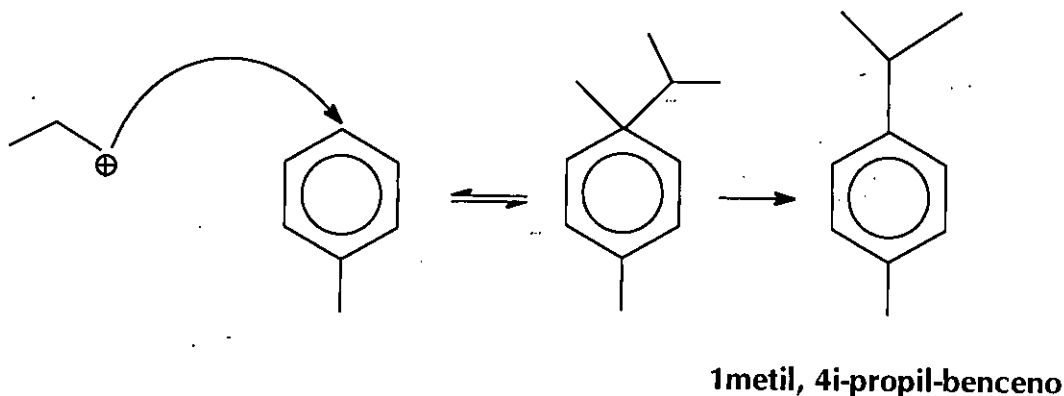
(1). Los componentes aromáticos C_{10} (1 metil 4-propil benceno, 1 metil 4i-propil benceno) se encuentran en mayor proporción y aportan el mayor incremento en el número de octano del producto líquido.

Los aromáticos alquilados C_{10} provienen de reacciones de alquilación entre los aromáticos presentes en la carga y los fragmentos ligeros del tipo C_3 y C_4 , generados en la desintegración del n-heptano. En el esquema 1 [8] se muestran las etapas correspondientes a la adición del ion carbenio n-propilo generado en el rompimiento de n-heptano al anillo aromático del tolueno, el cual consiste en reemplazar un protón con un grupo alquilo en la molécula de hidrocarburo (tolueno), formando un enlace C-C y como consecuencia la eliminación de un protón del anillo aromático, dando lugar a la formación del producto final alquilado (1 metil, 4-propil benceno). En el esquema 2 [8] la secuencia es similar al esquema 1, solo se diferencia en la molécula que alquila, que para este caso es el ion carbenio i-propilo, dando como producto el 1 metil 4i-propil benceno. Sin embargo los resultados experimentales, indican que el mecanismo ocurre preferentemente hacia el producto 1 metil, 4-propil benceno.

ESQUEMA 1



ESQUEMA 2



(2). Por cada isoparafina C_5 formada (i-pentano) se tiene 2.3 veces la parafina normal C_5 (n-pentano) promedio para todos los casos, estos componentes contribuyen también de forma importante al incremento de octano. Se sabe, por cálculos teóricos de equilibrio [27] para las condiciones industriales de una planta de isomerización C_5 y C_6 que se obtienen relaciones molares $i C_5 / n C_5$ de 5.4 y 5.1 a 135 °C y 145 °C respectivamente, por lo que la tendencia teórica coincide, en principio, con la relación experimental encontrada.

(3). La proporción de C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , y C_8 fue en términos generales pequeña, observándose un porcentaje mayor en los grupos C_6 (primera etapa = 0.63%, segunda etapa = 0.39% y tercera etapa = 0.22%), siendo los componentes mas importantes los 2 etil buteno y t-4 metil 2-penteno. Estos resultados están de acuerdo con lo esperado, ya que al no poseer una función hidrogenante este catalizador monofuncional presenta una actividad relativamente baja para saturar las olefinas.

3.2.2 CATALIZADORES BIFUNCIONALES

3.2.2.1 Resultados catalizador bifuncional Ni / ZSM-5-Alúmina.

En la Tabla 7 se presenta la distribución por grupos para el catalizador cuya formulación es 1-3% Ni / 30% HZSM-5- γ -alúmina.

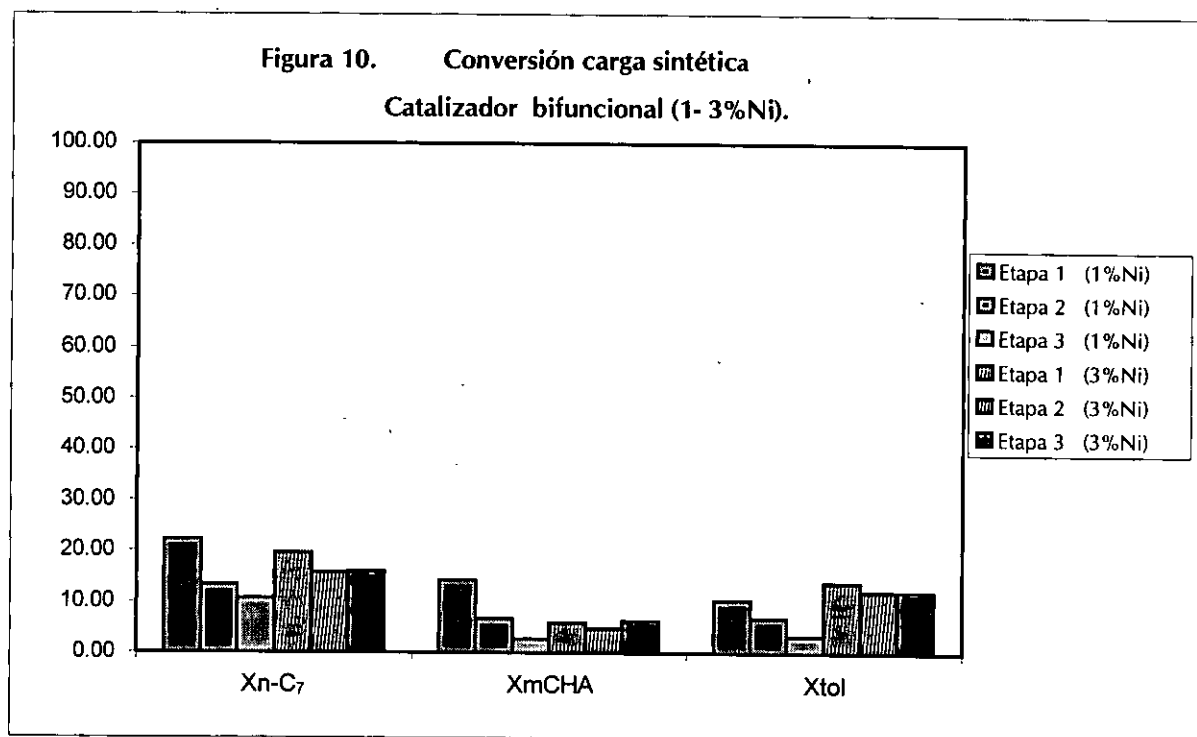
Tabla 7. Resultados de actividad catalítica del catalizador Ni (1-3%)

		ETAPA No.1	ETAPA No.2	ETAPA No.3	ETAPA No.1	ETAPA No.2	ETAPA No.3
CATALIZADOR		1% Ni	1% Ni	1% Ni	3% Ni	3% Ni	3% Ni
CARGA	% peso	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.
n-Heptano	64	49.8273	55.5261	57.1864	51.4836	53.9869	53.8256
m-Ciclohexano	11	9.4425	10.2652	10.7026	10.3581	10.4818	10.3106
Tolueno	25	22.4149	23.2766	24.1739	21.5446	21.9940	22.0095
PRODUCTOS							
< C ₄		12.7612	8.9299	4.8533	9.6519	8.2636	9.0579
C ₅		1.3262	0.6606	0.8702	1.6409	1.1191	0.9487
C ₆		1.0891	0.1892	0.4016	1.4101	0.5937	0.5135
C ₇		0.3163	0	0	0.4040	0.3104	0.2732
C ₈		0.1173	0	0	0	0	0
C ₉		0.2050	0	0.1195	0.3778	0.1691	0.1460
C ₁₀		1.3584	1.0426	0.9137	1.4888	1.2984	1.2261
> C ₁₀		1.1419	0.1098	0.7788	1.643	1.7833	1.6889
Total	100	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Rend. Lfq.(%)	100	90	92	96	93	93	92
RON	32.78	39.80	35.83	36.13	38.97	36.54	36.20
Barril-Octano	32.78	35.82	32.96	34.68	36.24	33.98	33.30

En la figura 10 se observa que las conversiones en la tercera etapa con 1% de Ni el n-heptano presenta una mayor conversión, dando 10.65% en comparación con el metilciclohexano que es de 2.70% y el tolueno de 3.30%. Al aumentar el contenido de Ni a 3% el n-heptano también tiene una mayor conversión (15.90%), lo mismo que el metilciclohexano (6.27%) y (11.96%) el tolueno. El orden de reactividad es:

n-heptano > tolueno > metilciclohexano.

Comparando el catalizador de Ni (1-3%) con el catalizador monofuncional en la tercera etapa, se tienen los mismos ordenes de reactividad, y la conversión de la carga es menor en el catalizador con 1% Ni, debido a que el nitrógeno de la quinoleína que se adiciona en la segunda etapa se adsorbe sobre los sitios ácidos del catalizador provocando un envenenamiento irreversible.

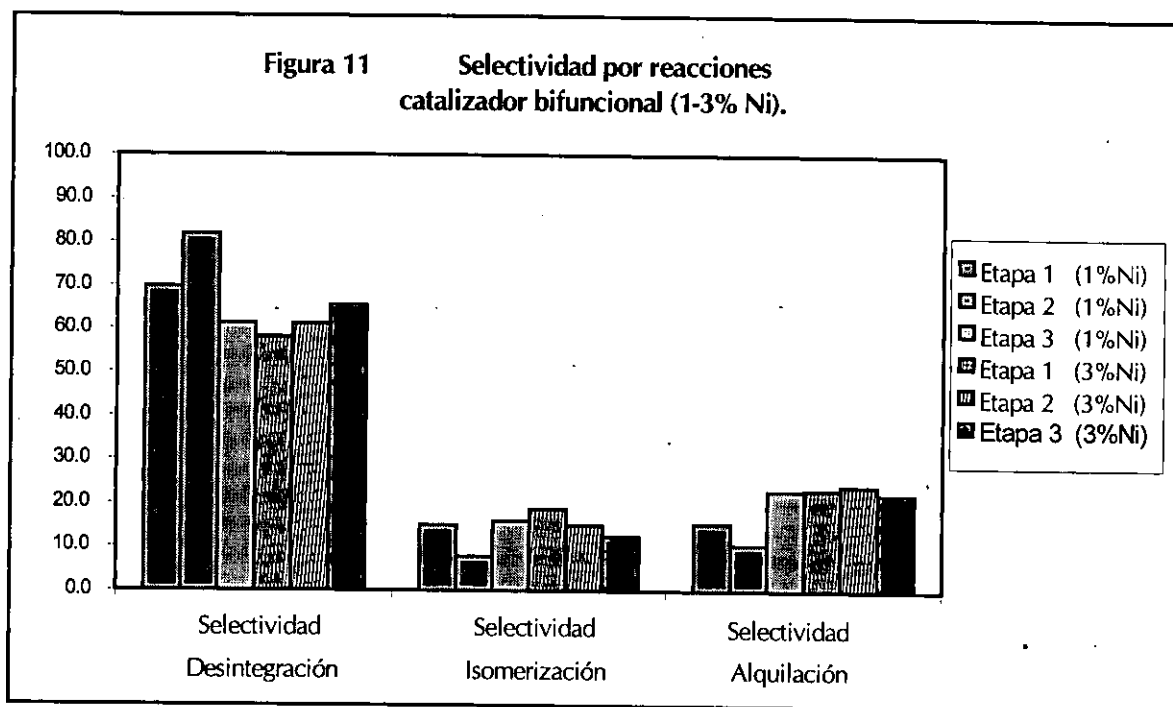


3.2.2.1.1 Selectividad catalizador de Níquel.

Analizando la distribución de productos por grupos (Tabla 11) y la Selectividad por reacciones del catalizador (figura 11), se observa que el catalizador promueve las reacciones siguientes:

Desintegración > Alquilación de Aromáticos > Isomerización

Esto indica un comportamiento similar al catalizador monofuncional. La diferencia más sobresaliente al comparar el catalizador de Ni (1-3%) contra el catalizador monofuncional en su tercera etapa es que la selectividad de desintegración disminuye en 15% para el catalizador con 1% Ni y de 11% para el catalizador con 3%Ni, indicando un envenenamiento irreversible provocado por el nitrógeno de la quinoleína.

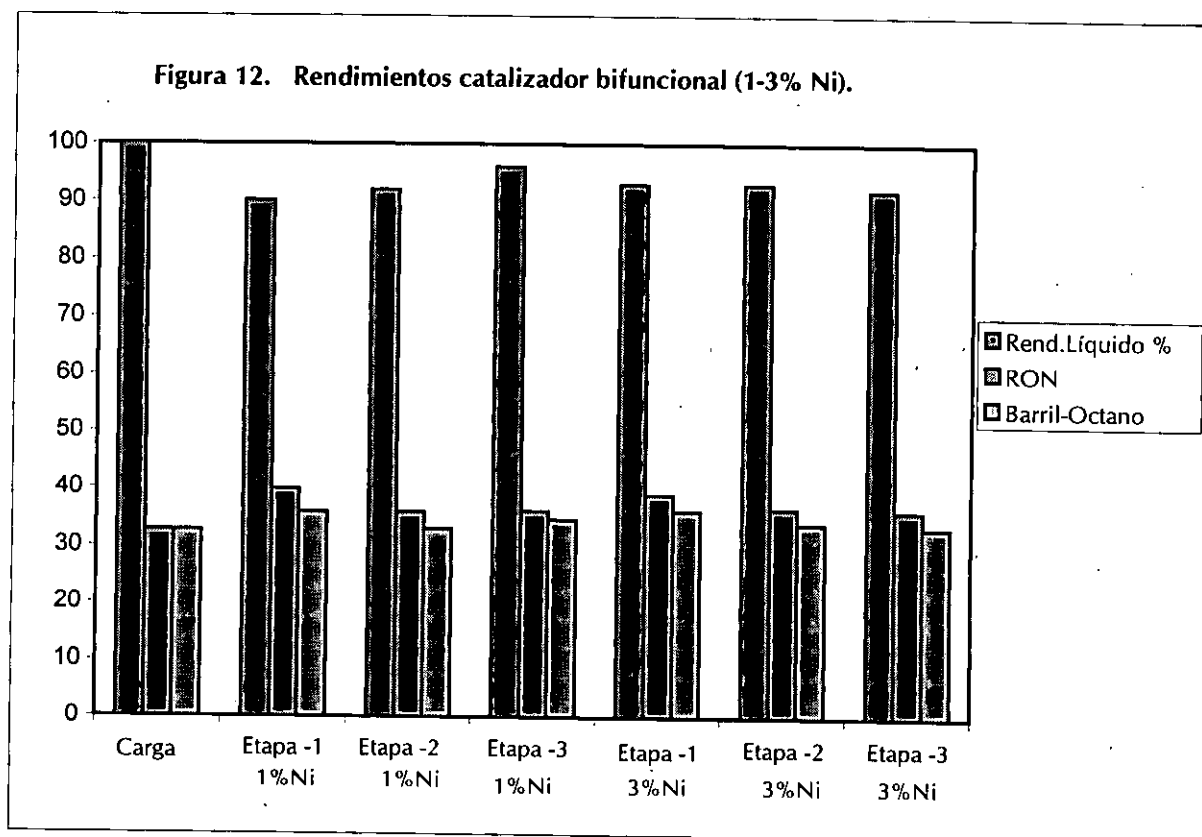


3.2.2.1.2 RON, Rendimiento líquido y barril octano.

El número de octano (RON) en la carga sintética es de 32.78 unidades, el cual se incrementa a 39.80 unidades en la primera etapa y posteriormente disminuye en la segunda y tercera etapa a 35.83 y 36.13 unidades respectivamente (ver figura 12) para el catalizador con 1% Ni, esto indica claramente que también en este caso se produce un envenenamiento irreversible que impide una recuperación de octano adecuado.

Lo anterior se ve reflejado como en el caso del catalizador monofuncional, por el incremento en el rendimiento líquido de 2 y 6% de la segunda y tercera etapa respectivamente. Para el catalizador con 3% Ni el comportamiento se observa más estable ya que el RON en la primera etapa es de 38.97 unidades y en la segunda y tercera etapa es de 36 unidades. El rendimiento líquido en las tres etapas es de 93, 93 y 92%.

Comparando el barril octano del catalizador (1-3% Ni) contra el catalizador monofuncional, se observa que es constante (33-34% unidades). Esto indica que este catalizador se comporta de manera similar al catalizador monofuncional. Esto puede deberse a que la función hidrogenante en este caso es muy débil.



3.2.2.1.3 Efecto de la carga de la serie de catalizador de Ni.

Analizando el efecto de la carga de metal cuando se aumenta de 1 a 3% de Ni, se observa para la tercera etapa un incremento de ligeros de 4.21%, para los grupos C_5-C_7 en 0.47% y los C_8^+ disminución en 1.25%. Las conversiones también se incrementan para el n-heptano en 5.25%, metilciclohexano en 3.57% y tolueno en 8.66%. Entre las etapas 2 y 3, se observan disminuciones en los grupos C_5-C_7 . Estos resultados nos indican que los sitios activos del catalizador se envenenan por la adición de la quinoleína en la carga.

La desactivación entre la etapa 1 y 3 medida con la conversión del n-heptano es de 4% para el catalizador con 3%Ni, mientras que con 1% Ni es de 11%. Esto nos indica que a medida que se incrementa el contenido metálico el catalizador se vuelve más resistente al envenenamiento.

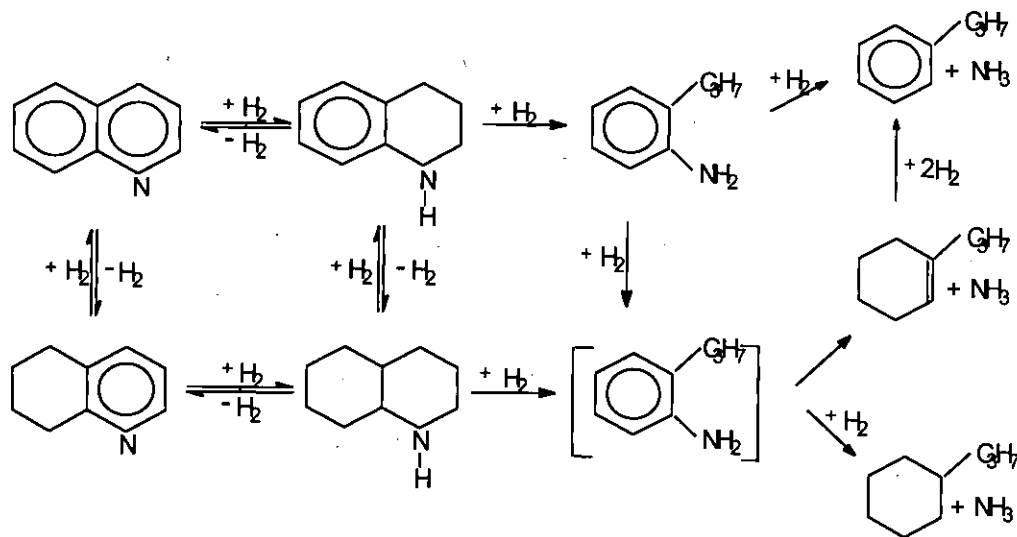
3.2.2.1.4 Discusión de resultados catalizador de Níquel.

Los resultados anteriores se pueden explicar considerando que al incorporar el metal al catalizador monofuncional, su posterior sulfuración da lugar a la formación de los sulfuros del metal correspondiente, los cuales como es bien conocido son capaces de llevar a cabo la hidrogenación (HDN) de los compuestos de nitrógeno. Por lo tanto a medida que el número de sitios metálicos en el catalizador aumenta, la probabilidad de que la quinoleína se adsorba sobre estos y lleve a cabo reacciones de HDN se incrementa, dando como resultado una disminución en la cantidad de quinoleína adsorbida de manera permanente sobre los sitios ácidos [2].

Como se observa en la figura 13, donde se presenta el mecanismo de reacción para la HDN de la quinoleína, para que se lleve a cabo la eliminación del nitrógeno como NH_3 , se requiere de una etapa inicial de hidrogenación de uno ó ambos anillos aromáticos, lo cual se llevara a cabo sobre el sulfuro metálico; posteriormente se llevarán a cabo etapas de rompimiento y la eliminación del nitrógeno como amoniaco.

Este último, como se reporta en la literatura, es menos básico comparado con la quinoleína, por lo tanto al aumentar el contenido de níquel de 1 a 3%, aumenta la probabilidad de que se lleve a cabo la reacción de HDN de la quinoleína y disminuye la probabilidad que esta se adsorba de manera irreversible sobre los sitios ácidos y los envenene, esto da como resultado final una menor desactivación del catalizador con un mayor contenido de níquel, como fue observado en los resultados experimentales.

Figura 13. Mecanismo de reacción para la HDN de la Quinoleína [2].

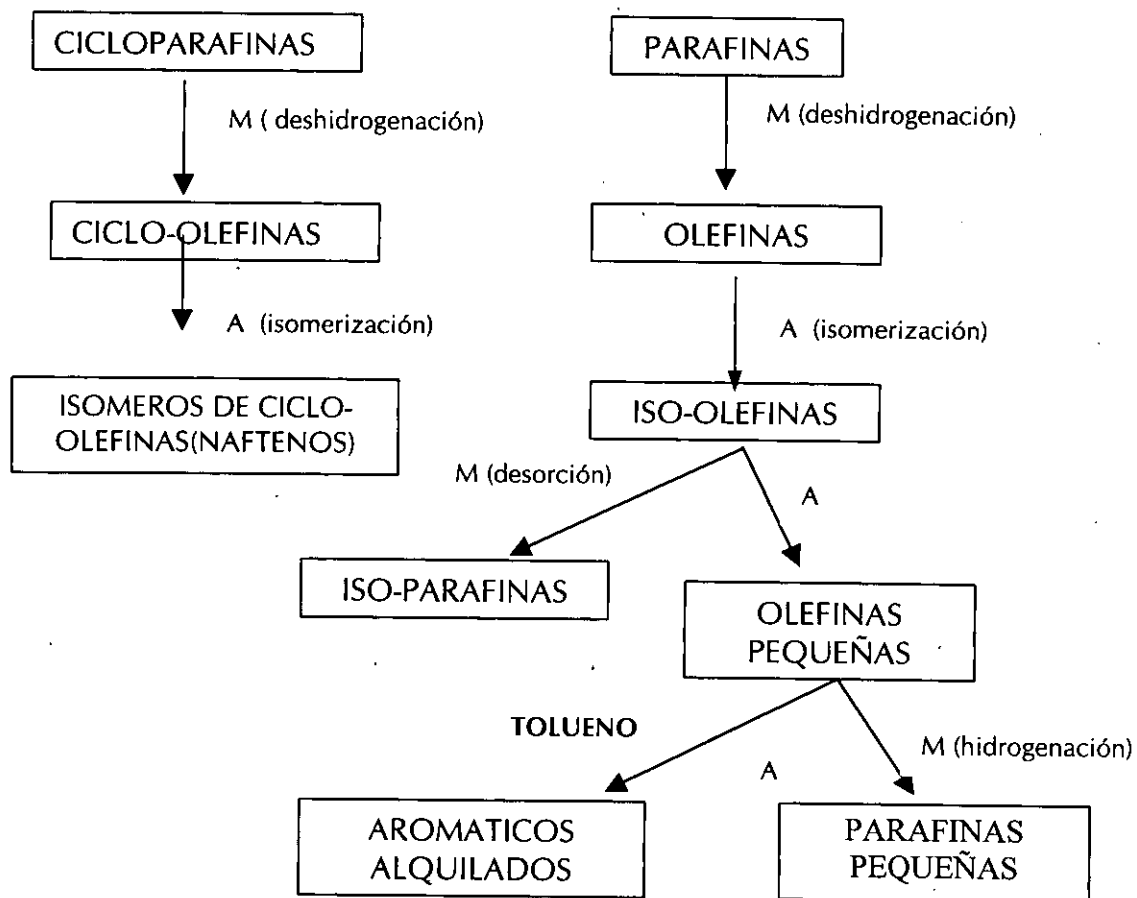


Es importante proponer un esquema global de reacción para catalizadores bifuncionales, en la hidroconversión selectiva de la mezcla modelo sintética: n-heptano/ metilciclohexano/ tolueno, para poder explicar de manera cualitativa la distribución global de productos obtenidos. En el esquema 3 obtenido de los productos de reacción, se indica que en presencia de una función metálica (M), los intermediarios olefinicos se generan a partir de las parafinas por la reacción de deshidrogenación. El producto de esta reacción es una olefina lineal, que se desorbe y se transporta a un sitio ácido (A), donde puede llevar a cabo reacciones de isomerización para formar iso-olefinas. Estas

iso-olefinas pueden seguir dos rutas posibles de reacción, la primera es la desorción y transporte a un sitio metálico del catalizador donde se saturan para formar las iso-parafinas; la segunda ruta es el rompimiento de la iso-olefina en los sitios ácidos del catalizador, dando como producto dos olefinas, una adsorbida y la otra en la fase gas. Estas olefinas pequeñas pueden saturarse sobre los sitios metálicos y aparecer en la fase gas como parafinas pequeñas. Los fragmentos olefinicos adsorbidos, generados del rompimiento de las iso-olefinas, pueden reaccionar con el tolueno de la carga, adsorbido sobre los sitios ácidos, dando como productos los aromáticos alquilados. Con respecto a las cicloparafinas se deshidrogenan en presencia de una función metálica (M). El producto de esta reacción es una cicloolefina, la cual se desorbe y se transporta a un sitio ácido (A), donde se pueden llevar reacciones de isomerización para formar compuestos nafténicos. Este esquema es válido solo para catalizadores bifuncionales, para los cuales los iones carbenio se generan por la ruta bifuncional clásica y la saturación de olefinas se da sobre los sitios metálicos (ver esquema 3).

ESQUEMA 3

ESQUEMA GLOBAL DE REACCION



Donde: M= Sitios metálicos.
A= Sitios ácidos.

(1). Un análisis de la distribución de productos indica lo siguiente:

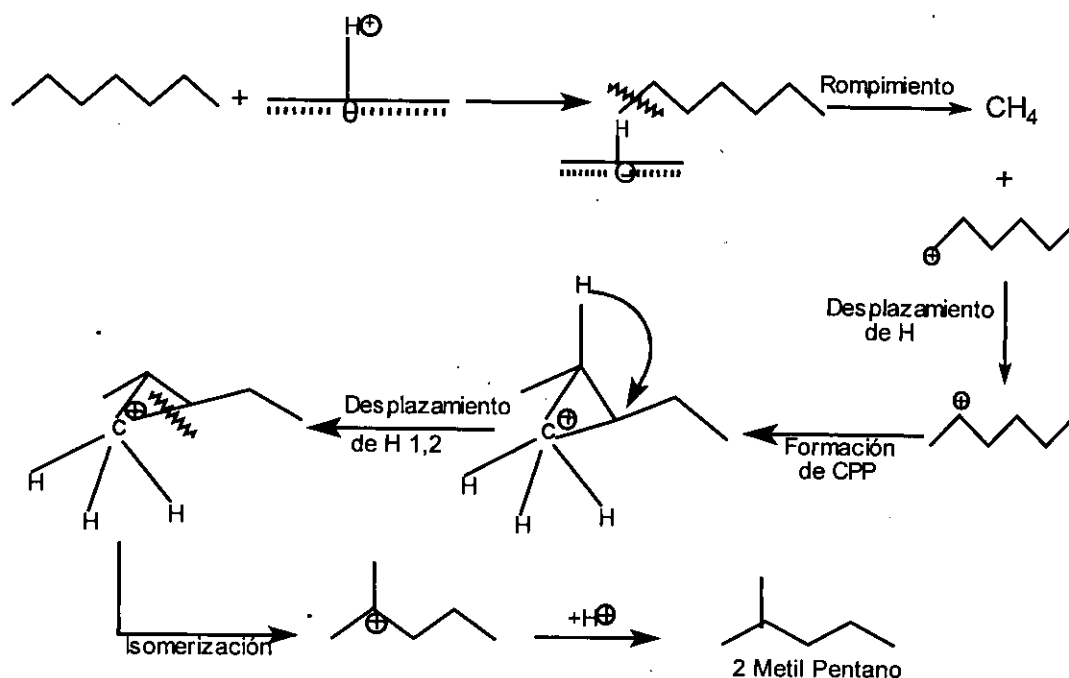
Para el catalizador con una carga metálica de 1% de níquel, su comportamiento es similar al catalizador monofuncional en las reacciones de desintegración, alquilación de aromáticos y de isomerización. Sin embargo, con 3% de níquel se observa un incremento de 1% en los aromáticos C_{10} . La relación 1 metil 4-propil benceno / 1 metil

4i-propil benceno se mantiene constante (1.0), lo que indica que la velocidad de isomerización de los iones carbenio es rápida comparada con la reacción de alquilación de aromáticos..

(2). La producción de ligeros disminuyó para los catalizadores de la serie (1-3% Ni), comparativamente con el catalizador monofuncional, la compensación en el incremento de octano es aportado por los isómeros: 2 metil-pentano y 3 metil-hexano. Esto puede deberse a una baja en la acidez detectada al incorporar Ni a la zeolita.

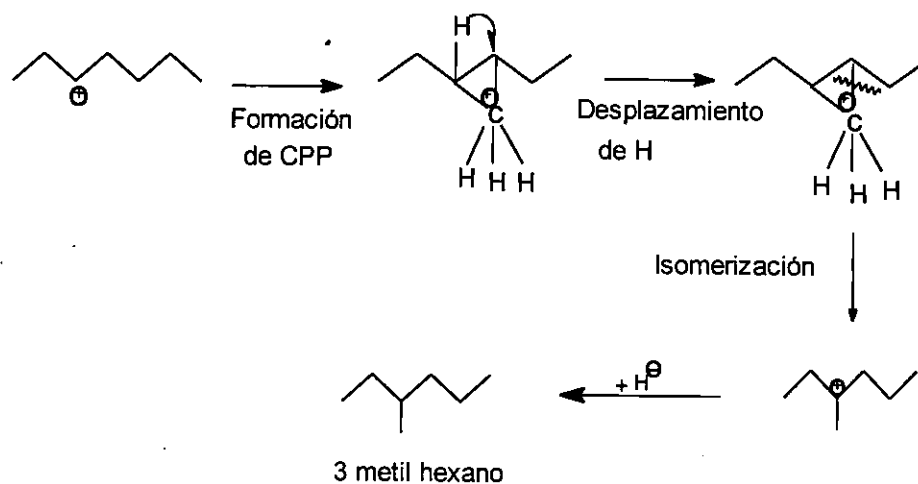
La ruta probable para la formación del 2 metil-pentano [8] se presenta en el esquema 4, la cual se inicia con la protonación del n-heptano y deshidrogenación del n-heptano sobre el metal, seguida de la liberación de una molécula de metano y formación de un ion carbenio C_6^+ , posteriormente hay un desplazamiento de hidrógeno seguido de una isomerización y de una reacción de transferencia de hidrógeno.

ESQUEMA 4



La ruta probable de formación del 3 metil- hexano [8] se representa en el esquema 5. Se parte del ion carbenio C_7 , en la posición 3 generado por deshidrogenación del n-heptano sobre el metal y protonación en un sitio ácido, posteriormente se efectúa la isomerización vía el intermediario ciclopropano protonado y después por hidrogenación sobre el metal se llevará a cabo la saturación de la molécula.

ESQUEMA 5



3.2.2.2 Resultados catalizador bifuncional Mo / ZSM-5- Alúmina

En la Tabla 8 se presenta la distribución por grupos para el catalizador cuya formulación es 3-9% Mo /30 % HZSM-5/ γ -alúmina.

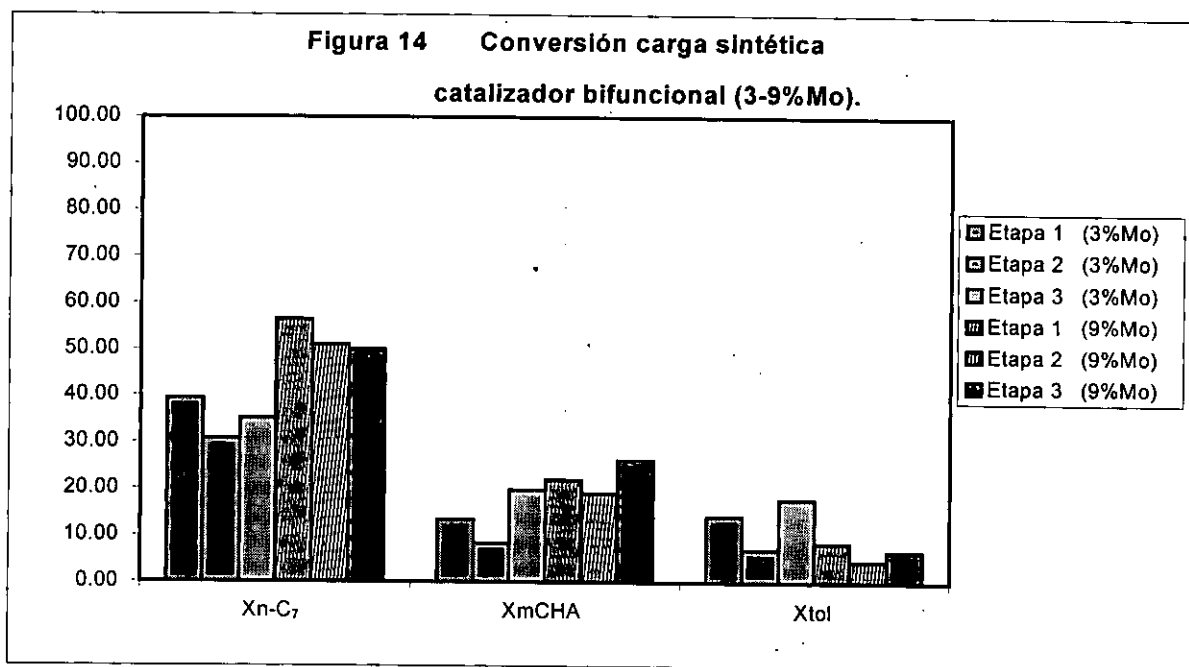
Tabla 8 Resultados de actividad catalítica del catalizador Mo (3-9%).

		ETAPA No.1	ETAPA No.2	ETAPA No.3	ETAPA No.1	ETAPA No.2	ETAPA No.3
CATALIZADOR		3% Mo	3% Mo	3% Mo	9% Mo	9% Mo	9% Mo
CARGA	% peso	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.
n-Heptano	64	38.7804	44.4030	41.5493	27.8569	31.3729	32.0658
m-Ciclohexano	11	9.5333	10.0895	8.8254	8.5878	8.9020	8.1255
Tolueno	25	21.4761	23.2695	20.5459	22.9122	23.8713	23.3241
PRODUCTOS							
< C ₄		21.9564	14.5514	21.5017	31.6330	28.8322	29.2786
C ₅		2.2964	1.9353	1.2667	2.8054	2.3194	2.3585
C ₆		1.3213	1.2921	1.3937	2.0011	1.4983	1.3303
C ₇		1.0342	0.8840	1.1196	1.3163	1.1819	1.0490
C ₈		0	0	0.3280	0.5861	0.4888	0.1778
C ₉		0.5439	0.6061	1.2505	0.5507	0.2983	0.6259
C ₁₀		1.7770	2.0398	1.1283	1.3080	1.1298	1.2283
> C ₁₀		1.2810	0.9293	1.0933	0.4425	0.1052	0.4365
Total	100	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Rend. Líq.(%)	100	81	88	80	71	74	74
RON	32.78	46.22	43.59	42.08	54.40	52.36	51.80
BARRIL-OCTANO	32.78	37.44	38.36	33.66	38.62	38.75	38.33

En la Tabla 11 se presentan los resultados en por ciento en peso de productos obtenidos con el catalizador con 3% Mo, siendo para la primera etapa: Ligeros (21.96%), C₅-C₇ (4.65 %), C₈ (3.60%). Con respecto a las conversiones, para este caso la conversión del n-heptano el catalizador con 3% Mo es aproximadamente el doble del catalizador monofuncional en la etapa 3 y al adicionar 9% Mo la conversión se incrementa en un 15% respecto al monofuncional. El orden de reactividad es:

n-heptano > metilciclohexano > tolueno

Como se observa en este caso la conversión del metilciclohexano es superior a la conversión del tolueno, para el catalizador con 3 y 9% Mo (figura 14), lo cual se debe a que con estos catalizadores, se promueve la reacción de isomerización del metilciclohexano, siendo los isómeros dimetil ciclopentanos los principales productos.

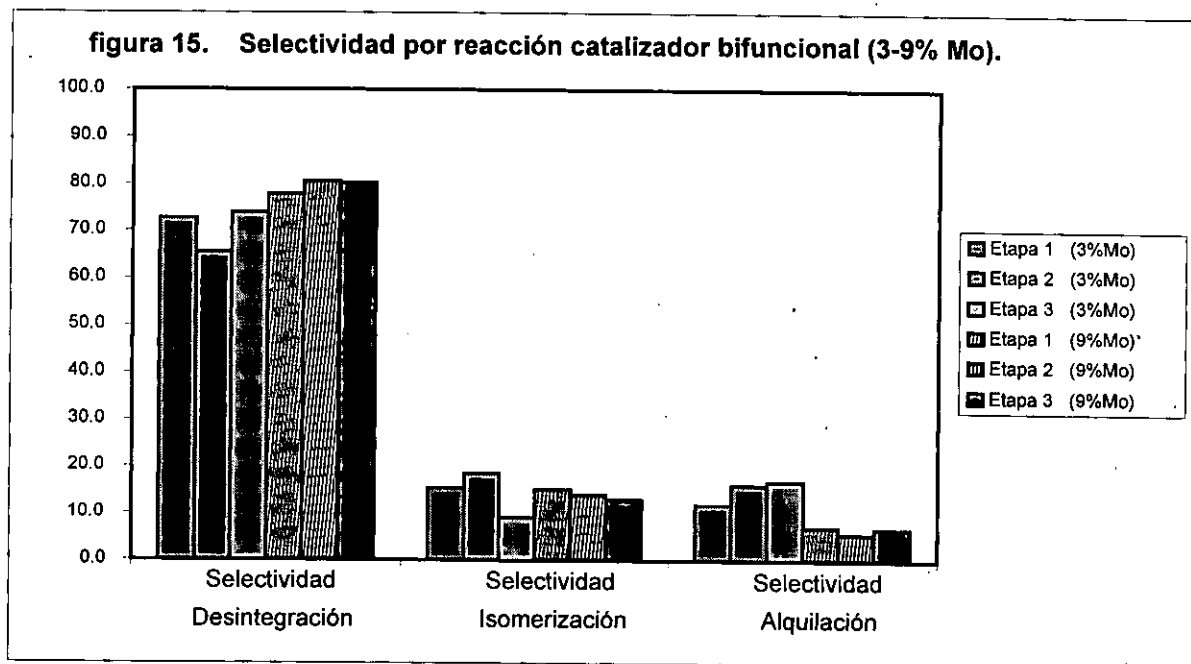


3.2.2.2.1 Selectividad catalizador de Molibdeno.

La característica más importante de los catalizadores a base de molibdeno es que favorecen la producción de isómeros $C_5 - C_7$ en una mayor proporción comparado con los productos alquilados C_8^+ , en el catalizador (3-9% Mo). Debido a lo anterior, la selectividad por reacciones tiene el siguiente orden (figura 15):

Desintegración > Isomerización > Alquilación de Aromáticos

El incremento en la producción de isómeros $C_5 - C_7$ puede estar asociado con la presencia de especies de Mo, las cuales son capaces de promover reacciones de isomerización, como ha sido observado en otros estudios con catalizadores similares [8].

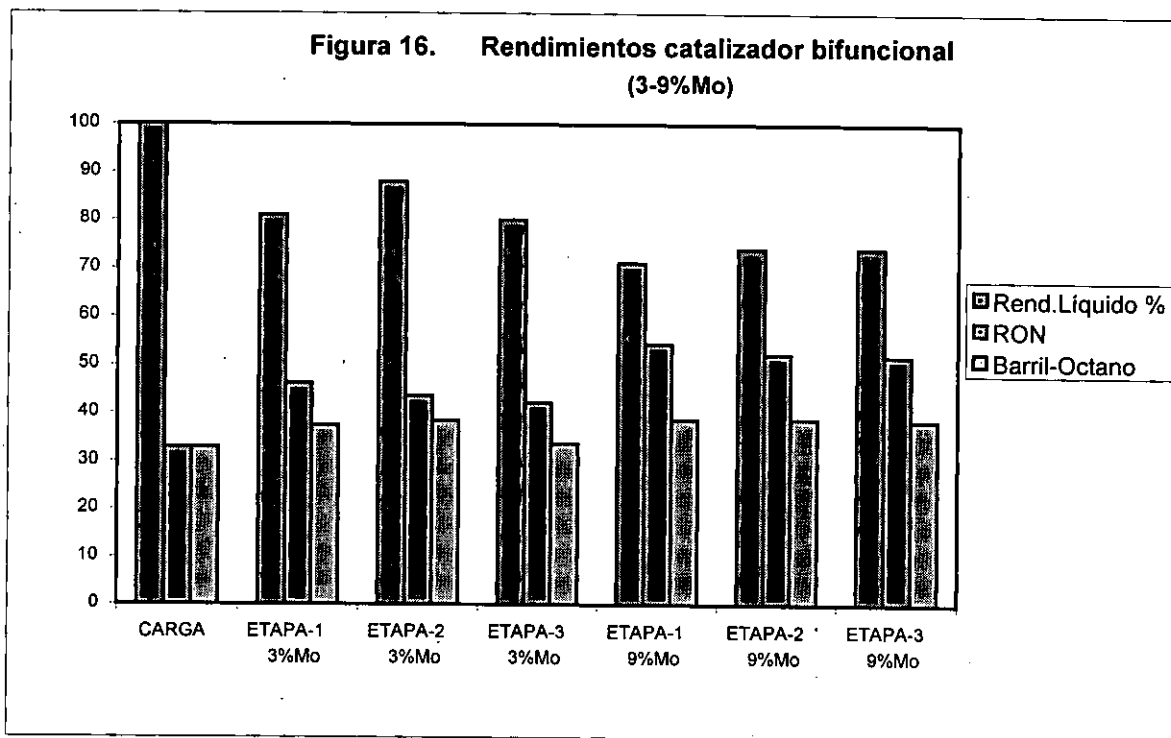


3.2.2.2.2 RON, Rendimiento líquido y barril octano

Con estos catalizadores tanto los isómeros $C_5 - C_7$ como los productos alquilados C_8^+ , contribuyen de forma importante al incremento de RON del producto líquido. Para el catalizador con 3% Mo (ver figura 16) se observa que el número de octano (RON) se incrementa 9 unidades, mientras que al incrementar la carga a 9% Mo el RON se incrementa en 19 unidades. Es importante notar que con el catalizador con 9% Mo se obtiene la mayor ganancia en RON, sin pérdida excesiva de producto líquido. El número de octano (RON) disminuye ligeramente en la segunda y tercera etapa para los catalizadores con 3 y 9% Mo, lo cual posiblemente se deba a un envenenamiento por la quinoleína, sin embargo el RON obtenido en estas etapas continúa siendo mayor, comparado con el catalizador monofuncional.

Como resultado de la ganancia en RON lograda con estos catalizadores a base de Mo y la moderada pérdida de líquido, se logra obtener un barril octano superior a los catalizadores restantes. Estos resultados confirman que para lograr una ganancia efectiva

en barril octano es necesario lograr un balance entre la ganancia RON y la pérdida de producto líquido.



3.2.2.2.3 Efecto de la carga de la serie de catalizador de Mo.

Cuando se aumenta el contenido de Mo de 3 a 9% los ligeros se incrementan en 7.78%, así como los grupos C_5-C_7 en 0.096% y los C_8^+ disminuyen en 1.33%. El hecho de que se incremente la isomerización puede estar relacionada con el incremento de las especies de Mo que promueven las reacciones de isomerización, mientras que la disminución de productos alquilados puede ser causada por el bloqueo parcial de los poros de la zeolita ya que las reacciones de alquilación se llevan a cabo dentro de los poros del catalizador. Lo anterior se basa en los resultados de área superficial y volumen de poro que muestran un decremento al aumentar la carga de Mo (ver Tabla 5). Adicionalmente en estudios por infrarrojo se ha encontrado que el Mo se deposita principalmente sobre la superficie externa de la zeolita [29].

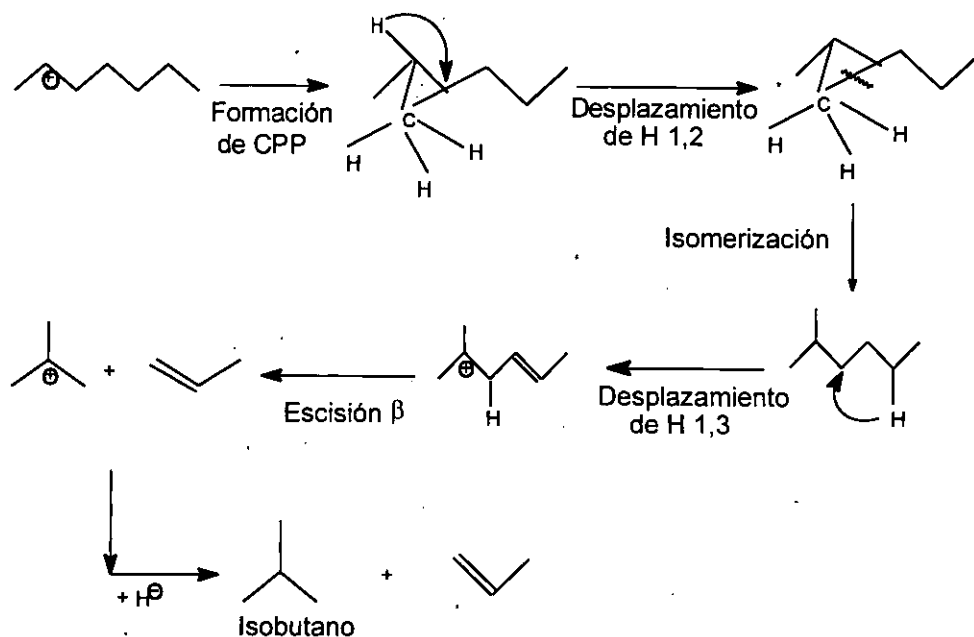
3.2.2.2.4 Discusión de resultados catalizador de Molibdeno.

Un análisis detallado de la distribución de productos en la serie de catalizadores de Mo, indica lo siguiente:

(1). La reacción de Isomerización del n-heptano, es la que aporta el mayor incremento de octano especialmente los grupos C₄, C₅, C₆ y C₇. Los isómeros más importantes son: Isobutano, isopentano, 2 metil pentano, 3 metil pentano, 2 metil hexano y 3 metil hexano.

(2). La ruta probable de formación del isobutano [8], se presenta en el esquema 6. El mecanismo de reacción inicia con la deshidrogenación del n-heptano en un sitio metálico, seguida de la desorción y transporte a un sitio ácido donde formara un ion carbenio. Este ion carbenio permanece adsorbido en la superficie donde se isomeriza vía ciclopropano protonado (CPP) para formar el ion 2 metil hexilo, el cual por medio de la escisión β formará propileno y el ion carbenio isobutilo que posteriormente se saturará sobre el metal para formar isobutano.

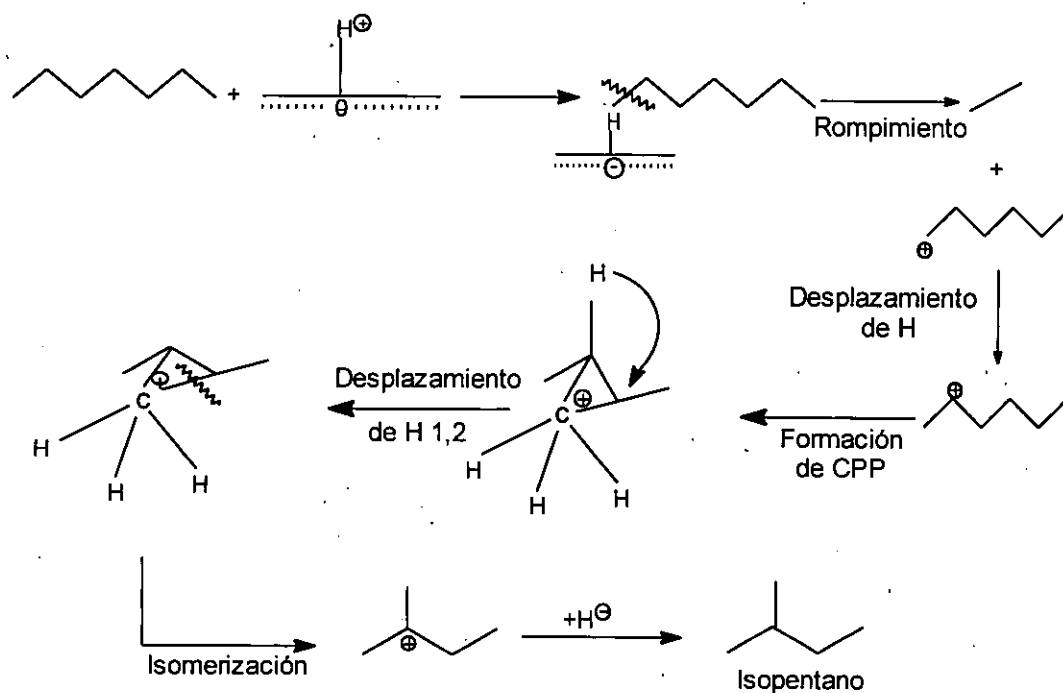
ESQUEMA 6



La ruta probable de formación del 2 metil pentano y 3 metil hexano ha sido reportada en el análisis del catalizador con 1-3 % níquel.

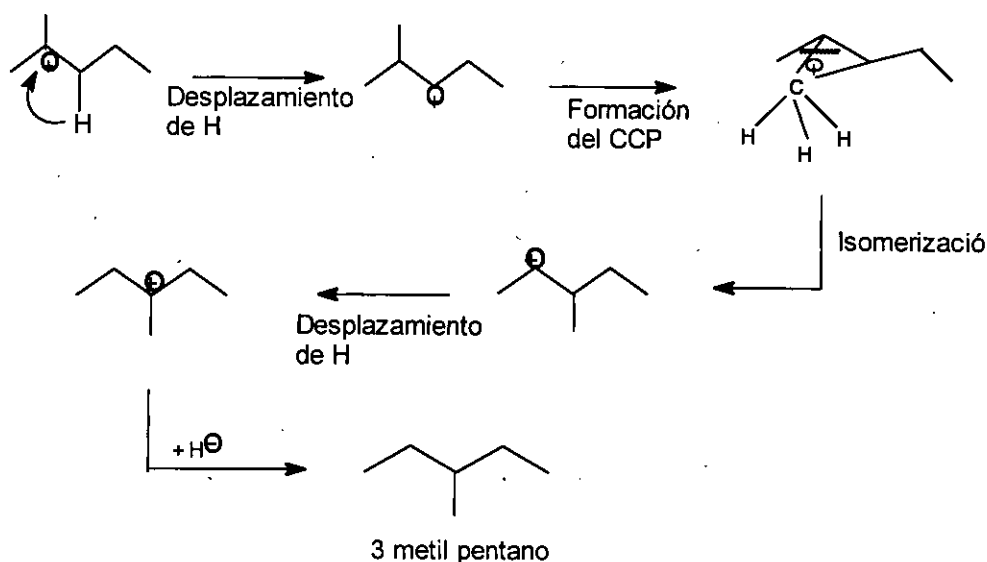
(3). La ruta probable de formación del isopentano [8], se presenta en el esquema 7. En la primera etapa de este mecanismo se inicia con la deshidrogenación del n-hetano en un sitio metálico y protonación en un sitio ácido, formándose el etano y un ion carbenio primario C_5^+ . Este ion carbenio lleva a cabo un desplazamiento de hidrógeno, para formar un ion carbenio más estable (secundario). Posteriormente se lleva a cabo la isomerización vía ciclopropano protonado del ion carbenio secundario C_5^+ para formar el ion carbenio 2 metil butilo y finalmente por hidrogenación sobre el metal se saturará para formar el isopentano.

ESQUEMA 7



(4). La ruta probable de formación del 3 metil pentano [8] esta en el esquema 8. Se inicia con la deshidrogenación del n- heptano en un sitio metálico, seguida de la protonación de un sitio ácido formando metano y un ion carbenio C_6^+ (primario) que por desplazamiento de hidrógeno se obtiene un ion carbenio C_6^+ (secundario) más estable. En la segunda etapa del mecanismo se isomeriza vía ciclopropano protonado (CPP) el ion carbenio C_6^+ (2 metil pentilo). Por requerirse un ion 3 metil pentilo es necesaria una tercera etapa de isomerización, también por vía CPP. En el último paso del mecanismo se lleva a cabo una hidrogenación sobre el metal para saturar la molécula 3 metil pentilo y formar el 3 metil pentano.

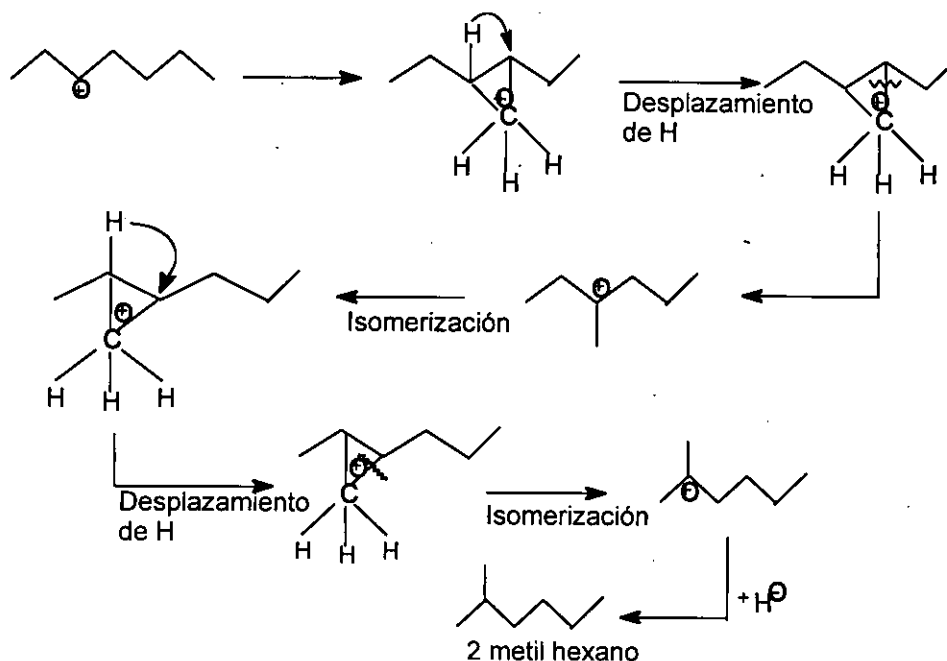
ESQUEMA 8



(5). La ruta probable de formación del 2 metil hexano [8], se representa en el esquema 9. Las etapas iniciales son similares al caso anterior, una vez formado el ion carbenio C_7^+ en la posición 3, se efectúa la isomerización vía CPP para formar el ion 2

metil hexilo. Por ultimo en el ion 2 metil hexilo se satura sobre el metal para obtener el 2 metil hexano.

ESQUEMA 9

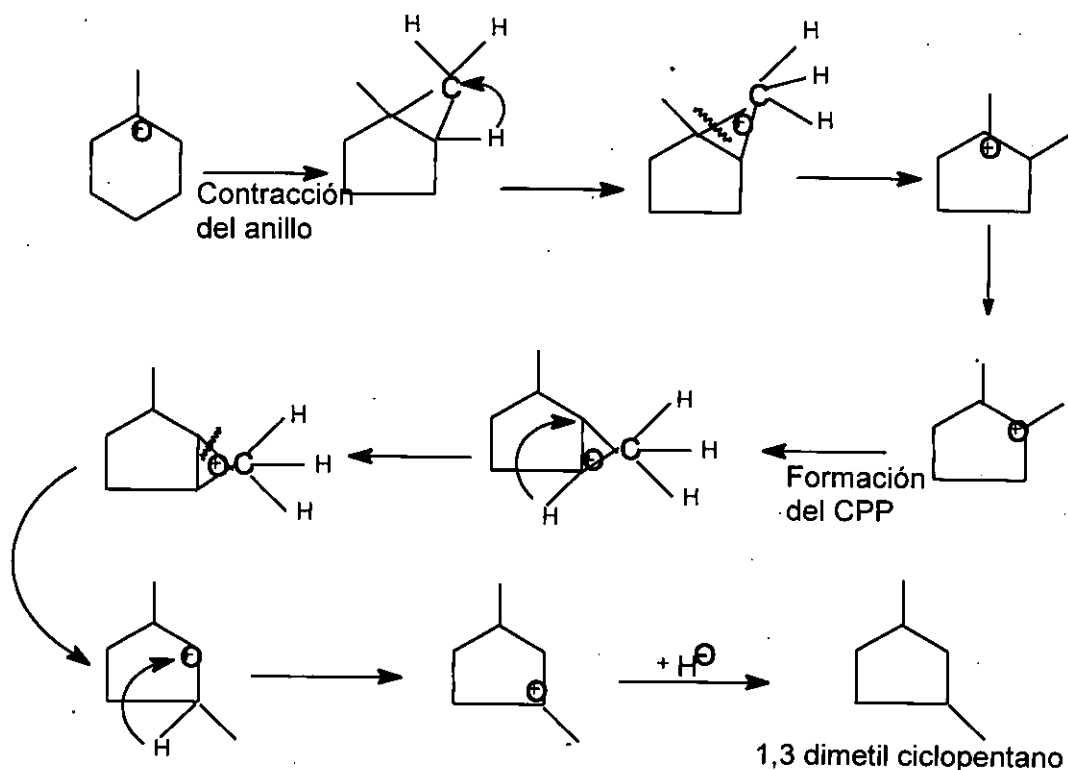


(6). Al incrementar la carga metálica de 3 a 9% Mo, se observa incremento en los ligeros, esto indica que las olefinas pequeñas C₃ y C₄ se reducen y por lo tanto disminuye la formación de alquilados aromáticos C₉, C₁₀ y C₁₀⁺ (ver anexo E).

(7). La relación (Isómeros C₆ / Nafténicos C₆) en la etapa 3 es de 3.79 para el catalizador con una carga metálica de 9% Mo, que es el valor más alto para el grupo C₆. Los isómeros están constituidos por los componentes 2 metil pentano y 3 metil pentano y los nafténicos por metil ciclopentano. La formación de isómeros se puede explicar en base al mecanismo monomolecular, que se inicia con la protonación del n-heptano, posteriormente se libera una molécula de metano y formación del ion carbenio C₆⁺, el cual puede saturarse por transferencia de hidrógeno formando el n-hexano o bien isomerizar y dar lugar a los componentes 2 y 3 metil pentanos.

(8). La relación (Isómeros C_7 / Nafténicos C_7) tiene un valor promedio de 2.0 para el catalizador (3-9)% Mo. Los isómeros están constituidos por los componentes 2 metil hexano y 3 metil hexano y los nafténicos por c-1,3 dimetil ciclopentano, t-1,3 dimetil ciclopentano. Estos resultados indican el metil ciclohexano de la carga sintética se isomeriza. En el esquema 10 se muestra la ruta probable [8] de isomerización del metilciclohexano, la cual se inicia con la formación de su ion carbenio correspondiente, este puede llevar una contracción del anillo vía un intermediario del tipo ciclopropano protonado, que después de isomerizar puede saturarse, ya sea sobre el metal, o bien vía reacciones de transferencia de hidrógeno sobre el catalizador ácido. El ciclopropano protonado por desplazamiento de hidrógeno forma el ion carbenio dimetil-ciclopentano, siguiendo la formación del ciclopentano-protonado y por desplazamiento de hidrógeno forma el intermediario 1,3 dimetil ciclopentano y finalmente se isomeriza para formar el 1,3 dimetil ciclopentano.

ESQUEMA 10



3.2.2.3 Resultados catalizador bifuncional Pt / ZSM-5- Alúmina.

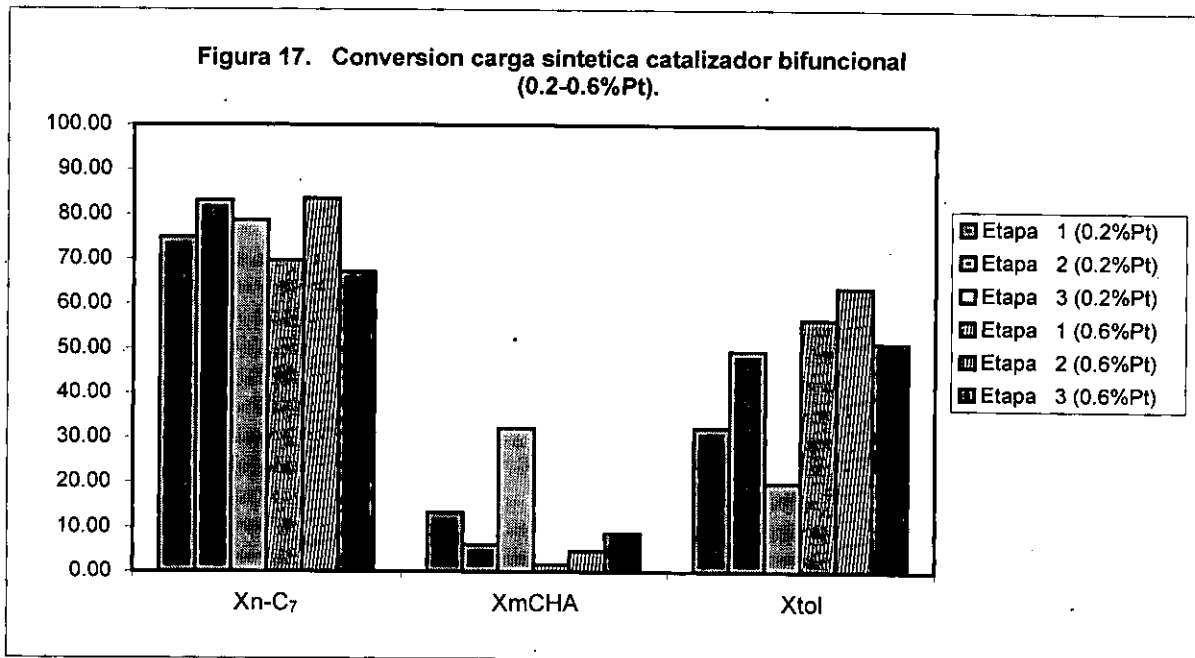
En la Tabla 9 se presenta la distribución por grupos para el catalizador cuya formulación es 0.2-0.6% Pt / 30% HZSM-5 / γ -alúmina.

Tabla 9. Resultados de Actividad Catalítica del Catalizador Pt (0.2-0.6%).

CATALIZADOR		ETAPA No.1	ETAPA No.2	ETAPA No.3	ETAPA No.1	ETAPA No.2	ETAPA No.3
CARGA		% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.
n-Heptano	64	16.1290	10.8665	13.6246	19.3847	10.5662	21.0499
m-Ciclohexano	11	9.5388	10.3267	7.4677	10.8144	10.4840	10.0380
Tolueno	25	16.9294	12.6405	20.0052	10.8501	9.0565	12.1608
PRODUCTOS							
< C ₄		50.7195	58.1230	51.3095	2.2229	2.8019	51.7361
C ₅		1.9733	1.8410	2.1510	19.3847	10.5662	1.4271
C ₆		1.3630	1.2681	1.4658	10.8144	10.4840	0.6004
C ₇		2.0932	3.6643	1.8758	10.8501	9.0565	2.2775
C ₈		0.7674	0.9410	1.1191	0.3406	1.2305	0.5972
C ₉		0.4863	0.1963	0.4677	0.1330	0.1393	0.0578
C ₁₀		0	0.1329	0.4230	0.1445	0.0516	0.0552
> C ₁₀		0	0	0.0906	0	0	0
Total	100	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Rend. Líq.(%)	100	52	44	51	48	38	51
RON	32.78	60.89	63.36	65.86	50.69	60.38	50.51
BARRIL-OCTANO	32.78	31.66	27.88	33.59	24.33	22.94	25.76

En la figura 17 se observa que para el catalizador con 0.2% Pt la conversión de n-heptano en la primera etapa es de 74.8%, es de 83.02% en la segunda etapa y de 78.71% en la tercera etapa, por lo que en la segunda etapa se observa que la función ácida no se envenena con el nitrógeno de la quinoleína. Para el catalizador con 0.6% Pt, la conversión de n-heptano es de 69.71%, 83.49% en la segunda y 67.11% en la tercera. Se observa que estos valores de conversión son los más altos obtenidos en el presente trabajo, favoreciéndose las reacciones de desintegración vía hidrogenólisis, dado el alto contenido de ligeros (51%) en el producto de la etapa 3.

Comparando el catalizador con 0.2% Pt contra el monofuncional se observa que la conversión del n-heptano se incrementa en 63.45%, la del metilciclohexano en 28.75% y la del tolueno en 9.66 %.



3.2.2.3.1 Selectividad catalizador de Platino.

Analizando la distribución de productos por grupos (ver Tabla 11) y la Selectividad por reacciones del catalizador (figura 18), se observa que el catalizador promueve las siguientes reacciones :

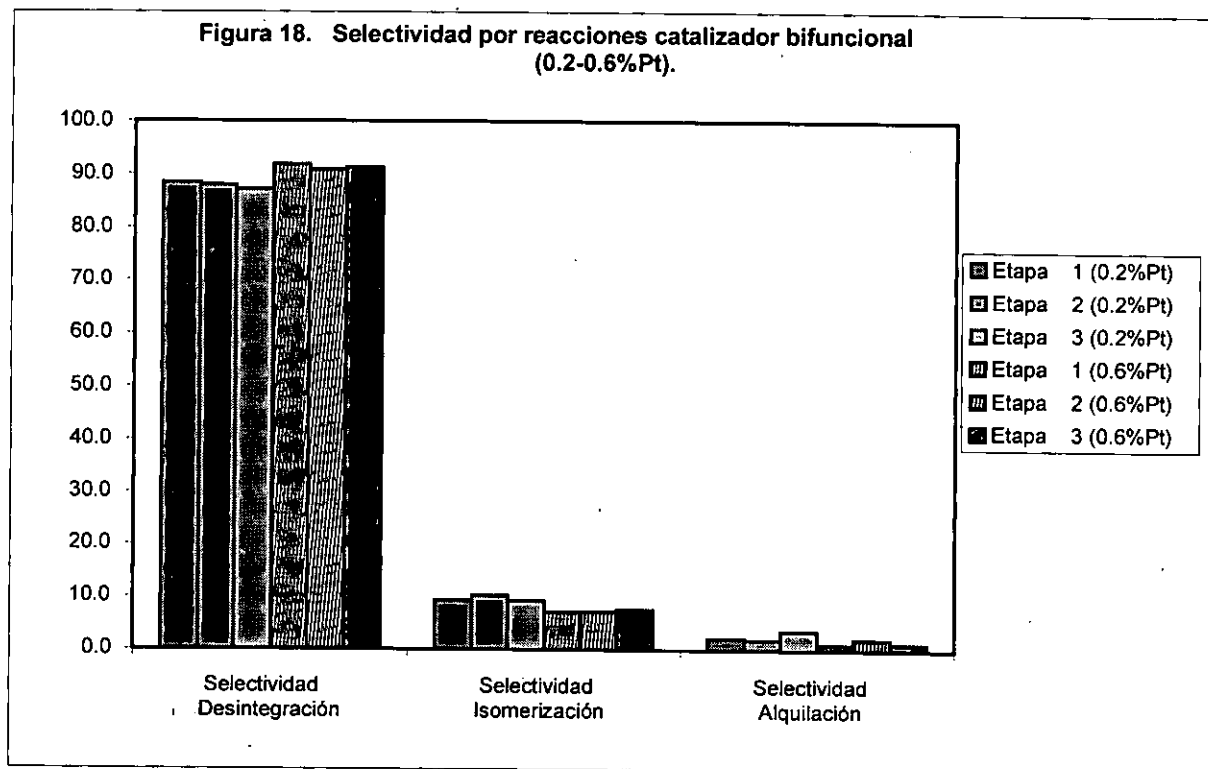
Desintegración > Isomerización > Alquilación de Aromáticos

Comparando la primera etapa con la tercera en el catalizador con 0.2% Pt, se observa que los ligeros pueden considerarse constantes en 51%, la selectividad de desintegración también (88% / 87%). De la misma forma los grupos C₅-C₇ son constantes en 5.4% y la selectividad de isomerización también tiene valores similares en las etapas (9.4% / 9.3%). Los Grupos C₈⁺ tienen 1.25% en la primera etapa y se incrementan en 0.85% en la tercera. La selectividad de alquilación se incrementa en 1.4 %.

Comparando el catalizador con 0.2% Pt contra el monofuncional se observa que la selectividad de desintegración se incrementa en 11%, la de isomerización es constante (9.3% / 9.2 %) y la de alquilación disminuye en 11.1%. Al comparar la

primera etapa con la tercera en el catalizador con 0.6% Pt, se observa que la selectividad de desintegración es constante en 91% y los ligeros disminuyen en 2.37%. La selectividad de isomerización de 7.2% en la primera etapa, se incrementa en 0.4% en la tercera. La selectividad de desintegración resulta ser muy superior con respecto a la de isomerización, esto indica que sobre este catalizador se favorecen las reacciones de hidrogenólisis del n- heptano.

En el catalizador con 0.6% Pt al compararlo contra el monofuncional se observa que la selectividad de desintegración se incrementa en 15.1%, así como los ligeros en 42.07%. La selectividad de alquilación disminuye en 13.5% y los C_8^+ en 1.16%. Estos resultados nos indican que la reacción de alquilación no se favorece y por lo tanto el tolueno de la carga se hidrogena y posteriormente se isomeriza a metilciclohexano.



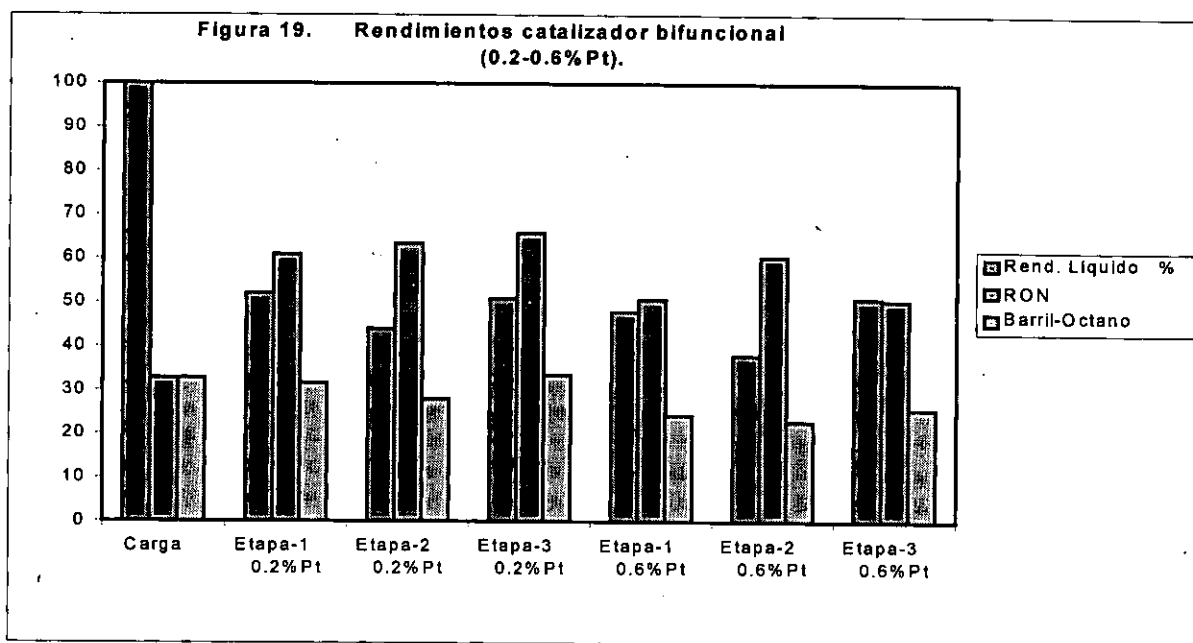
3.2.2.3.2 RON, Rendimiento líquido y barril octano.

Para el catalizador con una carga metálica de 0.2% Pt (ver figura 19), el número de octano (RON) se incrementa en la primera, segunda y tercera etapa, como se observa en los siguientes valores: 60.89, 63.36 y 65.86 unidades. Con respecto al rendimiento líquido, los valores que se presentan son: la primera etapa es de 52%, 44% en la segunda y 51% en la tercera. La disminución en la segunda etapa es debida a que se incrementaron los ligeros en 7.4 %, por la reacción de desintegración del n-heptano.

Comparando el catalizador con 0.2% Pt contra el monofuncional se observa que los ligeros se incrementan en 41.67% y el número de octano (RON) también se incrementa en 29.19 unidades. El barril octano disminuye en 1 unidad. Este incremento de ligeros se debe al rompimiento del n-heptano vía hidrodeseintegración y al mismo tiempo la presencia del metal platino origina rompimiento vía hidrogenólisis sobre los sitios metálicos.

En el catalizador con 0.6% Pt, se observa que el número de octano (RON) se incrementa en la primera, segunda y tercera etapa de acuerdo a los siguientes valores: 50.69, 60.38 y 50.51 unidades. En la segunda etapa los ligeros se incrementan en 9.3% con respecto a la primera y posteriormente disminuyen en 11.7% para tercera. Con respecto al barril octano se observa que los valores obtenidos son los más bajos del presente trabajo (24.33, 22.94 y 25.76 unidades).

En el catalizador con 0.6% Pt, al compararlo contra el monofuncional se observa que se incrementa el número de octano (RON) en 13.84%. El barril- octano disminuye en 8 unidades. Por lo anterior, se observa que este catalizador da alto octano pero bajo barril- octano y debido a este comportamiento no se recomienda escalarlo a nivel industrial.



3.2.2.3.3 Efecto de la carga de la serie de catalizador de Pt.

Analizando el efecto de la carga de metal cuando se aumenta de 0.2 a 0.6% Pt, se observa que resulta desfavorable, ya que la selectividad de desintegración se incrementa en 4.1% y al mismo tiempo disminuye la de isomerización en 1.7%, así como la de alquilación en 2.4%. Por lo anterior se observa que el número de octano (RON) disminuye en 15.35 unidades al incrementar la carga de metal.

3.2.2.3.4 Discusión de resultados catalizador de Platino.

Los resultados obtenidos con anterioridad (ver Tabla 9), indican que el platino tiene una función hidrogenante muy fuerte, modificando de manera muy considerable las rutas de reacción en especial hacia desintegración cuando tiene 0.6% Pt, debido a las reacciones de hidrogenólisis del n-heptano. También es importante considerar las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, así como las de isomerización.

Un análisis de la distribución de productos (Tabla 11) obtenido con los catalizadores con Pt, indica lo siguiente:

(1). La función hidrogenante fuerte del platino, lleva a la saturación de los intermediarios olefínicos que son los responsables de la alquilación posterior, por lo tanto se observan cantidades muy pequeñas de alquilados C_{10}^+ (1 metil 4i-propil benceno, 1 metil 4 propil benceno). Esto indica que la reacción de alquilación no se favorece.

(2). Las reacciones de mayor importancia que aportan el incremento de octano son las de isomerización y desintegración vía cracking del n-heptano. Como resultado se obtienen relaciones de (n-parafinas C_5 / isoparafinas C_5) de 1.6 para el catalizador con 0.2% Pt y de 1.8 para el que tiene 0.6% Pt.

(3). Los productos que aportan incremento de octano son los c-1,3 dimetil ciclopentano, t-1,3 dimetil ciclopentano y t-1,2 dimetil ciclopentano; estos productos indican que se isomeriza el metilciclohexano de la carga. En el esquema 10 (catalizador con Mo) se muestra la ruta probable de formación de estos isómeros. Es importante considerar los isómeros etil ciclopentano, 3 metil pentano y metil ciclopentano que contribuyen en menor proporción al incremento de octano.

3.2.2.4 Resultados catalizador bifuncional Ru / ZSM-5- Alúmina.

En la Tabla 10 se presenta la distribución por grupos de componentes para el catalizador cuya formulación es 1-3% Ru / 30 % HZSM-5/ γ -alúmina.

Tabla 10. Resultados de Actividad Catalítica del Catalizador Ru (1-3%).

		ETAPA No.1	ETAPA No.2	ETAPA No.3	ETAPA No.1	ETAPA No.2	ETAPA No.3
CATALIZADOR		1% Ru	1% Ru	1% Ru	3% Ru	3% Ru	3% Ru
CARGA	% peso	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.	% Rend.
n-Heptano	64	35.5986	34.5825	37.8832	26.6989	26.8487	30.5728
m-Ciclohexano	11	8.6688	8.4161	8.6975	8.2850	6.9467	8.3037
Tolueno	25	20.4096	22.7481	21.3629	20.7338	22.7100	21.8373
PRODUCTOS							
< C ₄		26.9392	28.0708	25.3055	35.0377	37.4724	31.0503
C ₅		2.3558	1.8523	1.9658	2.2815	1.7650	2.5725
C ₆		2.0229	1.2459	1.3001	2.3458	1.1725	1.6903
C ₇		1.0188	1.2775	1.0792	1.5009	1.4659	1.4855
C ₈		0.3072	0.1869	0.1730	0.2926	0.3453	0.3414
C ₉		0.4594	0.3461	0.2938	0.9414	0.4030	0.5423
C ₁₀		1.9808	0.9986	1.3271	1.4019	0.7058	1.1724
> C ₁₀		0.2389	0.2754	0.6119	0.4805	0.1647	0.4318
Total	100	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Rend. Líq.(%)	100	76	74	77	67	65	72
RON	32.78	47.07	47.94	45.30	52.70	53.74	51.65
BARRIL- OCTANO	32.78	35.77	35.48	34.88	35.31	34.93	37.19

En la gráfica 20 se observa que en el catalizador con 1% de Ru, los resultados de la primera etapa son: Ligeros (26.94%), C₅-C₇ (5.40%), C₈⁺ (2.99%). Con respecto a las conversiones el n-heptano es el que se convierte más dando 44.38 % en comparación con el metilciclohexano que es de 21.19% y el tolueno de 18.36%. Por lo tanto el orden de reactividad es:

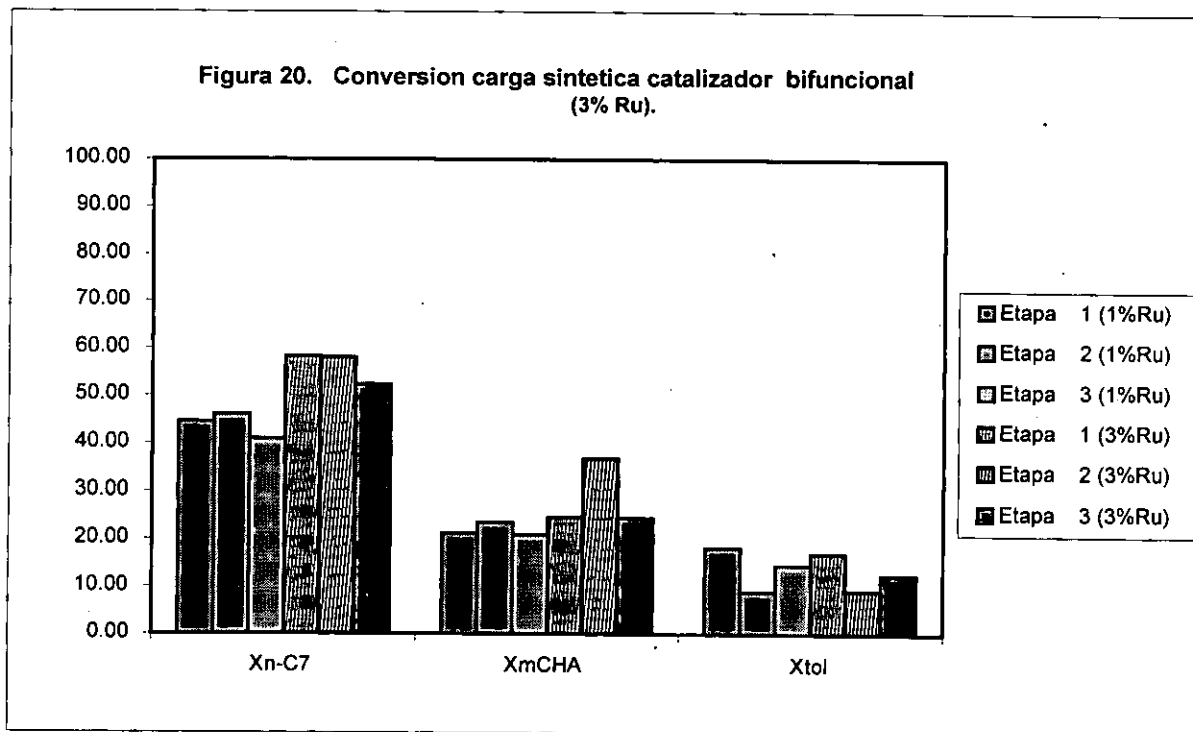
N-heptano > Metilciclohexano > Tolueno

Comparando la primera con la tercera etapa, los ligeros disminuyen en 1.63%, los C_5 - C_7 en 1.05% y los C_8^+ en 0.58%. Las conversiones disminuyen en 3.57% para el n-heptano, el tolueno en 3.81% y la del metilciclohexano permanece constante en 21%). Estos resultados indican que también en este caso existe un envenenamiento irreversible, causado por la adición de quinoleína en la segunda etapa aunque es mayor que para el caso de Pt.

En el catalizador con 3% de Ru el orden de reactividad es el mismo que para el catalizador con 1% Ru. En este catalizador la conversión del n-heptano también es la mayor obteniéndose un valor de 52.23% en comparación con el metil ciclohexano que es de 24.51% y el tolueno de 12.65%.

Comparando la primera etapa con la tercera se observa disminución de los ligeros en 3.99%, de los grupos C_5 - C_7 en 0.38% y de los C_8^+ en 0.63%, las conversiones también disminuyen siendo 6.05% para el n-heptano, 0.17% para el metilciclohexano en 0.17% y 4.41% para el tolueno. Estos resultados indican un envenenamiento irreversible, originado por el nitrógeno de la quinoleína que se adicionó en la segunda etapa de reacción, comportamiento similar al que tiene el catalizador con 1% Ru.

Comparando el catalizador 1% de Ru contra el catalizador monofuncional se observa que las conversiones se incrementan para el n-heptano en 25.55%, metil ciclohexano en 17.57% y el tolueno en 4.23 % y con el catalizador con 3% de Ru la conversión del n-heptano se incrementa en 36.97%, metilciclohexano en 21.15% y el tolueno en 2.33%. Estos resultados indican que el catalizador (1-3% Ru), es más selectivo hacia la reacción de hidrogenación.



3.2.2.4.1 Selectividad catalizador de Rutenio.

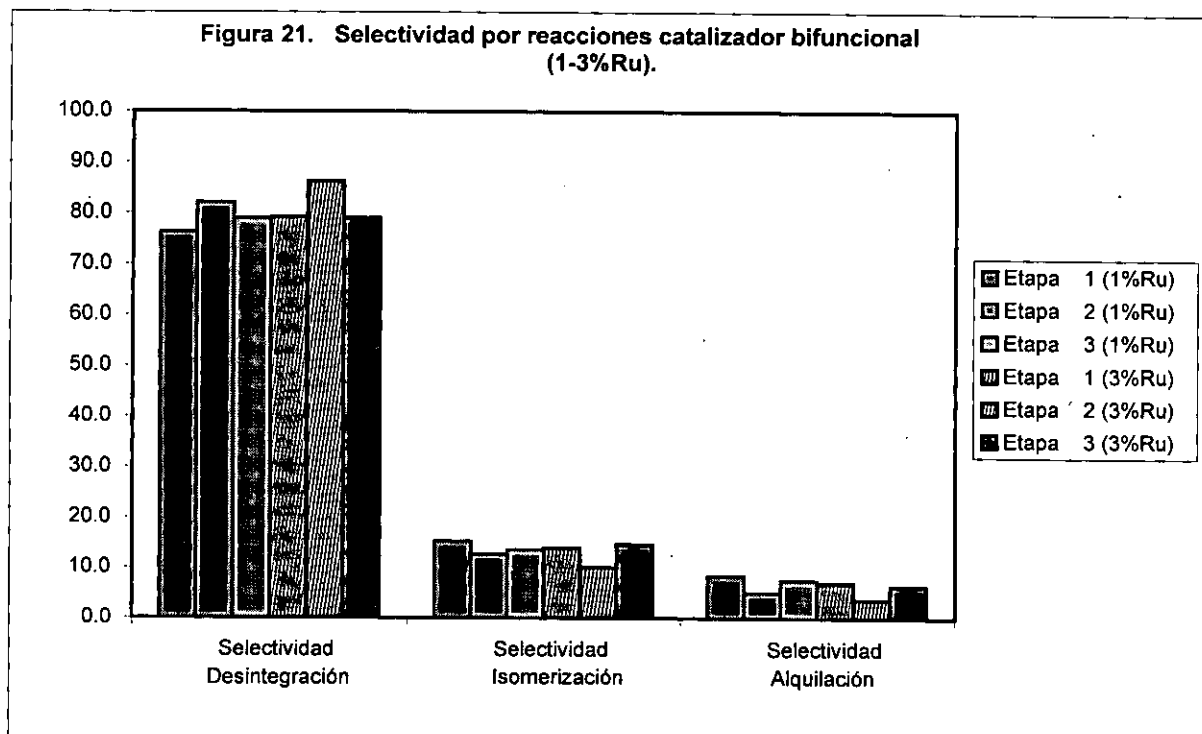
Analizando la distribución de productos del catalizador (1-3% Ru), ver Tabla 11 y por la gráfica de selectividad por reacciones (ver figura 21), se observan que se promueven las reacciones siguientes:

Desintegración > Isomerización > Alquilación de aromáticos

Comparando la primera con la tercera etapa en el catalizador con 1% Ru, se observa que la selectividad de desintegración se incrementa en 2.6% y la selectividad de isomerización disminuye en 1.7%, así como la de alquilación en 0.9%. Estos resultados indican el envenenamiento irreversible causado por la quinoleína sobre los sitios ácidos del catalizador.

Comparando el catalizador 1% Ru contra el catalizador monofuncional se observa que los ligeros se incrementan en 15.64% y la selectividad de desintegración en 2.8% . Los C_5-C_7 se incrementan en 3.18% y la selectividad de isomerización en 4.4%. Los C_8^+ se incrementan en 0.54% y la selectividad de alquilación disminuye en 7.2%. Estos resultados indican que el catalizador con 1% Ru, es más selectivo que el monofuncional, con predominio en la reacción de isomerización ya que aporta en mayor proporción el incremento del número de octano.

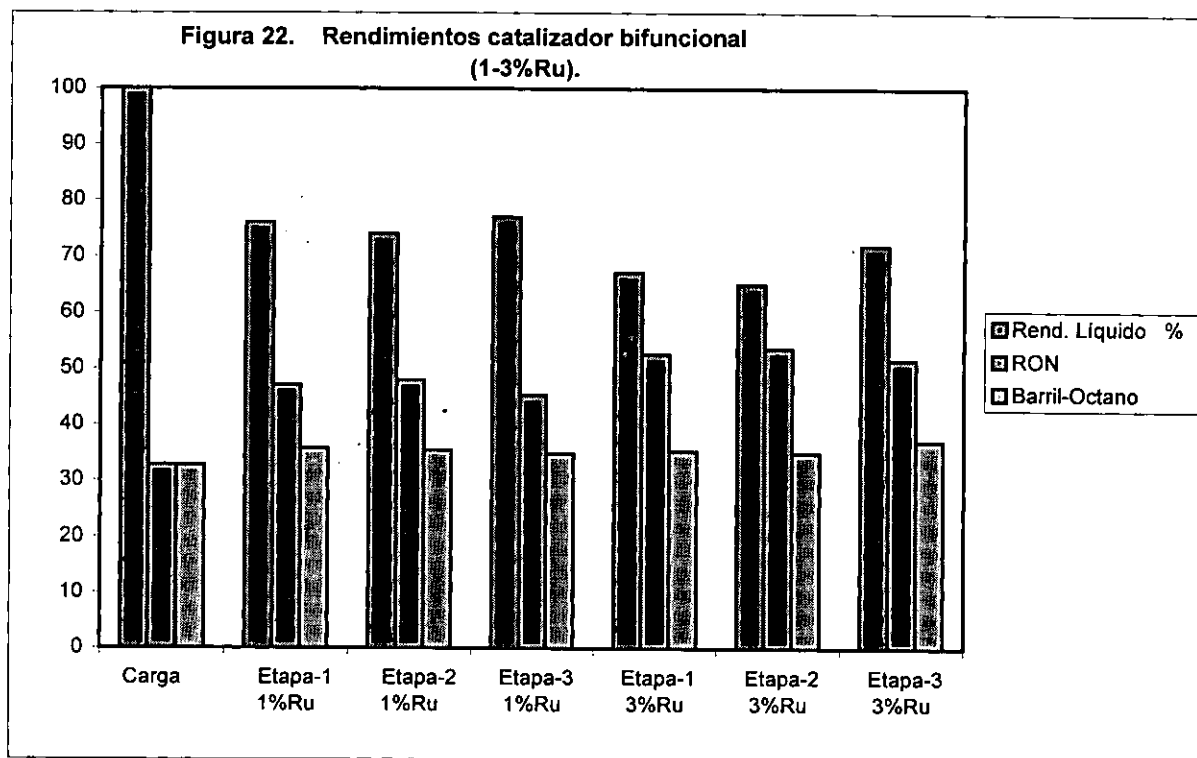
Comparando el catalizador con 3% de Ru contra el monofuncional se observa que los ligeros se incrementan en 21.38% y la selectividad hacia desintegración en 2.9%. La selectividad de isomerización se incrementa en 5.5 % y la de alquilación disminuye en 8.4%. Se puede concluir que el comportamiento catalítico es muy similar al catalizador con 1% de Ru, debido a que el metil ciclohexano se isomeriza y el tolueno no se favorece en reacción de alquilación, sino que sigue la ruta de hidrogenación.



3.2.2.4.2 RON, Rendimiento líquido y barril octano.

Para el catalizador con 1% de Ru (ver figura 22) el número de octano (RON) se incrementa en la primera etapa en 14 unidades, 15 unidades en la segunda etapa y 12 unidades en la tercera, respecto a la carga a reacción. El rendimiento líquido de la primera, segunda y tercera etapa es: 76, 74, y 77%. El barril octano (36, 35,35 unidades), observándose que es muy similar al catalizador monofuncional.

Analizando el comportamiento del catalizador con una carga metálica de 3% de Ru, se observa que el número de octano (RON) se incrementa en 19.92% unidades en la primera etapa y disminuye solo 1 unidad en la tercera. El barril octano tiene en la primera etapa 35.31 unidades y se incrementa en 2 unidades en la tercera. Por lo tanto se puede concluir que el comportamiento catalítico de este catalizador es mejor que cuando se tiene una carga metálica de 1% Ru.



3.2.2.4.3 Efecto de la carga de la serie de catalizador de Ru.

Cuando se incrementa de 1 a 3% de Ru, se observan incrementos en la producción de ligeros de 5.74%, de 1.4% en C_5-C_7 y de 0.08% en C_8^+ . La conversión del n-heptano se incrementa en 11.42%, la de metilciclohexano en 3.58% y la del tolueno disminuye en 1.90%. Adicionalmente la incrementar la carga metálica se observa un incremento del número de octano (RON) de 6.35 unidades y del barril octano en 2.31 unidades. Estos resultados indican que es más selectivo el catalizador con 3% Ru.

Los resultados experimentales muestran que el catalizador (1-3% Ru), es más selectivo a la reacción de isomerización que los catalizadores monofuncional y de Ni, pero menor que los catalizadores con Mo y Pt.

3.2.2.4.4 Discusión de resultados catalizador de Rutenio.

Un análisis detallado de la distribución de productos, indica lo siguiente:

(1). De los resultados experimentales se observa que los compuestos aromáticos que aportan el mayor incremento de octano son los del grupo C_{10} , siendo los 1 metil 4-propil benceno y 1 metil 4i-propil benceno, siendo los que se generan en mayor proporción. En los esquemas 1 y 2 se presentan las rutas posibles de reacción para la obtención de estos componentes. La relación observada por cada componente muestra que el 1 metil 4i-propil benceno se obtiene en una proporción de 1.6- 1.7 veces que para 1 metil 4-propil benceno. Esta relación es superior a la reportada en catalizador monofuncional. Esto indica que el mecanismo que ocurre más preferentemente corresponde al del esquema 2.

(2). La relación de (n-parafinas C_5 / isoparafinas C_5) que se observa es de 2.0-2.3. Esta relación indica que se forman parafinas más que isómeros a partir del n-heptano vía cracking. El orden de importancia de reacciones que aportan el incremento de octano es: desintegración > isomerización. Esto indica que el catalizador con Ru (1-3%), tiene una alta selectividad de desintegración del n-heptano (79%) en la tercera etapa, sin embargo esta desintegración es mayor con el catalizador con Pt.

CAPITULO IV

4.0 DISCUSION GENERAL

El análisis de los resultados se realizará suponiendo que la función ácida del catalizador se mantiene constante, debido a que el contenido de zeolita ZSM5 es el mismo en todos los catalizadores, mientras que la función hidrogenante es cualitativamente diferente, dependiendo de su tipo de metal y de su carga. De acuerdo con la literatura [28] la capacidad hidrogenante de los metales se incrementa de acuerdo al siguiente orden:

$$\text{Ni} < \text{Mo} < \text{Ru} < \text{Pt}$$

A continuación se presenta una discusión del comportamiento de los catalizadores, tomándose como base la Tabla 11.

Tabla 11
Resumen de grupos, conversiones y rendimientos de la carga sintética

CATALIZADOR MONOFUNCIONAL						
CARGA	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3			
Xn-C7	24.65	15.79	15.26			
XmCHA	6.74	3.14	3.36			
Xtol	12.45	9.25	10.32			
PRODUCTOS						
LIGEROS	14.62	8.96	9.67			
C5-C7	2.50	1.67	1.17			
C8+	2.51	2.13	1.87			
Rend. Liq. (%)	88	93	92			
RON	39.89	37.45	36.67			
BARRIL OCTANO	35.10	34.83	33.74			
CATALIZADOR BIFUNCIONAL						
	1%Ni	1%Ni	1%Ni	3% Ni	3% Ni	3% Ni
CARGA	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
Xn-C7	22.14	13.24	10.65	19.56	15.65	15.90
XmCHA	14.16	6.68	2.70	5.84	4.71	6.27
Xtol	10.34	6.89	3.30	13.82	12.02	11.96
PRODUCTOS						
LIGEROS	12.76	8.93	4.85	9.65	8.26	9.06
C5-C7	2.73	0.85	1.27	3.45	2.02	1.74
C8+	2.82	1.15	1.81	3.51	3.25	3.06
Rend. Liq. (%)	90	92	96	93	93	92
RON	39.80	35.83	36.13	38.97	36.54	36.20
BARRIL OCTANO	35.82	32.96	34.68	36.24	33.98	33.30

Tabla 11
Resumen de grupos, conversiones y rendimientos de la carga sintética

CATALIZADOR BIFUNCIONAL						
	3%Mo	3%Mo	3%Mo	9%Mo	9%Mo	9%Mo
CARGA	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
Xn-C7	39.41	30.62	35.08	56.47	50.98	49.90
XmCHA	13.33	8.28	19.77	21.93	19.07	26.13
Xtol	14.10	6.92	17.82	8.35	4.51	6.70
PRODUCTOS						
LIGEROS	21.96	14.55	21.50	31.63	28.83	29.28
C5-C7	4.65	4.11	3.78	6.12	5.00	4.74
C8+	3.60	3.58	3.80	2.89	2.02	2.47
Rend. Liq. (%)	81	88	80	71	74	74
RON	46.22	43.59	42.08	54.40	52.36	51.80
BARRIL OCTANO	37.44	38.36	33.66	38.62	38.75	38.33
CATALIZADOR BIFUNCIONAL						
	0.2% Pt	0.2% Pt	0.2% Pt	0.6% Pt	0.6% Pt	0.6% Pt
CARGA	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
Xn-C7	74.80	83.02	78.71	69.71	83.49	67.11
XmCHA	13.28	6.12	32.11	1.69	4.69	8.74
Xtol	32.28	49.44	19.98	56.60	63.77	51.36
PRODUCTOS						
LIGEROS	50.72	58.12	51.31	54.11	63.42	51.74
C5-C7	5.43	6.77	5.49	4.22	5.05	4.31
C8+	1.25	1.27	2.10	0.62	1.42	0.71
Rend. Liq. (%)	52	44	51	48	38	51
RON	60.89	65.36	65.86	50.69	60.38	50.51
BARRIL OCTANO	31.66	27.88	33.59	24.33	22.94	25.76
CATALIZADOR BIFUNCIONAL						
	1% Ru	1% Ru	1% Ru	3% Ru	3% Ru	3% Ru
CARGA	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
LIGEROS	26.94	28.07	25.31	35.04	37.47	31.05
C5-C7	5.40	4.38	4.35	6.13	4.40	5.75
C8+	2.99	1.81	2.41	3.12	1.62	2.49
PRODUCTOS						
Xn-C7	44.38	45.96	40.81	58.28	58.05	52.23
XmCHA	21.19	23.49	20.93	24.68	36.85	24.51
Xtol	18.36	9.01	14.55	17.06	9.16	12.65
Rend. Liq. (%)	76	74	77	67	65	72
RON	47.07	47.94	45.30	52.70	53.74	51.65
BARRIL OCTANO	35.77	35.48	34.88	35.31	34.93	37.19

Tabla 11 Resumen

Etapa 1:

Rendimiento Líquido (%):

3%Ni > 1%Ni > HZSM-5 > 3%Mo > 1%Ru > 9%Mo > 3%Ru > 0.2%Pt > 0.6%Pt

Número de octano (RON):

0.2%Pt > 9%Mo > 3%Ru > 0.6%Pt > 1%Ru > 3%Mo > HZSM-5 > 1%Ni > 3%Ni

Barril Octano:

9%Mo > 3%Mo > 3%Ni > 1%Ni > 1%Ru > 3%Ru > HZSM-5 > 0.2%Pt > 0.6%Pt

Desintegración:

0.6%Pt > 0.2%Pt > 3%Ru > 9%Mo > 1%Ru > 3%Mo > HZSM-5 > 1%Ni > 3%Ni

Isomerización:

3%Ru > 9%Mo > 0.2%Pt > 1%Ru > 3%Mo > 0.6%Pt > 3%Ni > 1%Ni > HZSM-5

Alquilación:

3%Mo > 3%Ni > 3%Ru > 1%Ru > 9%Mo > 1%Ni > HZSM-5 > 0.2%Pt > 0.6%Pt

Etapa 2:

Rendimiento Líquido (%):

3%Ni = HZSM-5 > 1%Ni > 3%Mo > 9%Mo = 1%Ru > 3%Ru > 0.2%Pt > 0.6%Pt

Número de octano (RON):

0.2%Pt > 0.6%Pt > 3%Ru > 9%Mo > 1%Ru > 3%Mo > 3%Ni > HZSM-5 > 1%Ni

Barril Octano:

9%Mo > 3%Mo > 1%Ru > 3%Ru > HZSM-5 > 3%Ni > 1%Ni > 0.2%Pt > 0.6%Pt

Desintegración:

0.6%Pt > 0.2%Pt > 3%Ru > 9%Mo > 1%Ru > 3%Mo > HZSM-5 > 1%Ni > 3%Ni

Isomerización:

0.2%Pt > 0.6%Pt > 9%Mo > 3%Ru > 1%Ru > 3%Mo > 3%Ni > HZSM-5 > 1%Ni

Alquilación:

3%Mo > 3%Ni > HZSM-5 > 9%Mo > 1%Ru > 3%Ru > 0.6%Pt > 0.2%Pt > 1%Ni

Etapa 3:

Rendimiento Líquido (%):

1%Ni > HZSM-5 = 3%Ni > 3%Mo > 1%Ru > 9%Mo > 3%Ru > 0.2%Pt = 0.6%Pt

Número de octano (RON):

0.2%Pt > 9%Mo > 3%Ru > 0.6%Pt > 1%Ru > 3%Mo > HZSM-5 > 3%Ni > 1%Ni

Barril Octano:

9%Mo > 3%Ru > 1%Ru > 1%Ni > HZSM-5 > 3%Mo > 0.2%Pt > 3%Ni > 0.6%Pt

Desintegración:

0.6%Pt > 0.2%Pt > 3%Ru > 9%Mo > 1%Ru > 3%Mo > HZSM-5 > 3%Ni > 1%Ni

Isomerización:

3%Ru > 0.2%Pt > 9%Mo > 1%Ru > 0.6%Pt > 3%Mo > 3%Ni > 1%Ni > HZSM-5

Alquilación:

3%Mo > 3%Ni > 3%Ru > 9%Mo > 1%Ru > 0.2%Pt > HZSM-5 > 1%Ni > 0.6%Pt

4.1 Catalizador de Platino (0.2- 0.6%)

Analizando los resultados obtenidos de Tabla 11 en la etapa 1 de reacción, se observa que el catalizador con 0.2% de platino presenta una mayor selectividad hacia la desintegración del n-heptano, comparando con los catalizadores restantes. La alta selectividad hacia desintegración es debida a que el platino presenta una alta actividad para la hidrogenólisis de hidrocarburos [28], consecuentemente el rendimiento líquido se ve afectado disminuyendo hasta en un 48%

La conversión del tolueno sobre este catalizador sigue la ruta de hidrogenación más que la ruta de alquilación, ya que la proporción de productos alquilados C_8^+ es baja, mientras que se detecta una concentración alta de metilciclohexano (tabla 11) que es el producto principal de la hidrogenación del tolueno. Paralelamente, se observa que la conversión de tolueno en el catalizador monofuncional es casi la tercera parte de la observada con el catalizador de Pt. Adicionalmente, se observa que el metilciclohexano de la carga y el generado por la hidrogenación del tolueno isomeriza principalmente a cis-1,3 dimetilciclopentano y trans-1,3 dimetilciclopentano lo que explica la menor concentración de metilciclohexano observada en el producto. Al aumentar la concentración de platino en el catalizador se observa una mayor conversión del n-heptano y un incremento en la concentración de ligeros debido a que se favorecen las reacciones de hidrogenólisis.

Debido a que el diámetro molecular de la quinoleína adicionada en la etapa 2 es mayor que la apertura de poro de la zeolita ZSM5, es más probable que esta molécula se adsorba en la superficie externa de la zeolita y solo en el caso en que se promueva la reacción de HDN se generará NH_3 que puede acceder a los poros de la zeolita. En general se espera que por su basicidad los compuestos de nitrógeno envenenan los sitios ácidos del catalizador. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos con los catalizadores de platino al adicionar quinoleína al sistema reaccionante, se observa un incremento en la conversión del n-heptano, lo que indica que la función ácida no se ve

afectada por este compuesto. La hipótesis que puede explicar este comportamiento es que este metal es susceptible de sulfurarse y promover la reacción de (HDN), en esta reacción se saturan los dos anillos de la quinoleína formando hidroquinoleína para posteriormente hidrodeseintegrarse a propilbenceno o propilciclohexano formándose amoniaco el cual reacciona con el H_2S para producir $(NH_4)_2S$. Si esta reacción se produce se disminuirá la concentración de venenos y la actividad aumentaría.

Al comparar la etapa 3 con respecto a la etapa 1 para el catalizador con 0.2% Pt, se observa que la distribución de productos y la conversión del n-heptano es similar, lo cual indica que a las 9 horas de reacción el comportamiento del catalizador se mantiene estable. Comparando este catalizador contra el catalizador monofuncional se observa que la conversión del n-heptano es 5 veces mayor, lo cual indica que la desintegración del n-heptano vía hidrogenólisis (sitios metálicos) del catalizador con Pt, es muy superior al craqueo vía ácida (sitios ácidos fuertes) del catalizador monofuncional.

Al incrementar la carga metálica de 0.2 a 0.6% se observa que la concentración de ligeros permanece constante, pero la producción de isómeros y aromáticos alquilados disminuye favoreciéndose la desintegración.

4.2 Catalizador de Rutenio (1-3%)

Analizando el comportamiento del catalizador con 1% Ru en la etapa 1, se observa una conversión del n-heptano alta (44.38%), pero menor a la del catalizador de Pt, En este catalizador la conversión del metilciclohexano es mayor a la del tolueno en todas las etapas de reacción, esto se debe a que el metilciclohexano se isomeriza y el tolueno sigue la ruta de alquilación. Cuando se incrementa la carga metálica de 1 a 3%, la conversión del n-heptano se incrementa en 14%, debido a que se favorecen la reacción de hidrogenólisis.

En la etapa 2, lo más sobresaliente es que la conversión del tolueno disminuye de 18 a 9%, comportándose similarmente cuando se incrementa la carga metálica. La

alquilación del tolueno se da en el interior de los sitios ácidos quedando parcialmente bloqueados debido al nitrógeno de la quinoleína, esto indica que el tolueno sigue la ruta de hidrogenación como se describió en el catalizador de Pt.

Analizando la etapa 3, se observa que la conversión del tolueno se incrementa para las dos cargas metálicas, lo cual indica que el tolueno vuelve a seguir su ruta de reacción de alquilación. En la gráfica 24 se observa que el catalizador de Ru es muy resistente al envenenamiento con nitrógeno de la quinoleína, quedando en segundo lugar después del catalizador de Pt. En esta gráfica de resistencia al envenenamiento se tomo como base la conversión del n-heptano de cada etapa de reacción.

4.3 Catalizador de Molibdeno (3-9%)

El análisis de resultados para el catalizador con 3% Mo obtenidos en la etapa 1 de reacción, presentan una mayor selectividad hacia los productos de desintegración del n-heptano principalmente, ocupando un orden intermedio de reactividad (39.41%) con respecto a los catalizadores estudiados en este trabajo de tesis. Comparando este catalizador con los catalizadores monofuncional y con carga metálica de 1% Ni se observa que la conversión del n-heptano es superior en 16% aproximadamente. Los isómeros se incrementan en 2% debido a la reacción de isomerización del n-heptano que aporta el mayor incremento en el número de octano (RON), especialmente el grupo C₅-C₇ (isobutano, isopentano, 2 metil hexano y 3 metil hexano). Además el metilciclohexano de la carga se isomeriza formando principalmente los componentes cis y trans -1,3 dimetil ciclopentano. La producción de alquilados con 3% Mo es superior a todos los catalizadores estudiados, por lo tanto el tolueno de la carga sigue predominantemente la ruta de alquilación.

Al incrementar la carga metálica de 3 a 9 % en la etapa 1, la conversión del n-heptano se incrementa, favoreciéndose la reacción de desintegración, debido a esto se observa un incremento de ligeros en 10%. En la literatura [29] nos indica que el Mo se

impregna en la superficie del catalizador, bloqueando parcialmente los poros y por lo tanto a la molécula de tolueno es más difícil de penetrar a las cavidades del catalizador dando como resultado una disminución de 6% en la conversión del tolueno.

Los resultados experimentales en la etapa 2, se observa que la quinoleína es una base fuerte y se adsorbe fuertemente sobre los sitios ácidos del catalizador con 3% Mo, reduciendo la actividad catalítica como se muestra en la tabla 11, en la cual disminuyen los ligeros (8%), isómeros (0.5%) y alquilados (0.02%) así como sus conversiones, respecto a la etapa 1. Recuperándose la actividad catalítica en la etapa 3, lo cual indica que el envenenamiento con nitrógeno no es permanente.

Se observa en la etapa 3 un incremento de ligeros en 7% para el catalizador con 3% Mo, de 1.3% para alquilados aromáticos y disminución en isómeros (1.5%) respecto a la etapa anterior, lo que indica que la desintegración del n-heptano es promovida por los sitios metálicos y la alquilación del tolueno se da en el interior del catalizador (sitios ácidos fuertes), siendo diferente la isomerización del metilciclohexano que tiene lugar en la superficie del catalizador, disminuye por el envenenamiento de los sitios ácidos del catalizador.

Cuando se incrementa la carga metálica en el catalizador (3 a 9% Mo), también guarda un comportamiento similar como en la etapa 2.

Los mejores resultados obtenidos son para el catalizador con 9% Mo, debido a que tiene un barril octano de 38.33 unidades. Comparando con los catalizadores estudiados es el valor más alto, por lo cual resulta ser el mejor.

4.4 Catalizador de Níquel (1-3%)

Analizando los resultados obtenidos para el catalizador con 1% Ni se observa que en la Etapa 1, tiene valores similares en ligeros, grupos C_5-C_7 y los C_8^+ al catalizador monofuncional. Esto indica que el Ni no modifica sustancialmente las rutas

de reacción, en este caso la función del metal es solamente la de hidrogenar los precursores de coque para darle mayor vida al catalizador. Al incrementar la carga metálica de 1 a 3% Ni se obtiene el mejor rendimiento líquido (93%) de todos los catalizadores estudiados, debido a esto se reducen los ligeros en 3% y por lo tanto la conversión de n-heptano disminuye en 3%. Estos cambios se deben a una baja relación (ácido / metal) sea baja y por lo tanto se desplace hacia la función ácida.

En la etapa 2 el envenenamiento con quinoleína origina la disminución de ligeros, isómeros y alquilados. Este comportamiento impide la recuperación de octano y provoca un incremento en el rendimiento líquido de 2%. Al incrementar la carga de metal en el catalizador de 1 a 3% Ni, aumenta la probabilidad de que se lleve a cabo la HDN, evitando que el nitrógeno de la quinoleína se adsorba sobre los sitios ácidos y por lo tanto los envenene, dando como resultado una menor desactivación del catalizador como se observa en los resultados experimentales.

Además se observa en la etapa 3, que el envenenamiento con el nitrógeno de la quinoleína es irreversible para el catalizador con 1% Ni que para todos los catalizadores en estudio, debido a este envenenamiento se tiene una disminución en la producción de ligeros, isómeros y alquilados. Esta etapa es muy similar al catalizador monofuncional, la cual indica su débil función hidrogenante. Al incrementar la carga metálica de 1 a 3% Ni, se observa claramente que el catalizador tiene un envenenamiento permanente, lo cual provoca un barril octano bajo (33.30 unidades), respecto a los catalizadores estudiados a excepción del catalizador con 0.6% Pt que tuvo 25.76 unidades.

4.5. Comportamiento de las reacciones más importantes de Hidroconversión Selectiva.

4.5.1 Reacciones de desintegración.

En la figura 23, se presenta el porcentaje de desintegración, que corresponde a los ligeros obtenidos como producto de reacción, para los catalizadores estudiados en sus tres etapas.

Se observa que a medida que se incrementa la capacidad de hidrogenación del componente metálico, la producción de ligeros en general tiende a aumentar. La menor producción de ligeros (menor de 15% peso) se observó para los catalizadores monofuncional y bifuncional con Ni. Por el contrario el catalizador que promueve en mayor proporción las reacciones de desintegración es el de Pt, con una producción mayor a 50% peso. Los catalizadores restantes son casos intermedios. Para los catalizadores de Mo, Ru y Pt se observa un incremento en la producción de ligeros al aumentar la carga metálica, lo cual también coincide con el incremento de la capacidad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales al aumentar la cantidad del componente metálico. La alta producción de ligeros en el caso del catalizador con Pt, se debe probablemente a la alta actividad de este metal para promover las reacciones de hidrogenólisis, que como es bien sabido, se llevan a cabo sobre los sitios metálicos del catalizador y producen principalmente hidrocarburos saturados mediante reacciones de rompimiento y saturación [2].

4.5.2 Reacciones de isomerización.

Los resultados experimentales para la reacción de isomerización de los catalizadores: monofuncional y bifuncionales en sus tres etapas de reacción se presentan en la figura 24. En general se observa un incremento en los porcentajes de productos de isomerización C_5-C_7 , a medida que se incrementa la capacidad de hidrogenación del

componente metálico. Para el catalizador de Pt los isómeros C₅-C₇ presentan una ligera disminución como consecuencia de las reacciones de rompimiento, lo cual se acentúa al incrementar la carga metálica. El catalizador con 9% Mo presenta el valor más alto en productos de isomerización, en la primera etapa de reacción y en general con este catalizador las reacciones de isomerización son más importantes comparadas con las de alquilación de aromáticos en la recuperación de octano.

4.5.3 Reacciones de alquilación.

En la figura 25, se presenta el porcentaje de productos de alquilación de aromáticos, en sus tres etapas para los diferentes catalizadores estudiados. Se observa que estos productos se encuentran en porcentajes similares en comparación con los productos de isomerización. Además se puede apreciar en la figura 23, que a medida que la función hidrogenante se incrementa los porcentajes de productos alquilados también se incrementan, pero finalmente decrecen para los catalizadores con Ru y Pt. La baja selectividad observada hacia los productos de alquilación con los catalizadores de Pt se debe a la alta capacidad hidrogenante que aún conserva el Pt presulfurado, lo cual origina la saturación de los intermediarios olefinicos que sirven como reactivos en las reacciones de alquilación, reduciendo con esto en gran medida este tipo de reacciones.

Figura 23. % Desintegración.

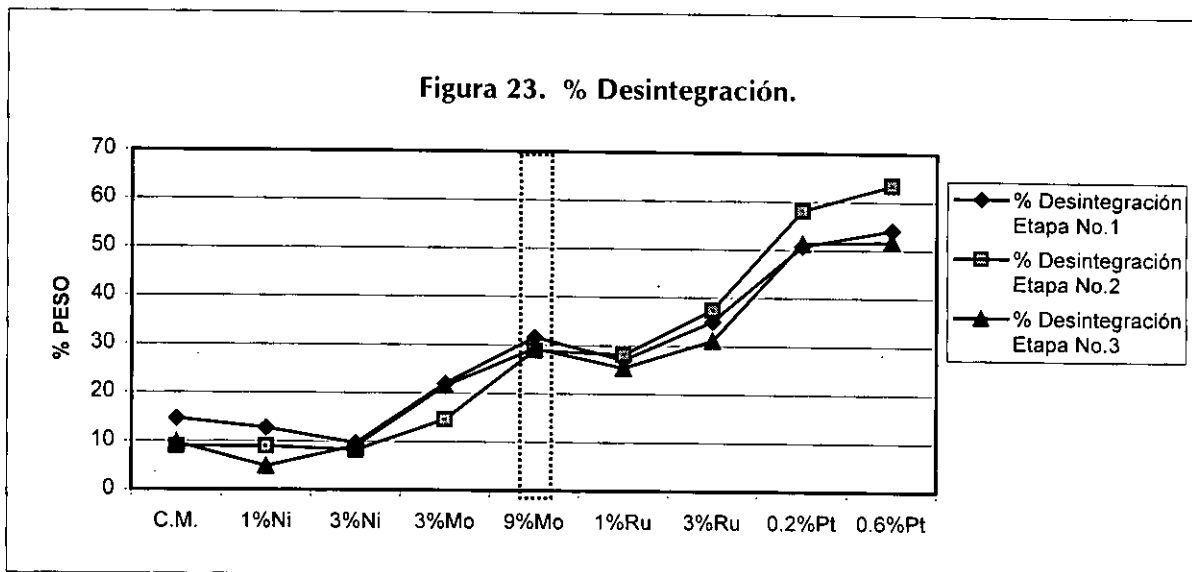


Figura 24. % Isomerización.

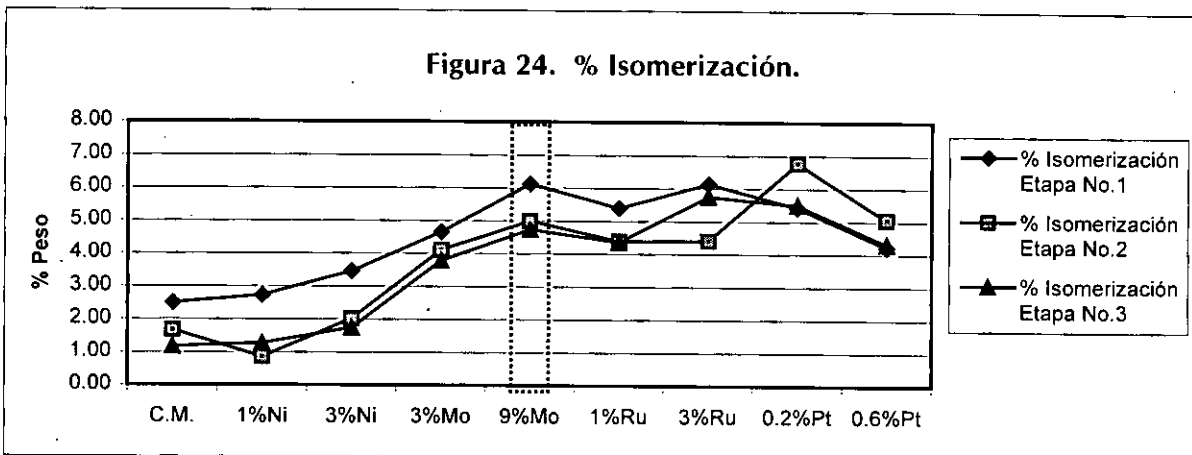
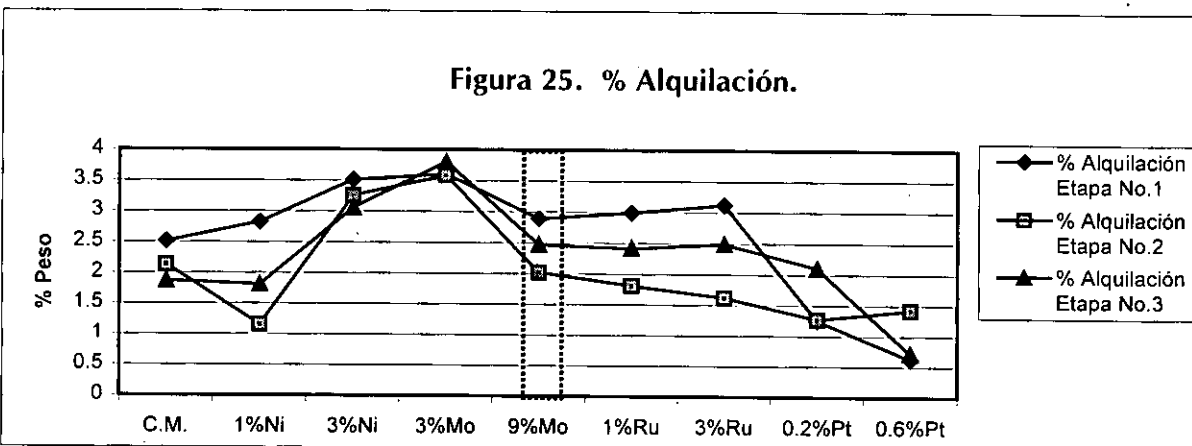
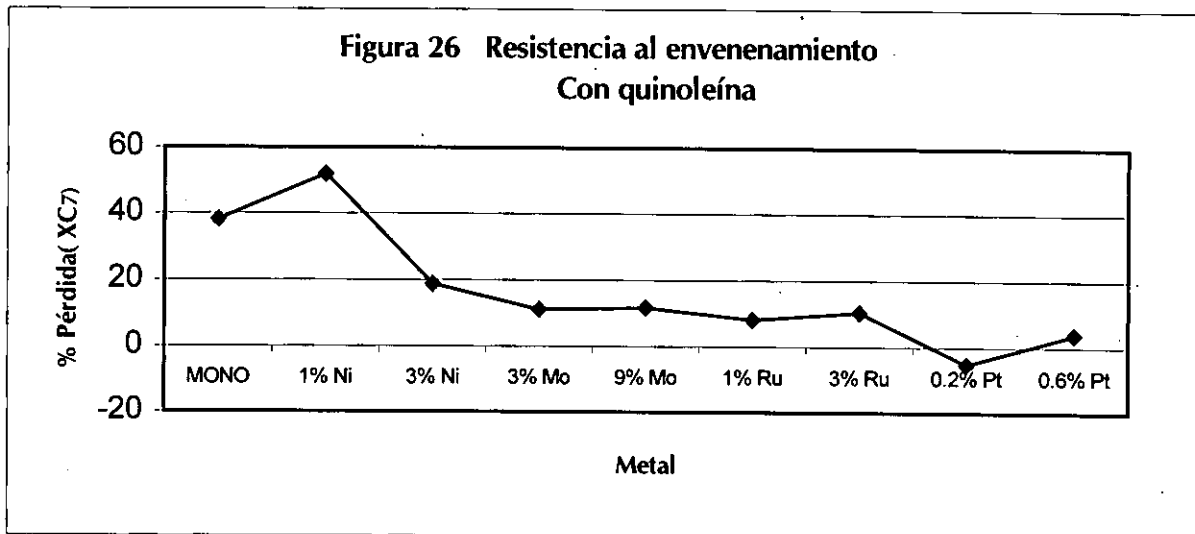


Figura 25. % Alquilación.





CONCLUSIONES

- Con los catalizadores monofuncional y bifuncionales propuestos en esta tesis se logra incrementar el número de octano (RON) de la mezcla modelo de gasolina. Con un rango de incremento: 6.65 - 33.1
- Las rutas de reacción más importantes en el proceso de hidroconversión selectiva de la mezcla modelo de gasolina son las reacciones de desintegración, seguida de las reacciones de isomerización y alquilación del tolueno.

Con todos los catalizadores bifuncionales presulfurados al aumentar el contenido metálico se observa un incremento en la producción de ligeros, debido a la mayor selectividad hacia las reacciones de rompimiento, lo cual es una consecuencia de las reacciones de hidrogenólisis sobre los sitios metálicos. Adicionalmente se observa un incremento en la producción de isómeros C₅-C₇. Los aromáticos alquilados presentan un comportamiento diferente en función del tipo y carga metálica. El cambio más importante en la ruta de alquilación se observa para el catalizador con Pt, para el cual se presenta una reducción drástica en la producción de aromáticos alquilados, debido a que los intermediarios olefínicos son hidrogenados por el Pt, lo cual impide que se lleven a cabo reacciones de alquilación con el tolueno.

- De los catalizadores estudiados se encontró que aquel que contiene 9% de Mo presenta el mejor balance entre la recuperación de octano y la pérdida de producto líquido. Este balance es el resultado de una selectividad moderada hacia la desintegración, manteniendo al mismo tiempo una alta selectividad hacia isomerización y una selectividad menor pero no menos importante hacia productos aromáticos alquilados.
 - El análisis de los resultados de los experimentos de hidroconversión selectiva en presencia de quinoleína indican que tanto el tipo de metal como la carga metálica tienen un efecto importante sobre la resistencia al envenenamiento de los catalizadores. La tendencia general nos indica que al incrementarse la capacidad
-

hidrogenante del componente metálico la pérdida de actividad del catalizador se reduce. Esto nos indica que el componente metálico sulfurado participa en las reacciones de hidrogenación, reduciendo la concentración de los compuestos de nitrógeno más básicos, con lo cual la probabilidad de que el catalizador sufra un envenenamiento permanente se ve disminuida.

Entre los catalizadores estudiados, los catalizadores con Pt presentaron la menor pérdida de actividad catalítica (<4%), mientras que los catalizadores con Ni y el monofuncional fueron los más propensos al envenenamiento por quinoleína (>18%) y los catalizadores con Mo y Ru presentaron una pérdida de actividad intermedia (10%).

- En términos de resistencia al envenenamiento por quinoleína los catalizadores con Pt resultaron ser los de mejores características, sin embargo la alta actividad hacia el rompimiento vía reacciones de hidrogenólisis origina una pérdida significativa de producto líquido, dando como resultado el más bajo barril octano de todos los catalizadores estudiados. En contraste el catalizador con 9% Mo que presenta una pérdida de actividad intermedia, mantiene un balance adecuado entre el incremento en RON y la pérdida de líquido por lo que es el que presenta las mejores propiedades catalíticas para llevar a cabo la hidroconversión selectiva de la mezcla modelo de gasolina.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rodríguez, M.N. IMIQ, año XXXIII, Vol. 31 (1992).
 - [2] Henrik Topsoe., Bjerne S. Clausen., Franklin E. Massoth.
Hydrotreating Catalysis Science and Technology.
Springer (1996) p-17, 135,139.
 - [3] Weisz, P.B., and Frilette, V.J. Phys. Chem. Vol.64, p- 382, (1960).
 - [4] Chen, N.Y., Maziuk, J., Schuartz, A.B., and Weisz, P.B. Oil and gas J.
Vol. 66, No. 47, p- 154, (1968).
 - [5] Chen, N.Y., and Garwood, W.E., J. Catal., p- 52, 453, (1978).
 - [6] Chen, N.Y., Garwood, W.E., Dwyer, F.G., Shape Selective Catalysis in
Industrial Applications, Marcel Dekker, New York, (1989).
 - [7] Breck, D.W., Zeolite Molecular Sieves Structure Chemistry an use,
New York, John Wiley & Sons., p. 4-6 (1974).
 - [8] González, R.H., Hidrodesulfuración de gasolina catalítica con recuperación
de octano. Tesis doctoral en proceso.
 - [9] Bruce C. Gates., Chemistry of Catalytic Processes., Mc. Graw-Hill
p. 393-395 (1979).
 - [10] Kerry L. Rock., Hugh M. Putman., National Petroleum Refiners
Association., p-15-17 (1998).
 - [11] Sarli, M.S., Fletcher, D.L., Hilbert, T.L., NPRA., Annual Meeting,
March., p. 20-22 (1994).
 - [12] Antos, G.J., Solari, B. Monque, R., Hydroprocessing To Produce
Reformulated Gasolines. The ISAL process, p-27-39. (1997).
 - [13] Bellussi, G., Pazzuconi., Perego, C., Girotti, G., Terzoni, G.
Journal of Catalysis., p-157-227-234. (1995).
 - [14] Minachev, Kh., Isakov, Rabo., J.A., In Zeolite Chemistry and Catalysis
cap. 10. Acs. Monograph. 171. (1976). Washington D.C.
 - [15] Chen, N. Y. Garwood, W.E. and Dwyer, F.G. Shape Selective Catalysis
in Insustrial Applications, Marcel Dekker, N.Y., (1989).
-

- [16] Bhatia, S. Zeolite Catalysis, Principles and Applications. (1991).
- [17] Sinvansanker, S., Ramaswamy, A.V., Ratnasamy, P.
Appl. Catal: General 138 p-369-379. (1996).
- [18] U.S. PATENT. 5,326,462 (1992)
- [19] Chen, N. Y., Garwood, W.E. and Heck, R.H., Ind. Eng. Chem.
Res., 26 (1987).
- [20] Dufresne, P., Quesada, A., Mignard, S., Influence of nitrogen feed
Content on the performance of zeolite hydrocracking catalyst in
Catalysis in Petroleum Refining (1989), Elsevier. (1990).
- [21] Bolton, A.P., Zeolite Chemistry and catalysis. Cap. 13 Acs. Monogra
p-171 (1996).
- [22] C. Thomazeau., C. Canaff, J.L., Lemberon and M. Guisnet., Appl
Catal. A: General. p-103, 163-171. (1993).
- [23] Corma, A., Fornes, V., Monton, J.B., Orchilles, A. V., Ind. Eng. Chem.
Res., (1987) p-26, 882,886.
- [24] C. J. J. Den Duden., A. F. H. Wielers. Zeolites: Facts, Figures, Future.
(1989).
- [25] S. Göbölös, M. Lacroix, T. Decamp, M. Vrinat and M. Breysse.
Selectivity of Y-Zeolite and alumina supported Ruthenium sulphide in
hydrodesulfurization of thiopheno. Bull. Soc. Chim. Belg. Vol.100/No.11-12 /1991
p-907-912.
- [26] Alan S. Wingrove, Robert L. Caret., Organic Chemistry
Harper & Row (1981) Cap. 26., p-1116.
- [27] Gatica D. E.G
Cálculo del equilibrio físico y químico simultáneo para la reacción de
isomerización de parafinas C₅ y C₆ mediante minimización de la energía de
Gibbs. Tesis de Licenciatura (1998).
- [28] Bruce C. Gates., Catalytic Chemistry., John Wiley & Sons, Inc.
(1992) p-79 .
-

[29] Gutiérrez A., González H., Ramírez J and Busca G.

Hydroconversion of hydrocarbons over HZSM-5 and Mo-HZSM-5
Catalysts. Publicación en proceso.

ANEXOS

ANEXO A

Preparación del catalizador monofuncional

A continuación se presentan los cálculos para la incorporación de la zeolita HZSM-5 en la matriz de γ -alúmina.

1.- Determinar la cantidad de γ -alúmina que se obtiene a partir de la boehmita catapal "B":

Tomar 6 gramos de boehmita catapal "B" y calcinar a 500°C durante 4 horas, obteniéndose 4.4 gramos de γ -alúmina.

2.- Preparación de 8 Lotes de 10 gramos cada uno de catalizador monofuncional, de acuerdo a la siguiente formulación:

30% (3 gramos) de zeolita HZSM-5.

70% (7 gramos) de γ -alúmina.

Cantidad de boehmita a pesar:

$7.0 (6.0 / 4.4) = 9.545$ gramos.

3.- Preparación del gel (binder):

Tomar el 10% de la boehmita que es 0.9545 gramos.

ml. de ácido fórmico 5% = 5ml. (0.9545 g / 0.6 g) = 7.954 ml.

Esto nos indica que a 10% de la boehmita (0.9545 gramos) hay que agregar 7.954 ml. de ácido fórmico al 5 %.

4.- Para la integración del catalizador monofuncional al gel formado se agrupa la parte restante de boehmita que es el 90% ($9.545 - 0.9545 = 8.5905$ g) con los 3 gramos de zeolita HZSM-5, como se menciona en la Sección 2.2 de la parte experimental.

ANEXO B

Preparación de los catalizadores bifuncionales

Cálculos para la impregnación de los metales al catalizador monofuncional:

1.- Preparación de 8 gramos de catalizador HZSM-5 / γ - Al_2O_3 con 1% en peso de Ni.

Peso Atómico de Ni = 58.6934 g/Atomo.

Peso Molecular del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ = 290.822 g/ mol (se denominará Sal Ni)

(8 g. de catalizador) (0.01 de Ni) = 0.08 g. Ni

(8 g. de catalizador - 0.08 g. Ni) = 7.92 g. de catalizador monofuncional ZSM-5 / γ - Al_2O_3 .

0.08 g. de Ni (1 mol Ni / 58.6934 g. Ni) (1mol Sal Ni/ 1mol Ni) (290.822 g. Sal Ni / 1mol Sal Ni) = 0.3964 g. Sal Ni.

Volumen de Impregnación = (Volumen de poro) (g. HZSM-5 / γ - Al_2O_3)

Volumen de poro.- Se calculo tomando 1 g. de catalizador monofuncional y con una jeringa cargada con agua se impregno al catalizador monofuncional resultando un volumen promedio de 0.56 ml. Por lo tanto el volumen de poro es 0.56 ml./ g.

Volumen de Impregnación = (0.56 ml./g.) (7.92 g. catalizador monofuncional) = 4.4352 ml. que se usarán.

g. Sal Ni = 5 ml. (matraz) (0.3964 g. Sal Ni / 4.4352 ml.) = 0.4469 g. Sal Ni

2.- Para la preparación de los catalizadores bifuncionales restantes, se seguirá la misma metodología de cálculo que el punto anterior.

A continuación se resume en las siguientes tablas:

TABLA 12. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES.

Catalizador bifuncional Metal/ ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃ 8 gramos	Sal Empleada	Metal gramos	Catalizador Monofuncional ZSM-5 / γ -Al ₂ O ₃
1%Ni/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	0.08	7.920
3%Ni/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	0.24	7.760
3%Mo/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	0.24	7.760
9%Mo/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	0.72	7.280
0.2%Pt/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	0.016	7.984
0.6%Pt/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	0.048	7.952
1%Ru/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	RuCl ₃ · 3H ₂ O	0.08	7.920
3%%Ru/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	RuCl ₃ · 3H ₂ O	0.24	7.760

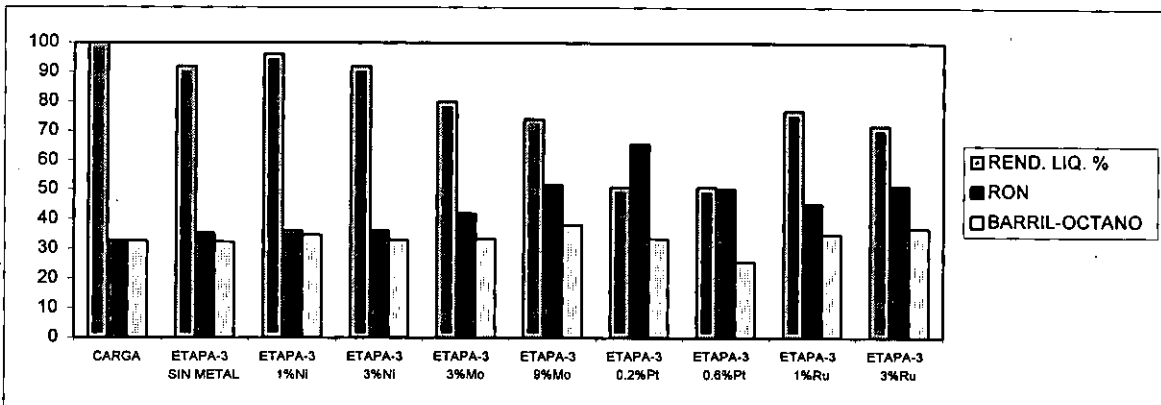
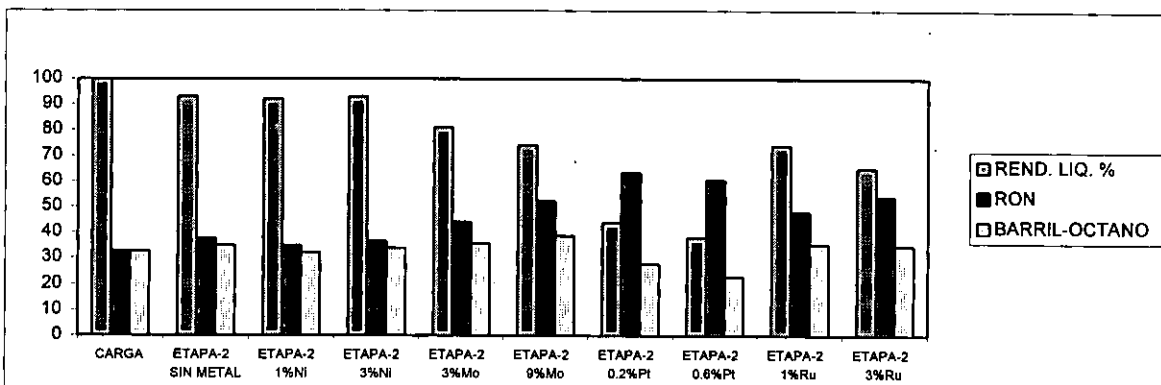
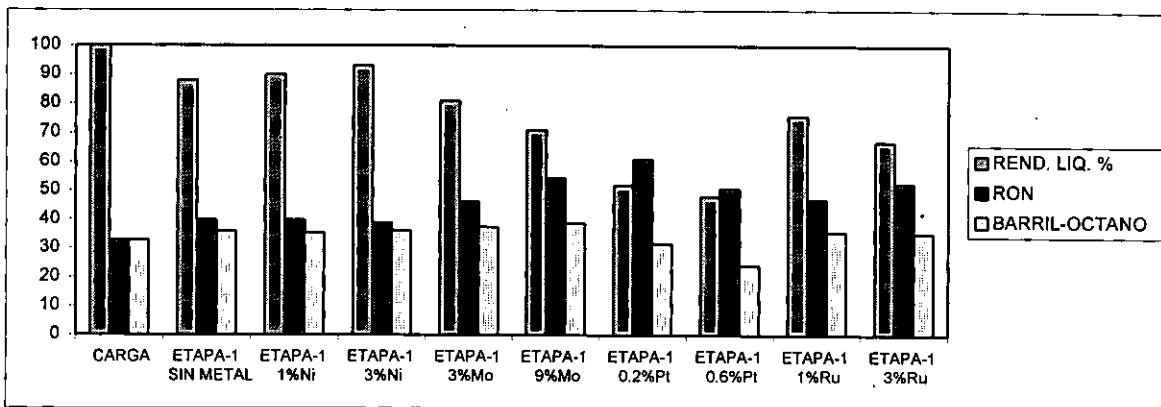
Catalizador bifuncional Metal/ ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃ 8 gramos	Sal a usarse en gramos	Volumen de impregnación a usarse en g.	Sal usada y aforada A 5ml. en gramos
1%Ni/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	0.3964	4.4352	0.4469
3%Ni/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	1.1892	4.3456	1.3683
3%Mo/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	0.4416	4.3456	0.5082
9%Mo/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	1.3250	4.0768	1.6250
0.2%Pt/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	0.0425	4.4710	0.04753
0.6%Pt/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	0.1274	4.4531	0.14305
1%Ru/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	0.2070	4.4352	0.2334
3%%Ru/ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	0.6211	4.3456	0.7146

METAL	Peso Atómico g/átomo
Ni	58.69
Mo	95.94
Pt	195.08
Ru	101.07

SAL USADA	Peso Molecular g/mol
Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	290.822
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	1235.860
H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	517.900
RuCl ₃ · 3H ₂ O	261.570

ANEXO C

Resultados de actividad catalítica de los catalizadores Monofuncional y Bifuncional (METAL "Ni, Mo, Ru, Pt") En sus tres etapas



ESTA TESIS NO SALE
 DE LA BIBLIOTECA