

22



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

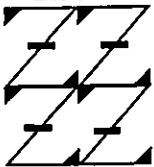
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
CATALIZADORES ALÚMINA-ZEOLITA BETA/PLATINO**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO QUÍMICO**  
P R E S E N T A  
**DANIEL MIRANDA TRUJILLO**

**ASESOR: M. EN C. PERSI SCHACHAT HERNÁNDEZ**

UNAM  
F E S  
ZARAGOZA



LO HUMANO EJE  
DE NUESTRA REFLEXIÓN

MÉXICO, D.F.

290473

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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/515/01**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: MIRANDA TRUJILLO DANIEL**

**P r e s e n t e .**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>Presidente:</b>	<b>M. en C. A. Lourdes Castillo Granada</b>
<b>Vocal:</b>	<b>M. C. Persi Schachat Hernández</b>
<b>Secretario:</b>	<b>M. en C. Roberto Mendoza Serna</b>
<b>Suplente:</b>	<b>M. en C. Esteban Minor Pérez</b>
<b>Suplente:</b>	<b>I.Q. Ma. Alejandra Valentán González</b>

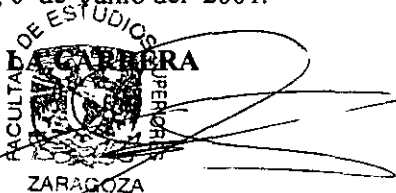
Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A t e n t a m e n t e**

**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”**

México, D. F., 6 de Junio del 2001.

**EL JEFE DE LA CARRERA**



**I.Q. ARTURO E. MENDOZA GUTIERREZ**

**DEDICATORIAS.**

**El presente trabajo lo dedico de forma muy especial a las siguientes personas:**

**A mis padres: Josafat Miranda Velázquez y Guadalupe Trujillo Ireta. Por todo el amor, confianza y apoyo que siempre me han brindado y por que son el mejor ejemplo a seguir de superación constante.**

**A mis hermanas: Beatriz, Gabriela, Graciela, Mónica y Rosalba, por ser mis mejores amigas, por todo el apoyo que siempre me han brindado y por que juntos formamos una gran familia.**

**A Germán y Julieta por que su presencia ha llenado de alegría a toda la familia.**

**A todos mis amigos y familiares que siempre han creído en mi y que con sus consejos y apoyo han sido un estímulo para seguir adelante.**

---

**AGRADECIMIENTOS.**

De igual forma quiero expresar mi agradecimiento a las siguientes personas:

Al Ing. Persi Schachat Hernández y al Ing. Sergio Ramírez Amador por haberme brindado la oportunidad de integrarme a este proyecto, por todo el apoyo recibido y por sus consejos y sugerencias que han servido para enriquecer este trabajo.

A Ricardo Ramírez López por otorgarme todas las facilidades para realizar en una forma más eficiente este trabajo.

A los profesores:

M. en C. Lourdes Castillo Granados.

M. en C. Roberto Mendoza Cerna.

M. en C. Esteban Minor Pérez

I.Q. Ma. Alejandra Valentán González

Por el interés mostrado en la revisión de esta tesis, por todos las correcciones, consejos y sugerencias que aportaron para el mejoramiento de la misma.

---

## INDICE.

	Pagina
RESUMEN.....	I
INTRODUCCION.....	II
OBJETIVOS.....	IV
<b>CAPITULO I. GENERALIDADES</b>	
I.1 ¿Qué son las gasolinas?.....	2
I.2 Octanaje de las gasolinas.....	2
I.3 Tendencias en la calidad de las gasolinas.....	3
I.4 Calidad de las gasolinas que se comercializan en México.....	4
I.5 Optimización del proceso de mezclado de gasolinas.....	5
<b>CAPITULO II. REFORMACION CATALITICA DE NAFTAS</b>	
II.1 Descripción del proceso de reformación.....	9
II.2 Clasificación de los procesos de reformación.....	10
II.3 Química de las reacciones.....	14
II.4 Efecto de las variables de operación.....	19
<b>CAPITULO III. CATALIZADORES</b>	
III.1 Características de un catalizador.....	22
III.2 Principales constituyentes de un catalizador.....	23
III.3 Métodos de preparación de catalizadores con metales soportados.....	24
III.4 Catalizadores utilizados en el proceso de reformación.....	25
III.5 Química del catalizador para reformación.....	26
III.6 Relación agua - cloruro.....	27
III.7 Efecto de la presión sobre el diseño del catalizador.....	28
III.8 Problemas relacionados con el control de la acidez.....	28
III.9 Aplicaciones de los materiales zeolíticos.....	30
III.10 Zeolita Beta.....	33
III.11 Tendencias de los materiales zeolíticos.....	36

---

**CAPITULO IV. EXPERIMENTAL**

IV.1 Integración de los soportes ZB - 10 y ZB - 35.....	38
IV.2 Integración del platino.....	39
IV.3 Técnicas de caracterización.....	42
IV.4 Evaluación catalítica.....	42

**CAPITULO V. ANALISIS DE RESULTADOS**

V.1 Propiedades de la bohemita catapal B, zeolita beta y $\gamma$ - alúmina.....	50
V.2 Propiedades de los soportes ZB - 10 y ZB - 35.....	54
V.3 Análisis de las propiedades texturales.....	57
V.4 Propiedades ácidas de los soportes.....	59
V.5 Determinación del contenido de platino.....	62
V.6 Propiedades ácidas de los catalizadores.....	62
V.7 Determinación del tamaño de partícula de platino.....	68
V.8 Evaluación catalítica.....	71

<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>77</b>
--------------------------	-----------

**CAPITULO VI. ANEXOS**

VI.1 Análisis Térmicos.....	79
VI.2 Absorción Atómica.....	80
VI.3 Difracción de Rayos X.....	81
VI.4 Adsorción de Nitrógeno empleando el Método BET.....	82
VI.5 FTIR de la Adsorción de Piridina.....	85
VI.6 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	88
VI.7 Balances de Materia.....	89

<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>93</b>
--------------------------	-----------

---

---

## RESUMEN

Durante muchos años las zeolitas han sido muy útiles como intercambiadores catiónicos y como tamices moleculares. Sin embargo, en la actualidad las investigaciones se han enfocado en su capacidad para actuar como catalizadores en una gran variedad de reacciones. Las propiedades ácidas de estos materiales los convierten en una buena opción para sustituir los catalizadores metálicos soportados en alúmina clorada empleados en reacciones de aromatización e isomerización de parafinas. El estudio de catalizadores de platino soportados en materiales zeolíticos ha tenido un auge importante en los últimos años a fin de disminuir los problemas asociados a la corrosión provocada por las adiciones masivas de cloro en las unidades industriales de reformación.

En el presente trabajo se llevó a cabo la preparación de una serie de catalizadores de la siguiente manera: 1. Catalizador de platino soportado en zeolita beta (ZB100-Pt). 2. Catalizadores de platino soportados en zeolita beta - gama alúmina (ZB10-Pt y ZB35-Pt). 3. Catalizador de platino soportado en gama alúmina (ALUM100-Pt).

Se efectuaron estudios de Absorción Atómica (EAA), Análisis Térmico Diferencial (DTA), Análisis Térmico Gravimétrico (DTG), Difracción de Rayos X (DRX), Adsorción de Nitrógeno (empleando el método BET), Adsorción de Piridina (FTIR) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) para caracterizar los catalizadores sintetizados. Los resultados muestran que la zeolita beta no sufre cambios en su estructura cristalina al mezclarse con alúmina o por las temperaturas alcanzadas durante los tratamientos térmicos. Por otra parte los catalizadores de platino soportados en gama alúmina-zeolita beta presentan mayor área superficial y volumen de poro, así como un incremento en número de sitios ácidos comparados con el soportado en gama alúmina.

Los catalizadores fueron evaluados a nivel microreacción con carga de n-heptano. Los resultados se evaluaron en función de la aromatización, isomerización y desintegración. La información obtenida nos muestra que los niveles de conversión y la estabilidad de los catalizadores durante la evaluación se ven favorecidos al aumentar el contenido de zeolita en el soporte. Los catalizadores zeolíticos tienen una selectividad orientada principalmente hacia los productos desintegrados. El catalizador de platino soportado en gama alúmina es el que presenta la conversión más baja y su selectividad esta orientada hacia la isomerización, presentando el comportamiento de un catalizador monofuncional metálico.



---

## INTRODUCCION.

El petróleo es procesado con el objeto de obtener combustibles, lubricantes y materias primas, entre otros muchos productos.

Los procesos en una refinería pueden ser simples como los empleados para separar el petróleo crudo en diferentes fracciones, o más complicados en los cuales se llevan a cabo reacciones químicas y las estructuras de las moléculas son cambiadas<sup>1</sup>.

Dentro de estos procesos, la reformación catalítica de naftas ha sido un puntal para la mayoría de las refinerías durante muchos años. El objetivo principal de este proceso fue el de mejorar las naftas de bajo octanaje, de destilaciones primarias, y así obtener compuestos de mezclas para combustibles de motores de más alto octanaje, mediante la promoción catalítica de grupos específicos de reacciones químicas. Pronto empezaron a incluirse en la carga para unidades de reformación catalítica productos dentro de los límites de ebullición de la nafta, obtenidos por otros procesos (desintegración térmica, coquificación, etc.) para mejorar el octanaje.

El proceso de reformación catalítica se ha estado mejorando continuamente para poder satisfacer las necesidades cambiantes de la industria; los esfuerzos combinados de las áreas de desarrollo de catalizadores y de ingeniería han aumentado la flexibilidad del proceso de reformación, para poder satisfacer las necesidades actuales y futuras de la industria.

En 1960 la comercialización de catalizadores bimetálicos para reformación ha sido uno de los desarrollos más importantes, estos catalizadores han demostrado tener mejor actividad, estabilidad y selectividad que los preparados solamente con platino. En muchos casos las refinerías han podido extender sus operaciones de reformación a mayores cantidades de carga y a niveles más altos de octanaje de los productos.

En 1971 se comercializó una reformadora que revolucionó el proceso. Se trata del proceso de Regeneración Catalítica Continua, que permite altas severidades térmicas, sin hacer paros frecuentes debido a las desactivaciones catalíticas.

Uno de los factores críticos para una operación satisfactoria de reformación, es la atmósfera de agua-cloruro del catalizador. Aun cuando el equilibrio de agua-cloruro es importante para los catalizadores que solo contienen platino, es especialmente vital para los catalizadores bimetálicos, los cuales se operan generalmente a niveles más bajos de agua en el gas de recirculación, a fin de optimizar el rendimiento y la estabilidad catalítica. Esto resulta en una respuesta lenta de la unidad a los cambios en el sistema de inyección de cloruro y otra a los ajustes después de una alteración.

---

Este equilibrio depende de la temperatura, el estado del catalizador y las adiciones de agua y cloruro a la unidad. Los catalizadores actuales de reformación aún los mas avanzados requieren un seguimiento muy cuidadoso de estos y otros parámetros para mantener el equilibrio adecuado de la acidez del catalizador, un inadecuado nivel de acidez se manifiesta en aumento en la corrosión de los equipos, problemas asociados con la calidad y rendimiento de los productos ya que el exceso o deficiencia de la función ácida provoca la perdida de actividad, selectividad y estabilidad del catalizador, llegando en algunos casos en reducciones importantes hasta de un 50 % en la duración del ciclo de operación.

Desde el punto de vista del diseño del proceso, se ha recomendado el uso de equipo de muestreo de catalizador durante la operación normal de cada uno de los reactores, pero su uso no se ha extendido debido principalmente a su elevado costo y peligrosidad de operación. Una opción es el rediseño de los catalizadores, que involucren el empleo de elementos promotores de acidez controlada y asegure una operación adecuada del catalizador en un intervalo de acidez más amplio<sup>2</sup>.

Las zeolitas son catalizadores muy útiles que poseen varias propiedades importantes que no presentan otros catalizadores. Se han efectuado estudios sobre la aplicación de los materiales zeolíticos al proceso de reformación considerando los mecanismos particulares de reacción que se desarrollan en el proceso. Las propiedades ácidas de las zeolitas y el conocimiento de estos mecanismos han sido la base de los estudios sobre la aplicación de las zeolitas a la reformación de gasolinas.

Estas investigaciones han tenido como consecuencia la síntesis de una gran cantidad de zeolitas sintéticas como la Zeolita Beta, ZSM-11, entre otras, las cuales tienen expectativas de aplicación que crecen día con día.

La zeolita beta es un atractivo catalizador para muchos procesos industriales debido a su estabilidad ácida, alta resistencia a la deposición de moléculas de coque, y alta selectividad y actividad para tipos específicos de reacciones<sup>3</sup>.

---

## OBJETIVO.

**Sintetizar los catalizadores Zeolita Beta – Alúmina / Pt, caracterizarlos mediante técnicas avanzadas, estudiar sus propiedades y con ello la factibilidad de emplearlos en las reacciones de reformación de gasolinas.**

## CAPITULO I

### GENERALIDADES.

La necesidad de evitar la contaminación del medio ambiente para no alterar los ecosistemas del planeta y la salud de las personas hizo necesaria la implementación de una política ecológica global. La contaminación del aire, en especial en los grandes centros urbanos, se debe al uso de los combustibles fósiles como fuentes de energía en la actividad industrial, comercial y en el transporte. Es en este último sector, en el ámbito mundial la principal aplicación de los combustibles derivados de la refinación del petróleo.

Si bien es cierto que estas proporciones varían de país a país, también es cierto que globalmente la tendencia a utilizar combustibles fósiles en el transporte es general. En México, alrededor del 99% de la energía primaria utilizada en la transportación tiene su origen en el petróleo y los combustibles con mayor demanda son la gasolina y el diesel.

La sustitución de la gasolina y el diesel por combustibles alternos como la electricidad, etanol, gas licuado (LPG), metanol, gas natural (NG) o hidrógeno será una tarea difícil y muy lenta ya que ninguno de ellos muestra una ventaja económica definitiva sobre la gasolina.

Dentro del proceso de modernización nacional, la transformación estructural y el impulso de la competitividad en el sector energético, desarrollan un papel estratégico en el desarrollo de México, en congruencia con ello, los objetivos de la política energética de México persiguen satisfacer la demanda de bienes y servicios al menor costo y además mejorar la atención al medio ambiente.

Por lo anterior, la política integral de combustibles en México, se ha encaminado a abordar los siguientes temas fundamentales: en primer lugar la planeación coordinada de inversiones en el sector petrolero, en explotación, refinación y venta; en segundo lugar, la planeación coordinada de inversiones del sector de generación de energía eléctrica, y por último, el factor ambiental.

Con respecto a los combustibles para el transporte, las prioridades de inversión son el mejoramiento de las gasolinas y el diesel<sup>4</sup>.

### **1.1 ¿Qué son las gasolinas?**

Las gasolinas son productos obtenidos de la refinación del petróleo crudo, constituidas esencialmente por hidrocarburos y eventualmente por pequeñas cantidades de productos de sustitución (compuestos oxigenados y aditivos), sumamente volátil y extremadamente flamable, usada principalmente como combustible en maquinas de combustión interna.

Químicamente hablando, las gasolinas pueden formularse con la combinación de cualesquiera de los cuatro grupos de hidrocarburos conocidos químicamente, estos son: parafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos. La diferencia de cada uno de estos grupos estriba en su relación de átomos de hidrógeno y carbón presente en su molécula. Estos hidrocarburos varían desde el butano (una parafina con solo cuatro átomos de carbono) hasta el metil naftaleno (un aromático que contiene once átomos de carbono).

Según la naturaleza de sus elementos constituyentes y los aditivos incorporados, la gasolina presenta una aptitud mas o menos grande para evitar el ruido o golpeteo del motor.

### **1.2 Octanaje de las gasolinas.**

El índice de octano, es la medida de la calidad y capacidad antidetonante de una gasolina y es indicativo del grado de eficiencia de la combustión, eliminando la presencia de explosiones dentro del motor de tal manera que se produzca la máxima cantidad de energía útil.

El octanaje de las gasolinas se puede medir por dos procedimientos: el método de investigación que se conoce por sus siglas en ingles RON (Research Octane Number) y el método motor conocido como MON (Motor Octane Number). El primero mide la capacidad de evitar el ruido o golpeteo producido por la gasolina en estudio comparándola con un combustible de referencia. Una mezcla de n-Heptano e Isooctano de una gasolina es el porcentaje de Isooctano el cual debe ser mezclado con n-Heptano para reproducir el ruido o golpeteo de la gasolina en evaluación. El Isooctano tiene un número de octano igual a 100 y el n-Heptano presenta un octano de cero. Así una gasolina que reproduce el ruido o golpeteo de una mezcla de 80% de Isooctano y 20% de n-Heptano se reporta como un producto cuyo octano por el método de investigación (Research) o Motor es igual a 80.

La prueba de octano por el método de investigación se lleva a cabo en un motor de un pistón y de relación de compresión variable, esta representación reproduce el desempeño de la gasolina bajo condiciones de operación poco severas (circulación urbana). Por otro lado, la determinación de octano por el método motor establece el desempeño del combustible bajo condiciones más severas, esto es, alta velocidad y temperatura, que es el comportamiento esperado del carburante en una carretera.

Internacionalmente se usa para la expresión de una gasolina el MON y el índice de Octano, este se obtiene como la mitad de la suma de RON mas el MON, este índice permite conocer el desempeño esperado del combustible bajo cualquier condición del motor y se reporta como  $(R+M)/2^5$ .

### **1.3 Tendencias en la calidad de las gasolinas.**

Las nuevas reglamentaciones en las especificaciones de la gasolina se han proyectado para mejorar y controlar la calidad del aire, por consiguiente ha cambiado notablemente la forma de elaborar las gasolinas.

En los centros productores de gasolinas permanentemente se efectúan cambios en la formulación. La reformulación significa la sustitución parcial o total de los compuestos e hidrocarburos indeseables, dentro de los cuales se encuentran un gran número con alto octano, por hidrocarburos o compuestos alternos cuya afectación al medio ambiente sea mínima; esto quiere decir, que la meta final de la reformulación es la producción de combustibles mejores y menos contaminantes, para mantener su eficiencia y desempeño en los motores de combustión interna.

Las gasolinas reformuladas se preparan bajo las siguientes premisas:

- Disminución del contenido de olefinas. Las olefinas ligeras son desventajosas porque exhiben muy alta reactividad atmosférica y tendencias a generar emisiones por su alta presión de vapor, las cuales son contaminantes para el medio ambiente.
- Reducción del contenido de aromáticos. El benceno es un hidrocarburo aromático tóxico, que presenta el riesgo potencial de ser cancerígeno para los seres humanos. En general, los residuos parcialmente oxidados reaccionan fotoquímicamente con los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) promoviendo la formación de ozono, además que contribuyen al aumento de partículas en las emisiones.

- Disminución del plomo de las gasolinas. La disminución del contenido de plomo en la gasolina es mundial y los avances en este sentido han dependido de las políticas de cada país. El tetraetilo de plomo (TEP) era un aditivo común que incrementaba el número de octano de las gasolinas, como consecuencia de las restricciones ambientales en la actualidad se ha suprimido el uso de alquilos de plomo.
- Compuestos oxigenados. Actualmente se esta promoviendo la utilización de compuestos oxigenados, conocidos por su habilidad para reducir las emisiones de monóxido de carbono(CO) e hidrocarburos totales(HC). En un número considerable de zonas urbanas se han implementado programas para mejorar la calidad del aire, aprovechando las ventajas de estos compuestos en la formulación de gasolinas.
- Uso de aditivos. Los aditivos se seguirán promoviendo en su utilización principalmente por su detergencia, para el limpiado de los depositos y su control. Los aditivos tienen además otras funciones que pueden ser muy específicas, como las que se involucran en el control de las emisiones contaminantes; dentro de estas se incluyen protección a la corrosión por el ataque químico de componentes como el agua o el oxígeno disuelto, así como para evitar la formación de reacciones indeseables que puedan formar peróxidos, gomas o ácidos<sup>6</sup>.

#### **1.4 Calidad de las gasolinas que se comercializan en México.**

Petróleos Mexicanos, ha mantenido una permanente modernización de sus refinerías, lo que ha permitido ofrecer al mercado nacional, a través de Pemex Refinación, combustibles de mayor calidad.

Es así como Pemex Refinación puso a disposición del parque vehicular nacional las gasolinas Pemex Magna y Pemex Premium (tabla 1), que por sus características de calidad y alto índice de octano, cubren los requerimientos de funcionamiento y eficiencia exigidos por los motores de alto rendimiento y cumplen con las normas ecológicas<sup>7,8</sup>.

Tabla 1. Propiedades de las gasolinas comerciales en México.

PROPIEDAD	PEMEX MAGNA	PEMEX PREMIUM
(R+M)/2	87 mín.	93 mín.
Aromaticos %vol	25 máx.	25 máx.
Olefinas %vol	10 máx.	10 máx.
Benceno %vol	1 máx.	1 máx.
Azufre %peso	0.05 máx	0.05 max
Oxigeno %peso	2 máx.	1-2
PVR lb/plg <sup>2</sup>	6.5-8.5	6.5-8.5
TEP %vol	0.01 max	0.01 max.
Destilación		
10%vol °C	65 máx.	60 máx.
50%vol °C	77-118	77-116
90%vol °C	190 máx.	185
TFE °C	221 máx.	225

Ref. Camacho, S.E.; 2º Foro de avances en la Industria de la Refinación, México (1996).  
Pemex-Refinación; Introducción de la gasolina Pemex Premium al Valle de México (1996).

#### I.4 Optimización del proceso de mezclado de las gasolinas.

En la actualidad, con el fin de cumplir con las especificaciones establecidas para cada una de las gasolinas comerciales, el sistema de Refinación en México prepara dichas gasolinas mezclando las diferentes corrientes de los procesos industriales (figura 1, gráficos 1 y 2), los cuales le imparten ciertas características (Tabla 2). Las cantidades mezcladas de cada una de las corrientes de proceso, dependen en gran parte de sus propiedades y de la producción total de las mismas en cada una de las refinerías<sup>6</sup>.

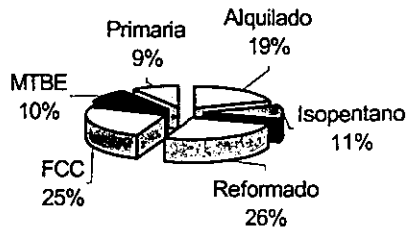


Tabla 2. Principales procesos para la producción de gasolinas.

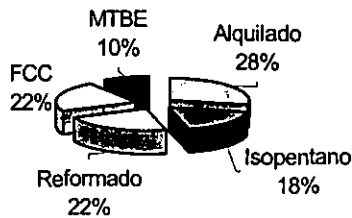
PROCESO	FUNCION
Desintegración Catalítica.	Obtención de gasolinas a partir de cargas pesadas provenientes de la destilación atmosférica y vacío.
Reformación Catalítica.	Esta unidad fue diseñada para aumentar el bajo octano de las naftas pesadas y obtener un producto con alto índice de octano (reformado).
Alquilación.	La gasolina de alquilación es el resultado de la reacción de isobutano con olefinas para producir hidrocarburos con cadenas ramificadas en el intervalo de ebullición de las gasolinas.
Isomerización.	El objetivo de esta unidad es el de isomerizar mezclas de pentanos-hexanos (naftas ligeras) para obtener gasolinas con alto índice de octano, también se pueden manejar cargas de propano y butano para obtener productos que puedan servir como carga a otros procesos.
TAME.	El proceso TAME se lleva a cabo por la reacción del metanol con olefinas terciarias de 5 carbonos (amilenos), para la obtención de un éter de alto octano y una presión de vapor relativamente baja.
MTBE.	El proceso de elaboración de MTBE se lleva a cabo mediante la reacción de metanol con isobutileno para obtener un compuesto oxigenado con alto número de octano y una presión de vapor relativamente baja.

Ref. Barrios, C.H.; Memorias del Seminario: El sector energético; SEPI-ESIA-IPN; México Feb. (1996).

**Composición de la gasolina Pemex Magna**



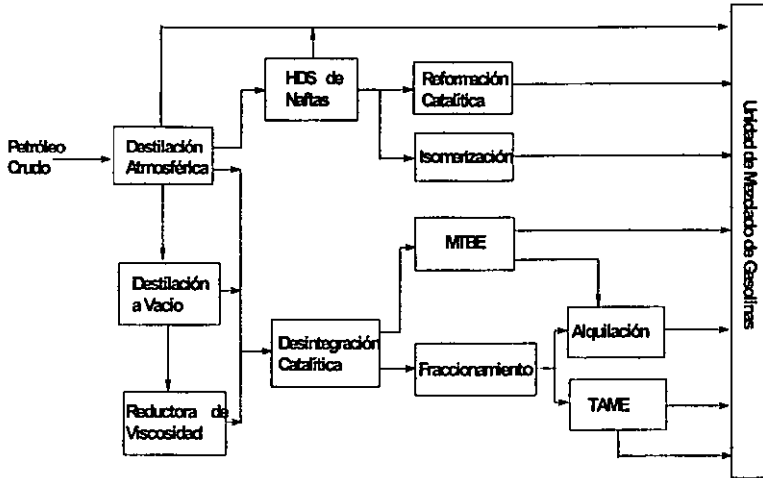
**Composición de la gasolina Pemex Premium**



Gráficos 1 y 2. Contribución de cada uno de los procesos de refinación en la composición de las gasolinas comerciales actuales

Fuente: PEMEX. Memorias de Labores. 1997

FIGURA 1. ESQUEMA TÍPICO DE MEZCLADO DE GASOLINAS.



Dentro de los procesos de refinación, una de las fuentes principales de producción de gasolina baja en azufre son las unidades de Reformación Catalítica de Naftas, que tienen como objetivo obtener un producto con alto número de octano. El producto reformado contribuye al "pool" de las gasolinas con aproximadamente el 40% del volumen total (gráfico 3)<sup>9</sup>.

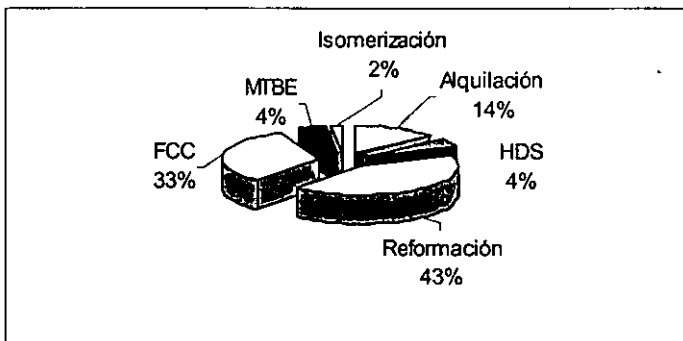


Gráfico 3. Contribución de cada uno de los procesos de refinación en el "Pool" de las gasolinas

## CAPITULO II

### REFORMACION CATALITICA DE NAFTAS.

El proceso de reformación catalítica de naftas se utiliza para la obtención de gasolinas con alto número de octano, empleando como carga un corte de hidrocarburos con un intervalo de temperatura de ebullición de 70 a 195°C máximo.

Para el incremento del número de octano de la gasolina, el proceso se basa principalmente en la conversión de los compuestos naftenicos de la carga en aromáticos y la deshidrociclización de parafinas.

Las condiciones de operación del proceso cubren un amplio intervalo de valores, dependiendo de las necesidades del producto reformado.

Los subproductos del proceso son hidrógeno de alta pureza, el cual es empleado en el hidrot ratamiento de diferentes cortes de hidrocarburos, incluyendo la carga a la planta; gas  $C_1 - C_2$  empleado como combustible y gas  $C_3 - C_4$ , el cual es comercializado como gas L.P.

Para el desarrollo de las reacciones antes mencionadas, se hace uso de un catalizador de alta selectividad, actividad y estabilidad. Operacionalmente, la actividad del catalizador se mantiene durante un largo periodo mediante un adecuado balance de humedad y cloruros presentes en el sistema, así como manteniendo bajos niveles de contaminantes en la carga.

Al concluir un ciclo de operación por los depósitos de carbón, es posible recuperar la actividad mediante un adecuado procedimiento de regeneración, el cual consiste de cuatro etapas fundamentales las cuales son: Quemado del carbón, oxidación, reducción y sulfhidrado del catalizador.

#### II.1. Descripción del proceso de Reformación.

La carga del proceso previamente hidrodesulfurada es mezclada con una corriente rica en hidrógeno (gas de recirculación) e intercambia calor con el efluente del último reactor, pasando enseguida a un primer calentador donde la mezcla alcanza la temperatura requerida de reacción, y de ahí a un primer reactor, donde se considera que la reacción predominante es la deshidrogenación de naftenos y debido a la endotermicidad de la reacción se observará una disminución en la temperatura de la mezcla de hidrocarburos a la salida del reactor. Para ajustar nuevamente la temperatura a la requerida en el proceso se emplea un segundo calentador, esta secuencia de calentador-reactor se repite, requiriéndose un total de tres a cuatro reactores y calentadores, según el diseño de la planta.

El efluente del último reactor, después de intercambiar calor con la carga, continua enfriándose, primero en un soloaire y después en un condensador con agua. La corriente esta constituida por reformado C5+, hidrocarburos C1-C4 e hidrógeno, por lo que la siguiente etapa del proceso consiste en la separación de estos componentes.

La corriente entra a un separador donde la fase gaseosa, constituida principalmente por hidrógeno e hidrocarburos gaseosos C1-C4, se divide en dos corrientes, una parte se recircula con un compresor y el excedente se envía, con ayuda de un segundo compresor, a las unidades de hidrotatamiento.

La fase líquida, constituida por hidrocarburos C3-C5+ se envía por control de nivel a una torre de estabilización en donde el producto de fondo será el reformado mientras que por el domo se obtienen gas seco utilizado como combustible y gas licuado para comercialización<sup>10</sup>.

## **II.2. Clasificación de los procesos de Reformación.**

La reformación catalítica de naftas ha evolucionado rápidamente durante las pasadas cuatro décadas para convertirse en uno de los procesos mas avanzados disponibles en la industria de la refinación. El proceso puede ser operado alternativamente para producir altos rendimientos de aromáticos para diversas alimentaciones petroquímicas. La reformación catalítica combina catalizadores y procesos tecnológicos para producir óptimos resultados. Actualmente muchos procesos han sido usados en la industria de la refinación; las principales diferencias entre estos procesos son: (1) naturaleza del catalizador, (2) el proceso de regeneración del catalizador, y (3) la conformación del equipo.

El proceso de reformación catalítica se ha estado mejorando continuamente para poder satisfacer las necesidades cambiantes de la industria; los esfuerzos combinados de las áreas de desarrollo de catalizadores y de ingeniería han aumentado la flexibilidad del proceso de reformación, para poder satisfacer las necesidades actuales y futuras de la industria.

Los procesos de reformación son clasificados generalmente dentro de tres tipos: semiregenerativo, cíclico y regeneración continua, esta clasificación esta basada en la frecuencia y modo de regeneración del catalizador.

### II.2.1. Proceso Semiregenerativo.

Este proceso se caracteriza por una operación continua por largos periodos, con una decreciente actividad catalítica. Eventualmente el reformado sale de operación periódicamente como resultado de la deposición de coque para regenerar el catalizador. La regeneración es llevada a cabo a presiones bajas con aire como la fuente de oxígeno, el catalizador es regenerado in situ al final de un ciclo de operación y tiene regularmente una vida de 5 a 10 ciclos.

El desarrollo de catalizadores bimetalicos y multimetalicos para reformación, los cuales pueden tolerar altos niveles de coque, han permitido a las unidades semiregenerativas operar durante largos ciclos. El proceso semiregenerativo es un proceso de reformación convencional el cual opera continuamente sobre un periodo de más de un año. Como la actividad catalítica decrece, el rendimiento de aromáticos baja. El número de octano que se puede alcanzar en este proceso esta en el intervalo de 85 a 100. (figura 2).

### II.2.2. Proceso Cíclico.

Esta tecnología se caracteriza por tener 5 o 6 lechos catalíticos fijos y cuenta con un reactor adicional que sale a regeneración periódicamente sin que la planta tenga que interrumpir su operación. El diseño del proceso tiene la ventaja de tener unidades de baja presión para ganar un elevado rendimiento de reformado C5+ y producción de hidrógeno. La actividad catalítica, conversiones, y pureza del hidrógeno varia mucho menos con el tiempo que en el proceso semiregenerativo. Sin embargo una desventaja de este proceso es que todos los reactores alternan frecuentemente entre una atmósfera reducida durante la operación normal y en una atmósfera oxidativa durante la regeneración (figura 3)<sup>1</sup>.

### II.2.3. Proceso Continuo.

El proceso de reformación catalítica con regeneración continua (CCR) innovado por la Universal Oil Products (UOP) a principios de la década de los 70's y patentado como Platforming continuo, es una tecnología altamente eficiente para la producción de gasolinas de alto octano. El proceso Platforming ha jugado un papel muy importante en Norteamérica y Europa al remplazar progresivamente los reactores de lecho fijo de las unidades reformadoras del sistema semiregenerativo con unidades CCR Platforming de tecnología UOP.

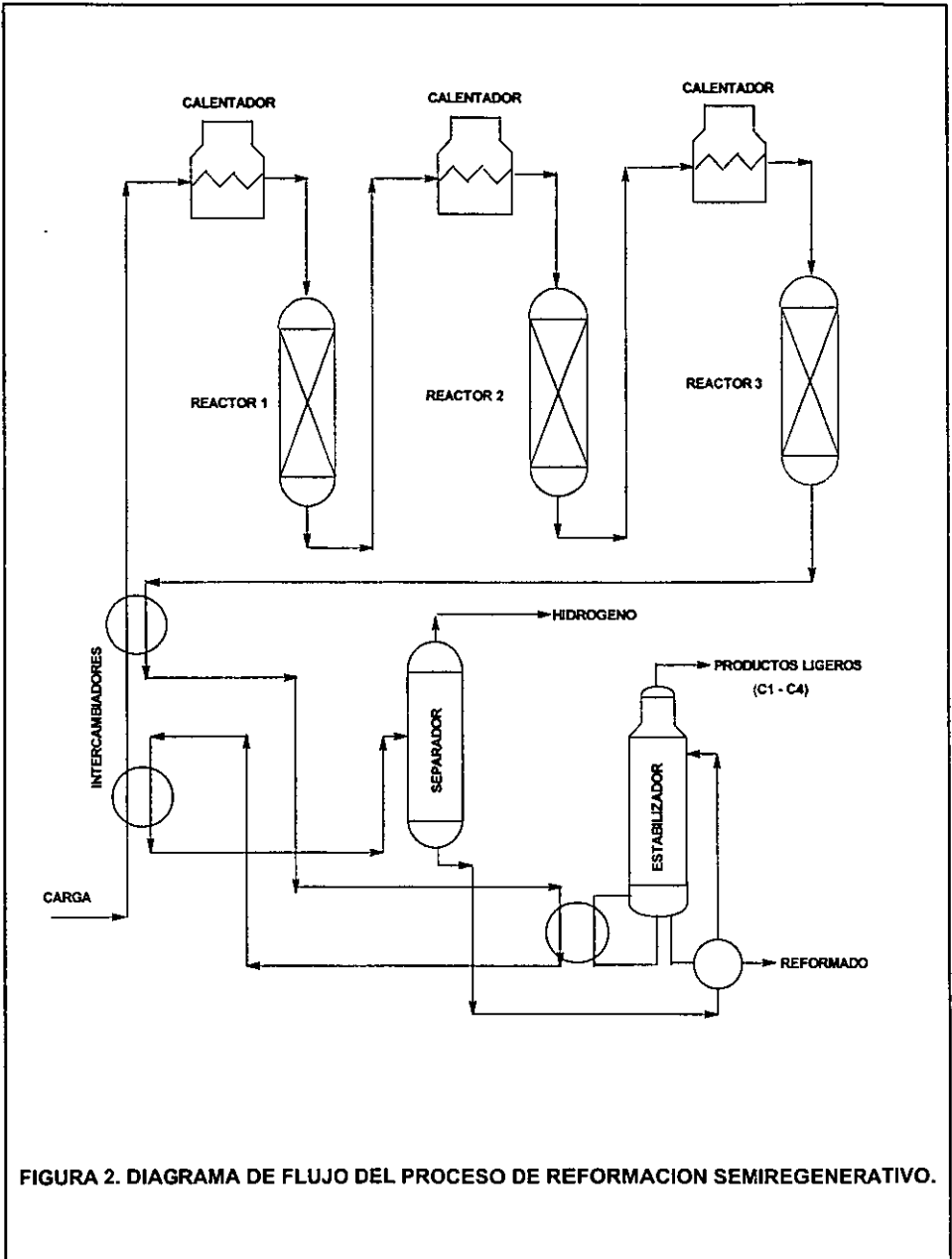
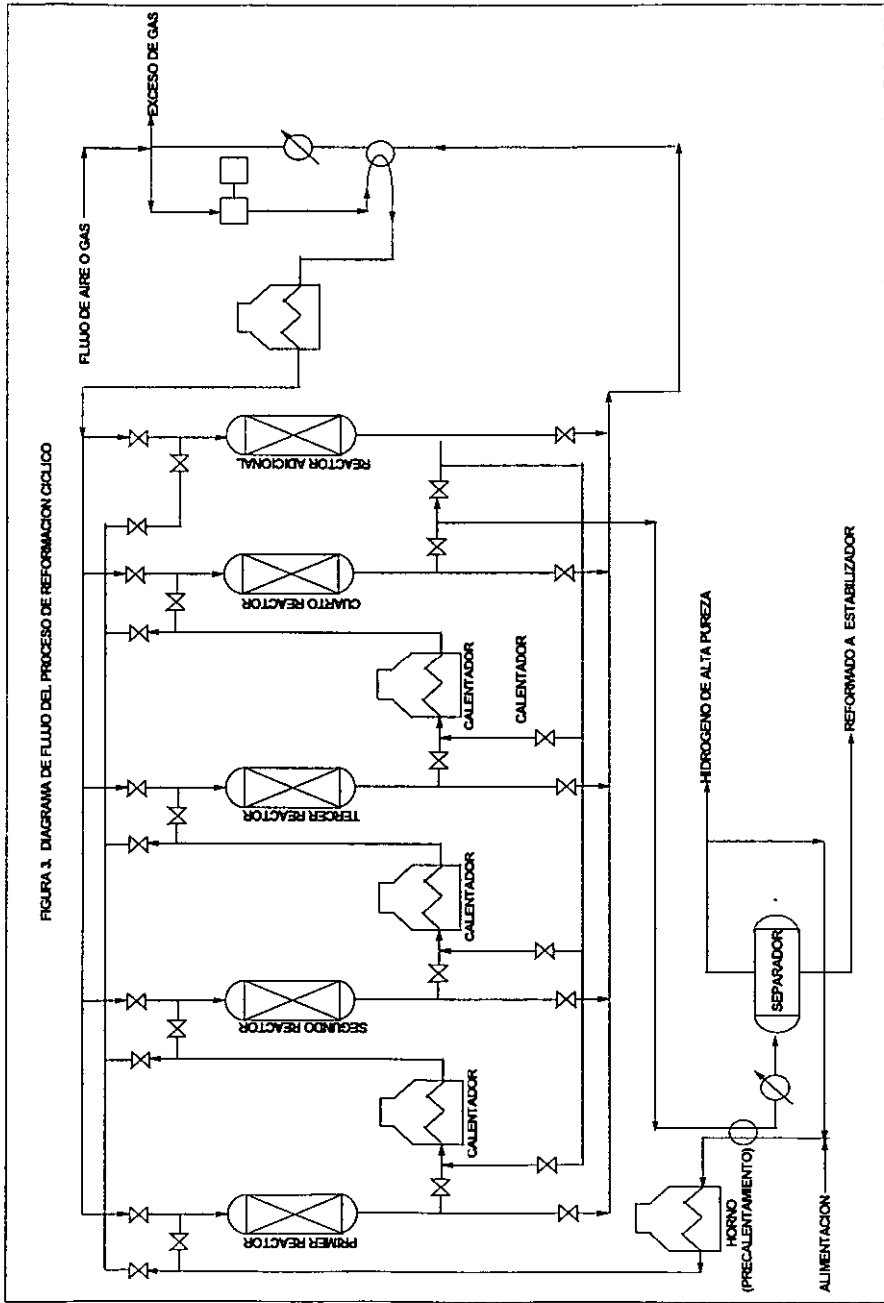


FIGURA 2. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE REFORMACION SEMIREGENERATIVO.





En México la política de PEMEX fue convertir sus unidades reformadoras de naftas que funcionaban con sistemas semiregenerativos, a sistemas con regeneración continua. Lo anterior fue debido a la necesidad de actualización de la infraestructura industrial de PEMEX y a la demanda de un mercado de consumo que crece rápidamente. Los requerimientos para la producción de gasolina de alta calidad son mayores día a día.

La infraestructura actual de Pemex- Refinación para este proceso se encuentra cubierta en un 80% con el proceso Platforming de la UOP<sup>11</sup>.

Las principales ventajas que ofrece el sistema de regeneración continua comparativamente con el sistema semiregenerativo en la reformación de naftas son:

- Factibilidad de operar a mayor severidad térmica y menor presión.
- Obtención de gasolinas reformadas con elevado número de octano en forma constante.
- Mayores rendimientos de líquidos.
- Incremento del tiempo efectivo de operación.
- Mayor rentabilidad de la unidad.

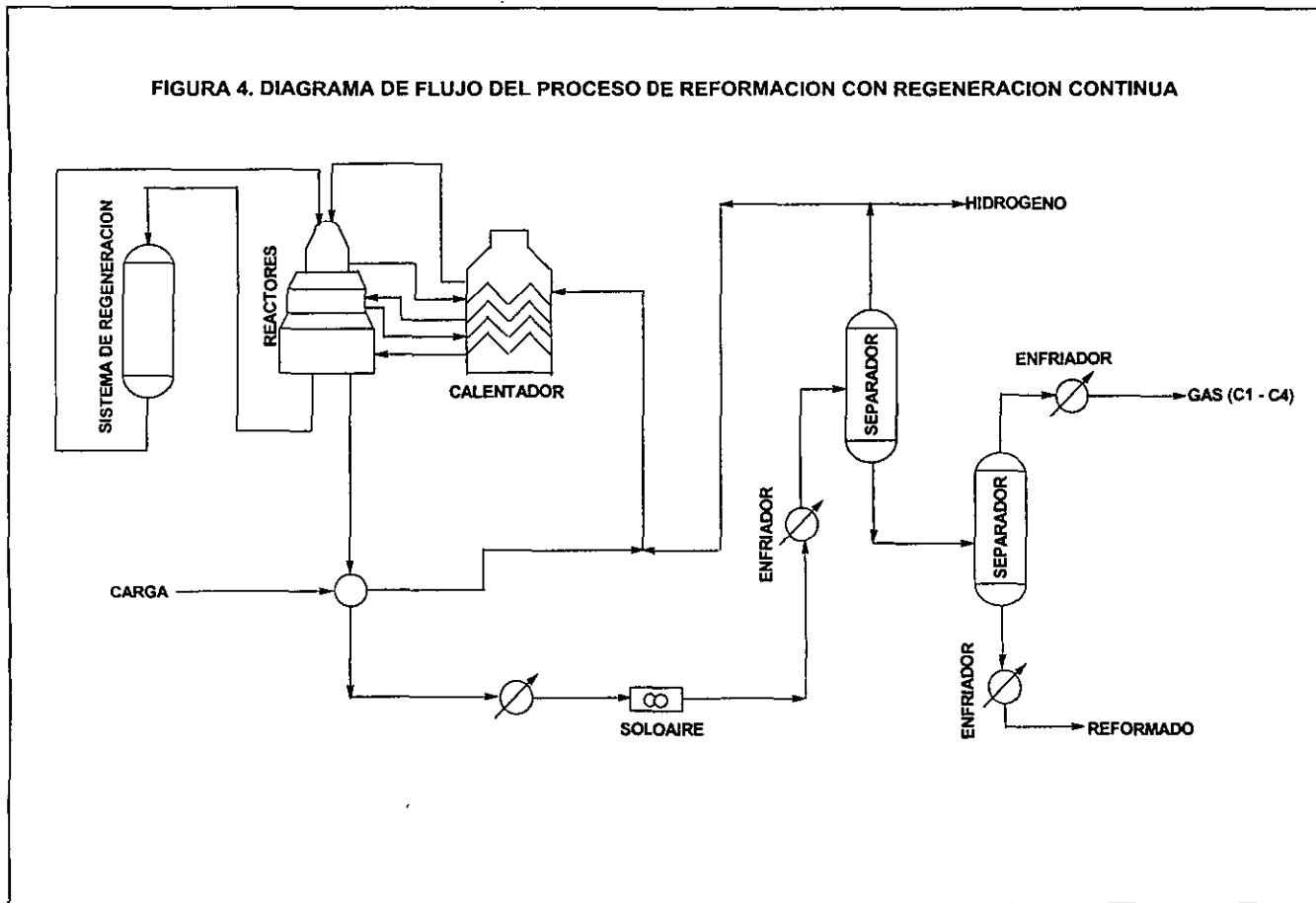
Este proceso es caracterizado por una alta actividad catalítica con reducidos requerimientos de catalizador, mas reformado con alto contenido de aromáticos, e hidrogeno de alta pureza. En este proceso pequeñas cantidades de catalizador son continuamente separadas de un reactor en operación, transportadas a una unidad de regeneración, regeneradas, y regresadas al sistema de reacción<sup>12</sup>.

### **II.3. Química de las reacciones.**

Para que se lleven a cabo las diferentes reacciones en este proceso, se emplean catalizadores que reciben el nombre de bifuncionales, ya que su actividad esta definida por la presencia de platino que imparte la función metálica y cloruros que en combinación con el soporte, imparten la función ácida.

Por tal motivo es necesario que los catalizadores contengan un balance adecuado en la concentración de estos componentes para asegurar un buen nivel de actividad, selectividad y estabilidad.

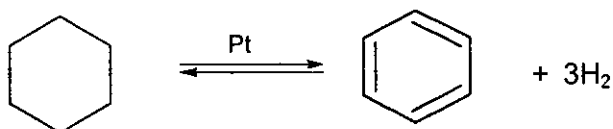
FIGURA 4. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE REFORMACION CON REGENERACION CONTINUA



Las reacciones que se llevan a cabo dentro del proceso de reformación son:

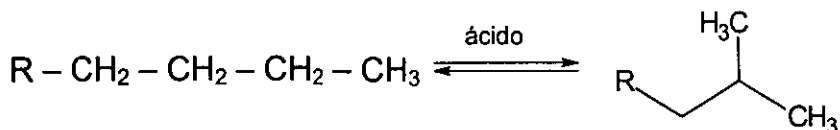
### II.3.1.- Deshidrogenación de Naftenos.

Es una de las reacciones que se efectúan más rápidamente, promovidas por las partículas metálicas del platino, obteniendo como productos compuestos aromáticos e hidrógeno. Debido a esto, el mejor tipo de carga que se puede emplear para el proceso de reformación es la que tiene alta concentración de compuestos nafténicos. La reacción se ve favorecida por el empleo de baja presión y alta temperatura, ya que la reacción es sensiblemente endotérmica.



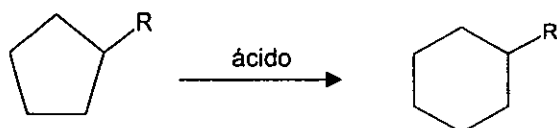
### II.3.2.- Isomerización de parafinas.

Esta reacción es de menor velocidad que la anterior y ligeramente exotérmica, procede en los sitios ácidos del catalizador bajo el mecanismo de ion carbonio. Con las temperaturas normales de operación del proceso se logra una buena aproximación al equilibrio termodinámico. Debido a que no existe cambio en el número de moles, esta reacción es independiente de la presión de operación, mientras que su conversión se ve favorecida por el incremento del peso molecular de las parafinas en la carga.



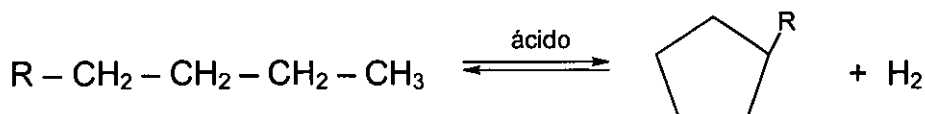
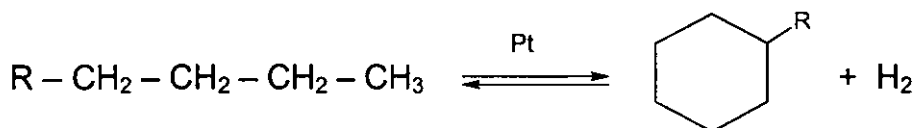
## II.3.3.- Isomerización de Naftenos.

Es el primer paso para convertir un alquilciclopentano a un compuesto aromático, consiste en el reacomodo de un anillo de cinco átomos de carbono a uno de seis, esta reacción es catalizada por los centros ácidos, es más exotérmica que la isomerización de parafinas y de menor velocidad que esta.



## II.3.4.- Deshidrociclización de Parafinas.

Es de las reacciones más difíciles de efectuar ya que se tiene que reacomodar una parafina a fin de obtener un nafteno, para lo cual se requiere tanto la función ácida como la función metálica del catalizador. Se ve favorecida por una baja presión de operación, y es medianamente endotérmica. Por medio de ella se incrementa la producción de naftenos al operar temperatura alta y baja presión. La conversión aumenta al tener pesos moleculares altos en las parafinas que van a reaccionar.



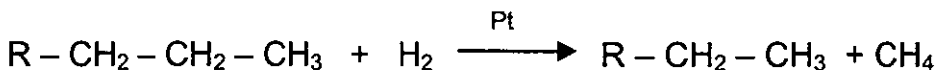
## II.3.5.-Hidrodeseintegración de Parafinas.

Esta es relativamente rápida, efectuándose en los sitios ácidos del catalizador. Esta reacción se ve favorecida por alta temperatura y presión de operación, siendo una reacción exotérmica. Al efectuarse la reacción se disminuye la fracción de parafinas pesadas de bajo número de octano, lográndose una mejora en el número de octano del reformado, sin embargo, presenta una disminución en el rendimiento de éste.



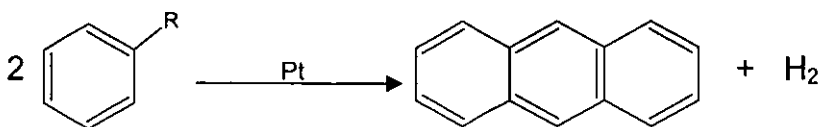
## II.3.6.- Hidrogenólisis.

Esta reacción genera metano y otros fragmentos de parafinas ocasionando una disminución rápida de la pureza del hidrógeno de recirculación. Se favorece al trabajar con altas presiones parciales del hidrógeno y altas temperaturas.



## II.3.7.- Polimerización de Aromáticos.

Esta reacción siempre está presente en el proceso, siendo su característica principal impartir al reformado un color azul fosforescente, ocasionado por el coroneno que es un precursor de los depósitos de carbono en el catalizador. Esta reacción se incrementa con las altas temperaturas de operación y la deficiencia de cloro en el catalizador.



La deshidrociclización e hidrociclización de parafinas son esenciales para obtener un máximo incremento en el octano aunque la isomerización de parafinas y deshidrogenación de naftenos bajo condiciones de media presión proveen incrementos significativos en el número de octano del reformado.

#### **II.4. Efecto de las variables de operación.**

Las principales variables del proceso son:

##### **II.4.1. Temperatura.**

Es una variable importante que afecta directamente la calidad de los productos de reformación. El catalizador puede trabajar en un intervalo de temperatura de operación de 470 a 530 °C.

Al incrementar la temperatura se obtendrá un reformado de mayor número de octano, debido a la alta producción de aromáticos. Por otro lado, la velocidad de la reacción de hidrodeseintegración se incrementa linealmente con el aumento de la temperatura de operación, mientras que las velocidades de las reacciones de deshidrogenación y deshidrociclización se incrementan logarítmicamente.

Sin embargo, entre mayor sea la temperatura de operación menor será el rendimiento del reformado y mayor la desactivación del catalizador. La temperatura se incrementa durante el tiempo de corrida para compensar la pérdida de actividad y mantener la calidad del producto requerida, número de octano o producción de aromáticos.

##### **II.4.2. Presión.**

Tomando como base un mismo número de octano del reformado se observa que al disminuir la presión de operación de la planta se incrementa la producción de reformado e hidrógeno, requiriendo menor temperatura para ello; sin embargo, se incrementa considerablemente la velocidad de carbonización del catalizador.

##### **II.4.3. Espacio Velocidad.**

Es la relación del flujo de nafta procesada entre la cantidad de catalizador cargado. Cuando se utilizan unidades volumétricas para medir el flujo de nafta y la cantidad de catalizador, se estará obteniendo el valor del LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) y si se utilizan unidades de peso, se obtendrá el valor del WHSV (Weight Hourly Space Velocity).

Un incremento en el espacio velocidad disminuye el número de octano del reformado por ser menor el tiempo de residencia de la carga en el catalizador, lo que se puede compensar con un incremento en la temperatura de operación.

Un descenso del espacio velocidad favorece la estabilidad del catalizador obteniendo un ciclo de vida mas prolongado. Los rendimientos de productos no se afectan considerablemente al variar el espacio velocidad.

#### II.4.4. Relación molar Hidrógeno/Hidrocarburo, $H_2/HC$ .

Se define como el número de moles de hidrógeno recirculado por mol de nafta que se alimenta al reactor. El hidrógeno es necesario en el proceso de reformación para mantener la estabilidad del catalizador; su función es saturar y retirar de la superficie del catalizador los productos de la policondensación; por lo tanto, al disminuir la relación molar  $H_2/HC$ , disminuye la vida útil del catalizador. Los valores normales de operación son de 5 a 8 moles de  $H_2$  por mol de HC. Valores altos en esta relación desfavorece las reacciones de aromatización e incrementa la hidrogenación.

#### II.4.5. Tipo de Carga.

Usualmente, la nafta de la carga de una unidad de reformación de manera típica contiene parafinas de la  $C_6$  a la  $C_{11}$ , naftenos y aromáticos. Las naftas provenientes de diferentes fuentes de crudo varían considerablemente en cuanto a su "facilidad de reformación", esta determinada principalmente por la cantidad de los diferentes tipos de hidrocarburos que contiene la nafta.

La composición de la carga no es una variable que pueda ser controlada en la mayoría de las unidades reformadora, sin embargo pueden darse algunos lineamientos respecto al efecto de la calidad de la carga en el comportamiento del catalizador.

Las principales propiedades de la carga y su efecto sobre los parámetros de comportamiento son los siguientes:

- Análisis PONA (Parafinas Olefinas Naftenos y Aromáticos).

Concentraciones altas de parafinas (mayores de 60% volumen), requieren mayor severidad en la operación del catalizador, por el contrario, un mayor contenido de naftenos favorece al proceso.

La severidad del proceso es inversamente proporcional al contenido de naftenos en la carga. En la tabla 3 se muestran algunos componentes característicos de la carga de alimentación.

- Destilación volumétrica ASTM-D-86.

Bajas temperaturas iniciales de ebullición representan una alimentación de inertes al proceso; por otra parte, las altas temperaturas finales de ebullición favorecen el depósito de carbón sobre el catalizador y disminuye su estabilidad<sup>10</sup>.

Tabla 3. Hidrocarburos presentes en la carga de alimentación del proceso de reformación.

COMPUESTO	DEFINICIÓN	EJEMPLOS
Parafinas	La serie parafínica de los hidrocarburos se caracteriza por la regla de que los átomos de carbono se hallan unidos mediante enlaces sencillos y saturados con átomos de hidrógeno.	Metano Etano Propano Isopentano neopentano entre otros.
Olefinas	Las olefinas no existen de forma natural en el crudo del petróleo pero se forman durante el procesado. Son muy similares en la estructura a las parafinas pero como mínimo dos de los átomos de carbono están unidos por dobles enlaces. Generalmente son indeseables en los productos acabados debido a que los dobles enlaces son reactivos.	1-Penteno 1-Octeno 3-Octeno 4-Metil-1-Penteno entre otros.
Naftenos	Se denomina naftenos a los hidrocarburos cicloparafínicos en los que todos los enlaces disponibles de los átomos de carbono que forman el ciclo están saturados con hidrógeno.	Ciclopentano clohexano Metilciclopentano Metilciclohexano Dimetilciclopentano entre otros.
Aromáticos	La serie aromática de los hidrocarburos es química y físicamente muy diferentes de las parafinas y naftenos. Los hidrocarburos aromáticos contienen un anillo bencénico el cual no está saturado pero es muy estable comportándose frecuentemente como un compuesto saturado.	Benceno Tolueno Etilbenceno Orto-xileno Cumeno Naftaleno Meta-Xileno entre otros.



## CAPITULO III

## CATALIZADORES.

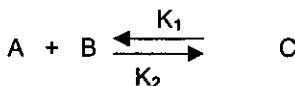
Los catalizadores han sido usados exitosamente en la industria química por mas de 100 años, la importancia de estos materiales radica en que aproximadamente el 75% de todos los productos químicos son elaborados con el empleo de algún catalizador, este porcentaje aumenta a mas del 90% en el desarrollo de nuevos procesos. Numerosos productos intermediarios que son necesarios para la producción de plásticos, fibras sintéticas, resinas y pigmentos, pueden ser producidos únicamente mediante procesos catalíticos.

La mayoría de los procesos involucrados en el procesamiento del petróleo crudo y petroquímica, como las etapas de purificación, refinación, y transformaciones químicas, requieren el uso de catalizadores.

Una definición que continua siendo valida hoy en día es la propuesta por Ostwald (1895): "Un catalizador acelera la velocidad de una reacción química sin afectar la posición en el equilibrio"<sup>13</sup>.

## III.1. Características de un catalizador.

- Un catalizador no puede actuar en reacciones que no son posibles termodinámicamente ( $\Delta G > 0$ ).
- Un catalizador no cambia el equilibrio termodinámico, pero acelera la velocidad de los procesos que son posibles llevarse a cabo ( $\Delta G < 0$ ).
- El calor de reacción de un sistema con catalizador es el mismo que uno sin catalizador a las mismas condiciones; es decir, la cantidad de energía que desprende o absorbe una reacción química depende de la naturaleza de los reactantes y los productos, así como de la temperatura y presión a la que se encuentra el sistema.
- Un catalizador aumenta la velocidad de reacción y la selectividad del proceso.
- Para una reacción en equilibrio.



Un catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio  $K_e = K_1 / K_2$ .

Como consecuencia de lo anterior, un aumento de la velocidad  $K_1$  es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad inversa.

- Un catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. El hecho de que un catalizador abra una nueva ruta de reacción también se puede traducir en que la reacción llegue a otro lugar diferente del que deseábamos.

- El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo en lapsos cortos puede decirse que permanece inalterado.
- Un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto y este es capaz de dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción.

### III.2. Principales constituyentes de un catalizador.

La mayoría de los procesos catalíticos utilizan catalizadores los cuales están constituidos por tres componentes elementales que son:

#### III.2.1. Fase Activa.

Tanto la actividad, como la selectividad y en parte la vida del catalizador, dependen de forma directa de la naturaleza de la fase activa utilizada.

Por este motivo, los catalizadores suelen clasificarse según las características de las fases activas que lo componen, en general se distinguen dos grandes grupos. El primero lo forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, mientras que en el segundo están agrupados los sólidos carentes de electrones libres.

#### III.2.2. Soporte.

Tiene como función principal, soportar a las especies activas y aditivos que forman al catalizador. El soporte es un material poroso y por tanto presenta un área superficial elevada, que proporciona una alta concentración de centros activos por unidad de peso del catalizador. El área superficial disponible depende de su estructura cristalina y del método de preparación del soporte. Los soportes deben presentar elevada resistencia tanto mecánica como térmica.

La acción catalítica de los soportes en la mayoría de los catalizadores es prácticamente nula, su participación se reduce a servir de base a la fase activa, sin embargo algunos soportes como la  $\gamma$ - Alúmina o las zeolitas desarrollan una acción importante, ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional.

#### III.2.3. Promotor.

Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Existen dos tipos de promotores: los texturales, que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa y los electrónicos, que aumentan la actividad<sup>14</sup>.

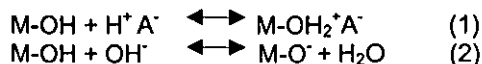
### III.3. Métodos de preparación de catalizadores con metales soportados.

Un catalizador estará definido solamente por la descripción detallada de la forma de su preparación, es decir, las propiedades físicas y químicas de un catalizador, vendrán determinadas por el método que se haya seguido para su elaboración. La etapa de síntesis de los catalizadores es muy importante, ya que las propiedades como el área superficial, tamaño de poro, tamaño de partícula y la estructura misma tienen influencia sobre la actividad, estas propiedades quedan determinadas por los procedimientos de preparación.

El objetivo de la preparación de materiales catalíticos que puedan ser empleados a escala industrial es obtener un producto con alta actividad, selectividad y estabilidad. Para este propósito, la fase activa debe estar en una forma suficientemente dispersa lo cual resulte en una alta área superficial y consecuentemente en una máxima actividad específica.

Los procedimientos comúnmente empleados para la integración de los componentes activos en el soporte son: Impregnación, Intercambio Iónico, Precipitación y Adsorción.

- En los procesos de impregnación se requiere que el soporte este en contacto con una cierta cantidad de solución del metal precursor, usualmente una sal, después está envejecida, usualmente por un corto tiempo, secada y calcinada. De acuerdo con la cantidad de solución usada, se distinguen dos tipos de impregnación: una llamada "impregnación incipiente" porque el volumen de la solución que contiene al precursor no excede el volumen de poro del soporte. De un modo simple la solución impregnante es rociada sobre el soporte el cual es mantenido en agitación y el cual ha sido previamente evacuado. El segundo tipo de impregnación, llamada "mojada", involucra el uso de un exceso de solución con respecto al volumen de poro del soporte. La concentración del metal precursor sobre el soporte dependerá de la concentración de la solución y volumen de poro del soporte así como del tipo y/o concentración de los sitios absorbentes existentes en la superficie.
- En el proceso de intercambio iónico, óxidos inorgánicos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , los cuales son usados comúnmente como materiales de soporte, tiende a polarizarse y a tener superficies cargadas una vez suspendidos en una solución acuosa. Esta carga puede ser controlada por el pH de la solución de acuerdo con la siguiente ecuación:



En medio ácido (ecuación 1) los sitios de adsorción en la superficie (M-OH) están positivamente cargados y pueden cubrirse por aniones, en tanto, en medio básico (ecuación 2) los sitios superficiales ácidos (M-OH) estarán negativamente cargados y cubiertos por cationes. Dependiendo de su carga superficial en la solución algunos óxidos pueden adsorber fácilmente cationes (silica, sílica- alúmina, zeolitas), aniones (magnesio, lantano) y ambos (aluminas, titanias, zirconias).

- En la precipitación, la solución que contiene la sal metálica y una sal de un compuesto que será convertido dentro del soporte están en contacto bajo agitación con una base a fin de precipitarla como hidróxido y/o carbonato. Después de lavarse, este puede ser transformado a óxido por calentamiento. En algunos casos es necesario un buen número de etapas para controlar el tamaño de partícula y la cantidad de precipitado en el catalizador.
- La adsorción se efectúa poniendo en contacto el medio de soporte y la solución salina metálica de la cual adsorberá una cierta cantidad de iones salinos. La adsorción de sales puede ser catiónica o aniónica dependiendo de las propiedades de la superficie del soporte.

En la preparación de los catalizadores por los métodos descritos anteriormente, después de que el metal es depositado en la superficie del soporte, se involucra una etapa en la cual el metal es transformado en su fase activa como óxido metálico o como metal reducido. Los procesos de descomposición térmica son los más frecuentemente utilizados<sup>15</sup>.

#### **III.4. Catalizadores utilizados en el proceso de reformación.**

Los catalizadores para reformación a partir de platino han sido empleados considerablemente desde su descubrimiento y uso en la década de los 40's. Los cambios han consistido esencialmente en su formulación química, la cual ha llegado a ser significativamente más sofisticada. En la década de los 60's la introducción de Ge, Sn, Re, e Ir permitieron tener mejor selectividad, estabilidad, y la posibilidad de operar a bajas presiones<sup>1</sup>.

Los catalizadores para reformación más convencionales están constituidos a partir de platino disperso sobre una alúmina promovida por un halógeno, usualmente cloro. Este tipo de catalizadores requieren de una área superficial alta, comprendida entre 180 y 220 m<sup>2</sup>/g, lo que se consigue mediante el uso de un soporte de alúmina con una estructura cristalina del tipo gama de alta porosidad y con una adecuada distribución de volumen de poro, características que permiten optimizar la difusión de los reactantes y productos a través de él.

La gama alúmina también debe poseer un alto grado de pureza, de lo contrario, se alteraran sus propiedades catalíticas.

Otra propiedad importante es su alta resistencia a la fractura, necesaria para no perder material durante la manufactura, traslado y cargado del producto, los finos formados debido al rompimiento del catalizador, llevan consigo materiales preciosos que podrían llegar a perderse y afectar los perfiles de flujo dentro del lecho catalítico<sup>10</sup>.

Desde principios de los 70's, sin embargo, se han venido realizando hasta la fecha muchas pruebas, para encontrar sistemas con un mejor funcionamiento.

Algunas de las patentes en literatura sobre catalizadores bimetálicos para reformación dan extensivos ejemplos de formulaciones metálicas, pero solo algunas han sido realmente aplicadas.

### **III.5. Química del catalizador para Reformación.**

Un catalizador para reformación pertenece a la clasificación general de catalizadores bifuncionales, la superficie debe tener un carácter metálico y uno ácido; el carácter ácido es responsable de formar iones carbonio, ya sea por la separación de iones de hidruro o por la adición de protones a las dobles ligaduras. A su vez, los iones carbonio son los mediadores de reacciones tales como la isomerización y la hidrodesintegración. La función metálica es la responsable de la abstracción del hidrógeno de los hidrocarburos, la separación de las moléculas de hidrógeno y de la adición subsecuente de átomos de hidrógeno a las especies no saturadas. Las combinaciones de estas dos funciones en un solo punto complejo permiten que se efectúen estas reacciones de una manera concertada.

Existen los medios para aumentar en los catalizadores la actividad metálica, ácida o ambas. Los objetivos primarios del desarrollo de un catalizador para reformación son lograr el equilibrio adecuado entre la función ácida y metálica, y ajustar este equilibrio y los niveles absolutos de actividad de manera que se adapten a las condiciones de reacción. Es más común, por supuesto que las condiciones de operación se modifiquen para adaptarse a las características de un catalizador dado.

La selección del catalizador y el grupo de condiciones de operación dependerá del énfasis que se le dé a la actividad, rendimiento, estabilidad o de alguna combinación específica de estos factores.

La acidez del catalizador se ha optimizado mucho en el transcurso de los años. El uso de bases silice-alúmina se ha dejado atrás y, se ha desechado el uso de fluoruro, por que éste da un nivel de acidez demasiado elevado para varias aplicaciones y además no puede ajustarse en el reactor.

### **III.6. Relación agua – cloruro.**

Uno de los factores más críticos para una operación satisfactoria de reformación, es la atmósfera de agua - cloruro del catalizador.

Aun cuando el equilibrio agua – cloruro es importante para los catalizadores que solo contienen platino, es especialmente vital para los catalizadores bimetalicos, los cuales generalmente se operan a niveles más bajos de agua en el gas de recirculación, a fin de optimizar el rendimiento y la estabilidad catalítica. Esto resulta en una respuesta lenta de la unidad a los cambios en el sistema de inyección de cloruro, y otra a los ajustes después de una alteración.

Debido a los niveles más bajos de agua en el gas de recirculación, el cloruro se distribuye más lentamente a través de los catalizadores bimetalicos que en los catalizadores que solo contienen platino.

Como resultado se requiere mayor tiempo para que se alcance un nuevo valor de equilibrio de cloruro en un catalizador.

Debido a que los sistemas de inyección de agua y cloruro son relativamente bajos en los catalizadores bimetalicos, debe mantenerse un control estrecho sobre los niveles absolutos. También los catalizadores bimetalicos operan óptimamente a niveles de cloruro más altos que los catalizadores que solo contienen platino, así hacen que la atmósfera agua – cloruro sea mayormente crítica para mantener el nivel deseado en el catalizador.

El sistema actual de cloruro permite tener un control preciso durante la operación de la planta. La relación agua – cloro tiene un papel de suma importancia, no solo para mantener el nivel adecuado de cloruro (y por lo tanto la acidez), sino también para distribuirlo uniformemente a través del tren de reactores. El punto importante es que el sistema permite reducir la acidez a niveles que están cerca del mínimo requerido, para las reacciones de formación de aromáticos. La acidez ya no puede reducirse más, sin afectar el índice de las reacciones esperadas.

### **III.7. Efecto de la presión sobre el diseño del catalizador.**

Es importante señalar que el efecto de una mayor acidez se vuelve significativo sólo a presiones más altas. La relación entre presión y acidez puede resumirse así: a presiones más altas, la función ácida no es limitante y la adición de una acidez excesiva, por lo tanto, tenderá a promover la hidrodeseintegración en lugar de reacciones de aromatización.

A presiones más bajas, por otro lado, todas las reacciones de deshidrogenación y de aromatización ocurren con mayor rapidez; la función metálica no es limitante y la acidez puede ser un factor de control. En este caso el aumento de acidez lleva al catalizador a un punto muy cercano al equilibrio y, por lo tanto, no promueve una hidrodeseintegración adicional.

El tipo de información anterior, sobre la relación entre presión y rendimiento, hizo que se prestara atención a la reformación a baja presión. Las ventajas del rendimiento en ese sentido son obvias, pero el problema es la estabilidad catalítica y, específicamente, la estabilidad del componente metálico. Las bases que la apoyan son corolarias del razonamiento utilizado con anterioridad para explicar los efectos de la acidez. A presión más alta, la actividad de la función metálica es limitante y la estabilidad se vuelve un problema menor. Al reducir la presión, la acidez se vuelve el factor controlante y los catalizadores se sobreequibran del lado de la excesiva actividad metálica. Esto lleva a una deshidrogenación excesiva, a la formación de precursores de coque y a la inestabilidad catalítica.

Por muchos años, la investigación en el área de reformación ha estado dirigida hacia el control de la actividad metálica excesiva durante reformaciones a baja presión, o para ser prácticos, hacia el mejoramiento de la estabilidad catalítica bajo dichas condiciones.

Se desarrollaron catalizadores para reformación más estables, agregando un segundo componente metálico al catalizador para controlar la función metálica total, lo cual representa un gran avance en la actividad y estabilidad catalítica<sup>2</sup>.

### **III.8. Problemas relacionados con el control de la acidez.**

A pesar de los avances mencionados, existen otros parámetros como el control de la función ácida del catalizador la cual está determinada por el equilibrio de la relación agua – cloro en el reactor. Este equilibrio depende de la temperatura, el estado del catalizador y las adiciones de agua/cloro a la unidad. Los catalizadores actuales de reformación aún los más avanzados, requieren un seguimiento muy cuidadoso de éstos y otros parámetros para mantener el equilibrio adecuado en la acidez del catalizador.

Dependiendo del tipo de planta, un inadecuado nivel de acidez se manifiesta de la siguiente forma:

- **Unidades de Operación Continua:** El problema de adición de cloro se presenta en el incremento de la cantidad de cloro requerida para mantener la función ácida, a medida que el catalizador envejece, pierde área específica y por lo tanto retención de cloro. En las plantas industriales en México se ha observado que la cantidad de cloro requerida puede llegar hasta varias veces su valor inicial. Algunas de las compañías líderes en el área de la reformación catalítica como UOP, ha logrado avances importantes en términos del incremento de la estabilidad del soporte para retener cloro y mantener su área específica. Otro intento ha consistido en el establecimiento de lavadores de gases de combustión provenientes de la torre regeneradora mediante corrientes alcalinas. La consecuencia directa de las adiciones masivas de cloro sobre la planta ha sido: incremento de la corrosión y el taponamiento de las líneas de succión en los compresores de la unidad de hidrotatamiento por formación de sales de amonio.
- **Unidades Semirregenerativas:** En el caso de este tipo de unidades los problemas del balance agua-cloro si están directamente asociados a la calidad y el rendimiento de los productos de la planta, ya que el exceso o deficiencia de la función ácida provoca la pérdida de la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador, llegando en algunos casos a reducciones importantes en la duración del ciclo de operación hasta en un 50%. Hasta la fecha, la operación adecuada de este tipo de unidades requiere de un seguimiento continuo de las principales variables de operación de la unidad, así como el uso de simuladores y correlaciones que permiten estimar el adecuado balance ácido de la misma<sup>3</sup>.

Desde el punto de vista del diseño del proceso, se ha recomendado el uso de equipos de muestreo de catalizador durante la operación normal de cada uno de los reactores, pero su uso no se ha extendido debido principalmente a su elevado costo y peligrosidad de operación. Una opción es el rediseño de los catalizadores, que involucren el empleo de elementos promotores de acidez controlada y asegure una operación adecuada del catalizador en un intervalo de acidez más amplio<sup>2</sup>.



## II.9. Aplicación de los materiales zeolíticos.

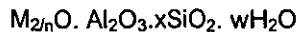
Durante muchos años las zeolitas han sido muy útiles como intercambiadores catiónicos; se emplean como ablandadores de agua y también como tamices moleculares para la separación de moléculas de diferente forma y tamaño; sin embargo en la actualidad las investigaciones se han enfocado en su capacidad para actuar como catalizadores en una gran variedad de reacciones, muchas de ellas altamente específicas, y ahora se utilizan extensamente en la industria para este propósito.

Se han caracterizado aproximadamente 40 zeolitas que existen en la naturaleza, pero en la búsqueda de nuevos catalizadores se han desarrollado más de 130 estructuras sintéticas.

Las zeolitas fueron descritas por primera vez como un grupo de minerales por el mineralogista sueco Baron Axel Cronstedt en 1756. Son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.) y pueden también retener moléculas huésped removibles y reemplazables (agua en las zeolitas naturales)

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan una estructura porosa con diámetros de poro mínimos o sea de 3 a 10 Angstroms.

La composición química de las zeolitas esta representada por la formula:

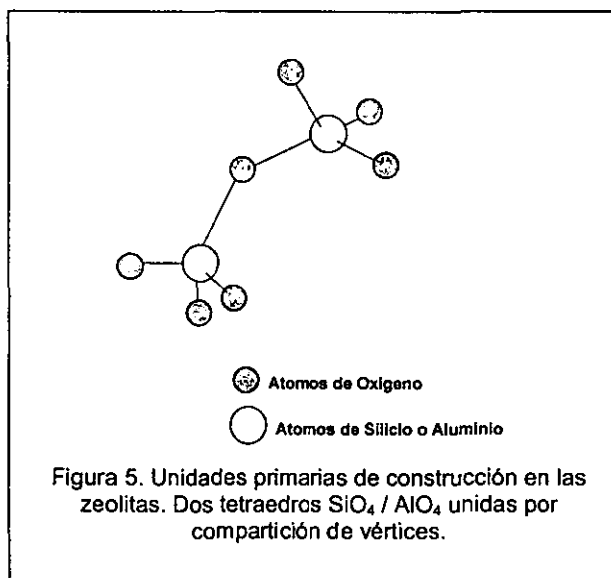


Donde M representa los cationes intercambiables, generalmente pertenecientes al grupo I ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) y II ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) de la tabla periódica, M también puede ser sustituido por cationes de otros metales, no metales, y cationes orgánicos, los cuales se pueden utilizar para balancear la carga de la estructura;  $n$  representa la valencia del catión, el cual esta presente durante la síntesis o se puede intercambiar después de la misma; el valor de x es igual o mayor a 2, debido a que él  $\text{Al}^{+3}$  no ocupa sitios adyacentes al tetraedro; w determina el numero de moléculas de agua que neutralizan la carga negativa originada por  $\text{AlO}_2^{-2}$  tetraédrico en la estructura.

Las unidades de construcción primarias de las zeolitas son las formas tetrahedricas  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  unidas por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales (Figura 5).

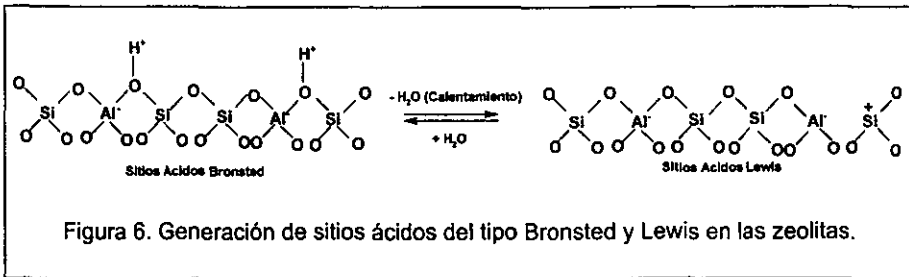
Las formas tetrahedricas silicio – oxigeno son eléctricamente neutras cuando se conectan entre si en un reticulo tridimensional como en el cuarzo,  $\text{SiO}_2$ , sin embargo, la sustitución de Si (IV) por Al (III) en tal estructura crea un desequilibrio eléctrico, y para preservar la neutralidad eléctrica total es necesario equilibrar cada forma tetrahedrica de  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  con una carga positiva.

Esta la proporcionan los cationes intercambiables, que se sostienen electrostáticamente dentro de la zeolita.



Las zeolitas son catalizadores muy útiles que poseen varias propiedades importantes que no presentan los catalizadores tradicionales amorfos. Estos últimos siempre se han preparado en un estado altamente dividido con objeto de tener un área superficial elevada y por consiguiente un gran número de sitios catalíticos. Las cavidades de las zeolitas ofrecen un área superficial interna tan grande que pueden albergar hasta 100 veces más moléculas que una cantidad equivalente de catalizadores amorfos. Las zeolitas son cristalinas y por tanto pueden prepararse con alto grado de reproducibilidad; en general no muestran la variación de los catalizadores amorfos.

La actividad catalítica de las zeolitas se atribuye a la presencia de los sitios ácidos los cuales se generan por defectos en las unidades tetrahédricas en su estructura, estos sitios ácidos pueden tener carácter tipo Bronsted o Lewis. Los sitios ácidos del tipo Bronsted son creados por la sustitución de unidades  $\text{SiO}_4$  por  $\text{AlO}_4^-$  en la estructura de la red, la carga negativa resultante es balanceada por la adición de un protón a un oxígeno puenteado (Figura 6)<sup>16</sup>.



El empleo de los materiales zeolíticos en los procesos catalíticos de refinación de petróleo esta sustentado por lo siguiente:

- ◆ **Estabilidad ácida.** Debido a que la acidez de la zeolita depende del contenido de  $Al^{3+}$  estructural, es factible la formulación de materiales cuyas propiedades ácidas no se modifiquen con el tiempo, eliminando el monitoreo y control de la acidez en el catalizador mediante la adición de agua y cloro bajo condiciones de operación normal. La ventaja final es la eliminación de la corrosión y la mejora en la estabilidad principalmente.
- ◆ **Estabilidad hidrotermica.** Este es un factor importante en la vida del catalizador, al mantener la cristalinidad, área superficial, etc., evita la disminución de la calidad y cantidad de los productos a medida que envejece el catalizador.
- ◆ **Alta resistencia a la carbonización.** Esta puede ser optimizada mediante el manejo adecuado de la selectividad en las reacciones químicas y de las condiciones de operación, evitando la formación excesiva de coque.
- ◆ **Altos niveles de actividad.** La elevada actividad catalítica consecuencia de una mayor dispersión de los centros activos permite el aprovechamiento de los metales nobles de alto valor comercial tales como el platino y que tiene que ver directamente con una mayor resistencia a la carbonización y la sinterización.

Se han efectuado estudios sobre la aplicación de los materiales zeolíticos al proceso de reformación que consideran los mecanismos particulares de reacción que se desarrollan en el proceso, así como la naturaleza bifuncional de los catalizadores a partir de platino, gama alúmina y cloro. Las propiedades ácidas de las zeolitas y el conocimiento de los mecanismos de las reacciones involucradas en el proceso, han sido la base de los estudios sobre la aplicación de las zeolitas a la reformación de las gasolinas.

Estas investigaciones han tenido como consecuencia la síntesis de una gran cantidad de zeolitas sintéticas, por ejemplo ZSM-11, ZSM-23, L, Beta, etc., cuyas expectativas de aplicación crecen día con día<sup>3</sup>.

De entre estos nuevos materiales, las zeolitas ácidas con alto contenido de aluminio y grandes poros, son atractivos catalizadores para muchos procesos industriales debido a su estabilidad ácida, alta resistencia a la deposición de moléculas de coque, y alta actividad y selectividad para tipos específicos de reacciones.

### III.10. Zeolita Beta ( $\beta$ ).

La zeolita beta es un material el cual ha demostrado ser un catalizador muy activo para un importante número de reacciones con hidrocarburos. Ejemplos de exitosas aplicaciones de la zeolita beta incluyen: isomerización de m-xileno, isomerización de hexano, hidroisomerización de pentano, hexano y heptano, hidrogenación de benceno, entre otras<sup>17,18</sup>.

Aunque la zeolita beta fue sintetizada por primera vez en 1967, los estudios sobre este material ácido para potenciales aplicaciones en química del petróleo, refinación y para la producción de químicos finos, se ha presentado en los últimos 15 años. Esto debido, en parte, a la tardía descripción de su estructura cristalina.

La zeolita beta fue sintetizada originalmente por Robert L. Wadlinger y sus colaboradores y tiene la siguiente composición.



donde:  $x < 0.75$

$5 < \text{TEA} < 100$ , TEA representa el ion tetraetilamonio

$w < 4$  dependiendo de la condición de hidratación del cation.

La zeolita beta puede ser sintetizada con relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en el intervalo de 5 a 100 y posee un sistema de poros tridimensionales de 12 tetraedros.

El desarrollo de diferentes procedimientos de preparación que han mejorado varios aspectos de la síntesis original considerando el empleo de diferentes relaciones de reactivos, disminución en los tiempos de cristalización, mejora en las condiciones de la síntesis, incremento en las propiedades y rendimiento de los materiales sintetizados como puede ser la cristalinidad o la relación sílice-alumina, el tamaño del cristal, etc.

### III.10.1. Estructura y propiedades ácidas.

La estructura de la zeolita beta, es una combinación de dos estructuras diferentes pero estrechamente relacionadas, las cuales tienen simetría tetragonal (Polimorph A) y monoclinica (Polimorph B)(Figura 7).

En ambos sistemas se tienen canales lineales de doce miembros en dos direcciones cristalográficas perpendiculares mientras que el anillo de 12 miembros en la tercera dirección paralelo al eje c es sinusoidal. El canal sinusoidal tiene aberturas circulares ( $5.5 \text{ \AA}$ ) y los canales lineales tienen aberturas elípticas. La única diferencia entre las dos estructuras es la dimensión de los canales lineales. En el sistema tetragonal los canales lineales tienen aberturas de  $6.0 \times 7.3 \text{ \AA}$  mientras que en el sistema monoclinico son  $6.8 \times 7.3 \text{ \AA}$ .

Un estudio muy reciente del grupo de investigación de la compañía Mobil Oil ha permitido la identificación de un segundo tipo monoclinico C de este tipo de zeolitas. El estudio de difracción de rayos X de una muestra con una relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  cercana a 10 indica una ligera tendencia, cerca del 60% a la forma B.

La zeolita beta puede acomodar en su interior moléculas de mayor tamaño en comparación con la zeolita ZSM-5 y así promover la isomerización de moléculas de tamaño intermedio mejor que las zeolitas faujasitas X y Y.

Las intersecciones de los canales de la zeolita beta permiten mayor libertad de movimiento de moléculas tales como la piridina, aunque no se conocen las posiciones de los átomos de hidrógeno ni la distribución del aluminio, esta última se cree que es aleatoria.

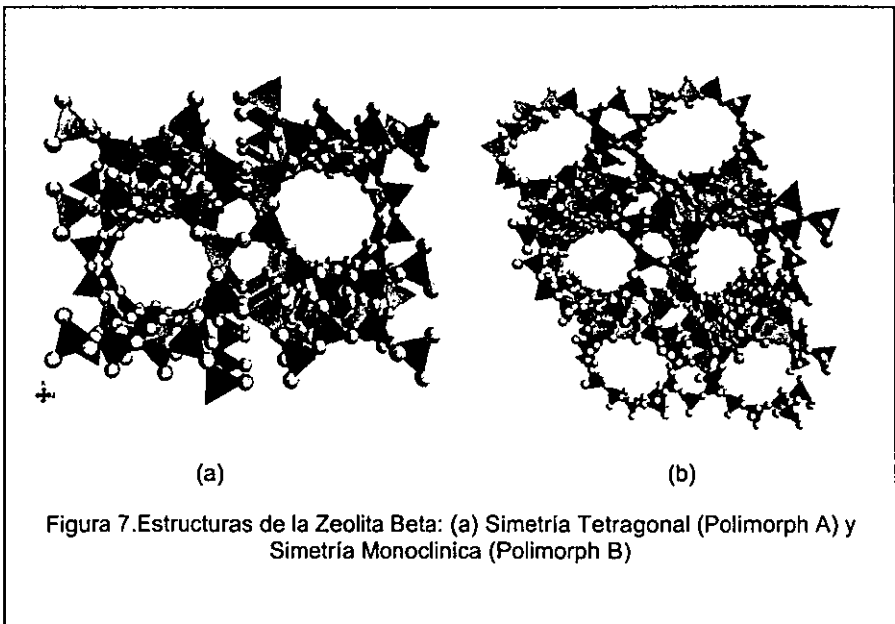
Las características ácidas notables de esta zeolita, así como la estructura de esta son sumamente flexibles, permitiendo fuertes variaciones en sus ángulos T-O-T.

Esta zeolita es clasificada debido a sus amplios poros entre la faujasita y la mordenita, es de gran interés industrial por que tiene una alta acidez y un sistema particular de poros<sup>3</sup>.

La zeolita Beta como en casi todas las zeolitas, presenta defectos cristalográficos dentro de su estructura, la cual puede estar constituida por diferentes unidades de construcción terciarias (TBUs). Los defectos locales se encuentran localizados sobre dos capas conectadas, en las cuales una contiene un TBU rotado a otra alrededor de  $90^\circ$  en la dirección C con respecto a la TBU conectada con la misma capa, la TBU rotada puede conectarse razonablemente bien con esta unidad adjunta en la misma capa, sin embargo la conexión con TBUs vecinas en capas adyacentes esta severamente obstruida, dando como resultado la formación de enlaces locales insaturados.

Los datos experimentales que respaldan la presencia de estos defectos locales son: (1) la observación en IR de bandas de absorción de grupos hidroxil y (2) el excesivo intercambio de cationes con respecto al contenido de aluminio, así como la observación frecuente de pequeñas pirámides en los cristales de la zeolita, que también deben ser indicadores de la presencia de los defectos locales en las capas. Los átomos de aluminio pueden producir acidez de tipo Bronsted y Lewis, el primer tipo de acidez es introducida por los átomos de aluminio que están tetrahedricamente coordinados con una estructura perfectamente localizada, los átomos de aluminio localizados en la superficie externa probablemente terminan con grupos hidroxil también requieren una compensación de protones, produciendo así una acidez adicional del tipo Bronsted, esto concluye que la acidez del tipo Bronsted está presente en las superficies interna y externa.

Como se mencionó anteriormente, esta zeolita presenta defectos estructurales ocasionados por átomos de aluminio parcialmente coordinados, estos átomos dan lugar a la formación de sitios ácidos del tipo Lewis, los cuales están predominantemente en la superficie interna<sup>19</sup>.



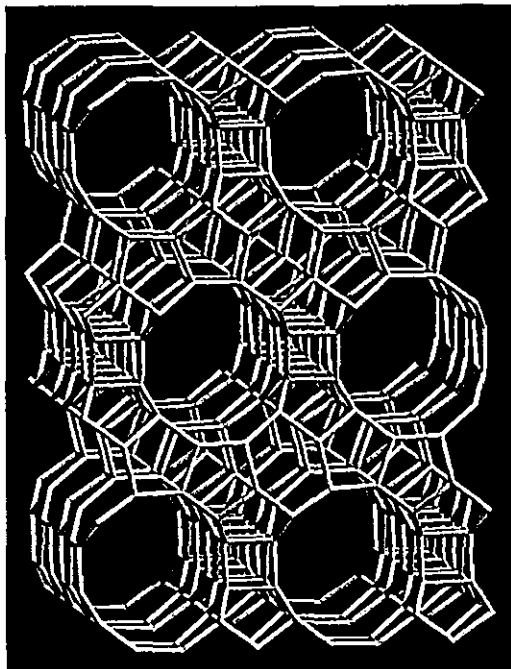


Fig.8. Estructura de la Zeolita Beta vista a lo largo del Plano.

### III.11. Tendencias de los materiales zeolíticos.

Un análisis cuidadoso de los avances más recientes en el campo de catálisis, sugiere que las innovaciones a los procesos comerciales serán aceleradas por el uso de técnicas sofisticadas de caracterización, las cuales ayudaran a entender la naturaleza de las interacciones estructurales que ocurren durante las reacciones químicas, los parámetros claves durante la síntesis de estos materiales que determinan su estructura final y por consiguiente sus propiedades, así como la localización y distribución de los átomos de aluminio y cationes intercambiados en la estructura.

Por otra parte, debe llevarse a cabo el desarrollo de nuevas zeolitas comerciales seleccionadas de los descubrimientos más recientes relacionados con la composición y estructura, así como modificaciones químicas de los productos actuales para generar nuevas propiedades útiles, y una re-evaluación de aquellas que no han tenido un éxito comercial<sup>20</sup>.

## CAPITULO IV

### EXPERIMENTAL.

El programa de preparación de los catalizadores experimentales involucró como primer paso la selección adecuada del soporte. Con base en la bibliografía consultada, se definió a la bohemita como aglutinante para el soporte de la zeolita, este material se transformo bajo tratamiento térmico a gama alúmina y de esta manera es posible sintetizar catalizadores de zeolita beta soportada en gama alúmina. Esta combinación tiene ventajas de utilización porque provee un soporte adecuado de acidez controlada con propiedades mecánicas de densidad y resistencia a la fractura que son importantes para el cargado y operación a escala industrial. De esta manera, se llevó acabo la elaboración de un programa de preparación de catalizadores que incluyó la síntesis de cuatro prototipos experimentales (tabla 5) mediante los cuales se pretende generar información que nos permita analizar los efectos de la interacción de estos materiales.

La preparación de estos catalizadores se estableció mediante la dilución de la zeolita beta en bohemita en una relación en peso de 10 y 30% en peso (catalizadores ZB10-Pt y ZB35-Pt respectivamente). El objetivo de preparar los catalizadores de platino soportados únicamente en gama alúmina y zeolita Beta (catalizadores ALUM100-Pt y ZB100-Pt), es el de poder ubicarlos como puntos de referencia en cuanto a su comportamiento respecto a los catalizadores de platino soportados en Zeolita - Alúmina.

Tabla 4. Programa de preparación de los prototipos experimentales.

MUESTRA	CLAVE	COMPOSICIÓN DEL SOPORTE (% PESO).
1	ZB10-Pt	10% de Zeolita Beta y 90% de $\gamma$ -Alúmina
2	ZB35-Pt	35% de Zeolita Beta y 65% de $\gamma$ -Alúmina
3	ZB100-Pt	100% Zeolita Beta
4	ALUM100-Pt	100% $\gamma$ -Alúmina

Para la síntesis de estos catalizadores se utilizó como soporte zeolita beta comercial de Zeolyst International con clave del fabricante ZEOLYST ZD97043 (75 SAR Beta) y la bohemita comercial Catapal B.



#### IV.1. Integración de los Soportes ZB-10 y ZB-35.

La integración de los soportes se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

- ◆ Preparar una solución de  $\text{HNO}_3$  10% volumen.
- ◆ Pesar las cantidades necesarias de Zeolita y Bohemita de acuerdo a la relación en peso definida (10 y 35 % en peso de zeolita).
- ◆ Determinar la cantidad de agua y solución de ácido nítrico necesarias.
- ◆ Se coloca la zeolita en un vaso de precipitado y posteriormente se le adiciona la cantidad de agua calculada, mezclándolas continuamente hasta lograr una pasta homogénea.
- ◆ Se mezcla la bohemita y el agua de la misma manera.
- ◆ Una vez que se obtienen ambas pastas, se mezclan estas, y posteriormente se les adiciona lentamente con una bureta sin dejar de agitar la solución de ácido nítrico.
- ◆ Cuando se obtienen la pasta con la consistencia adecuada, se procede a secarla a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  por un espacio de 15 horas y posteriormente se calcina a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas (Figura 9).

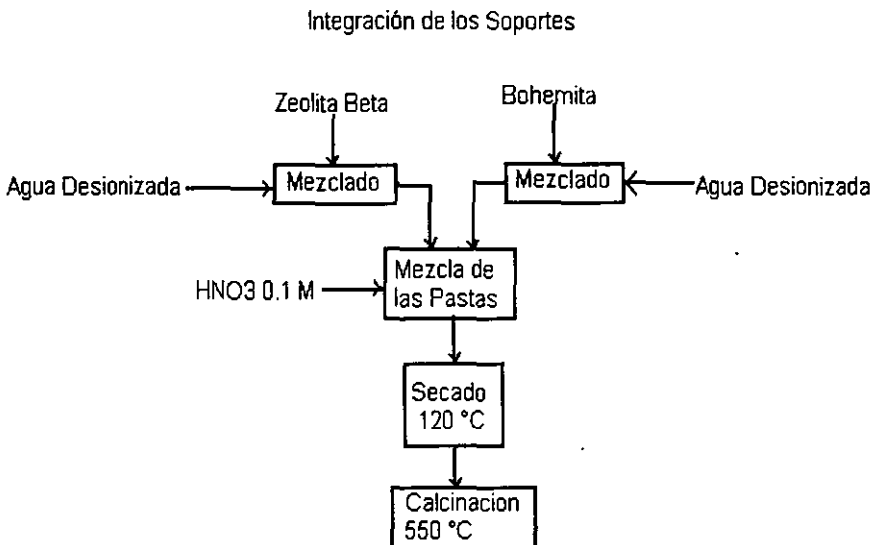


Figura 9. Técnica de integración de los soportes Zeolita Beta –  $\gamma$  Alúmina.

## IV.2. Integración del platino.

Una vez que se obtuvieron los soportes se procedió a seleccionar la técnica mediante la cual se llevaría a cabo la integración del platino, seleccionando aquellas que cumplieran con las características requeridas.

El número de publicaciones referidas a la síntesis de catalizadores bifuncionales constituidos por zeolita - platino, es muy extenso, por consiguiente las técnicas empleadas para la integración de platino en este tipo de materiales también lo son, sin embargo, las ventajas de cada uno de estos procedimientos está determinada por la función específica del catalizador.

En resumen, el depósito de platino se recomienda por intercambio iónico de cationes de platino cuando se añade a la zeolita ácida, cuando se utiliza en zeolitas ya soportadas en gama alúmina es posible utilizar varias técnicas que incluyen a la impregnación, la adsorción y el intercambio iónico de sales de platino.

Ya que en este trabajo es importante eliminar la presencia de cloro de los catalizadores, es recomendable soportar el platino por intercambio iónico de una sal orgánica diluida en tolueno, lo que produce altas dispersiones del metal.

Con base en la bibliografía consultada, los métodos seleccionados para la integración del platino fueron:

- (a) El intercambio iónico de una sal orgánica de platino diluida en un solvente orgánico. En este método se recomienda evitar al máximo la presencia de moléculas de agua ya que estas pueden interferir en el intercambio, razón por la cual es necesario secar previamente el solvente con la ayuda de malla molecular, así como el secado del soporte que se va a poner en contacto con la solución.
- (b) El intercambio iónico de una sal ionizable de platino en un disolvente polar. En este caso el intercambio se lleva a cabo entre los cationes de la sal de platino y los protones asociados a la estructura cristalina<sup>21</sup>.

Los procedimientos de preparación tienen como características más importantes, el que el metal queda en los soportes con una buena dispersión y distribución, y evita la presencia de cloro residual en los catalizadores.

Es importante mencionar que durante la etapa de calcinación o reducción de los catalizadores, las sales de platino son convertidas en sus respectivos óxidos y que la función metálica del catalizador trabaja en estado de valencia cero, lo cual se consigue mediante un tratamiento posterior de reducción con hidrógeno.

Empleando el método (a), se llevó a cabo la integración del platino en los soportes ALUM-100, ZB-10 y ZB-35, considerando un contenido de platino aproximado a 4% p/p (contenido típico de platino en los catalizadores para reformación), la sal de platino utilizada fue Acetil Acetonato de Platino, la cual se diluyó en tolueno (5 mL de tolueno por gramo de soporte) previamente secado con un tamiz molecular de 4<sup>°</sup>A en forma de perlas.

El procedimiento empleado es el siguiente:

- ◆ Moler y tamizar el soporte para tener un tamaño de partícula homogéneo.
- ◆ Secado de los soportes en estufa durante 2 horas a 150 °C.
- ◆ Poner en contacto el tolueno con la malla molecular durante 48 horas a fin de evitar la presencia de agua o iones oxhidrilo en la solución que puedan entorpecer el intercambio iónico y la adsorción del catión orgánico de platino en la superficie del soporte).
- ◆ Pesado de los materiales (cantidades requeridas tanto de soporte como de reactivo de platino), así como medir la cantidad de tolueno necesaria.
- ◆ Preparación de la solución del reactivo de platino correspondiente.
- ◆ Determinación del contenido de platino presente en la solución mediante Espectroscopia de Absorción Atómica.
- ◆ Mezclado del soporte seco y la solución de platino, con agitación durante 24 horas.
- ◆ Secado de los catalizadores en rotavapor con el objeto de asegurarse de que el platino que no se intercambié, quede impregnado en el soporte.
- ◆ Oxidación de los catalizadores en un reactor con flujo de aire de acuerdo al programa de temperaturas mostrado en la figura 10.

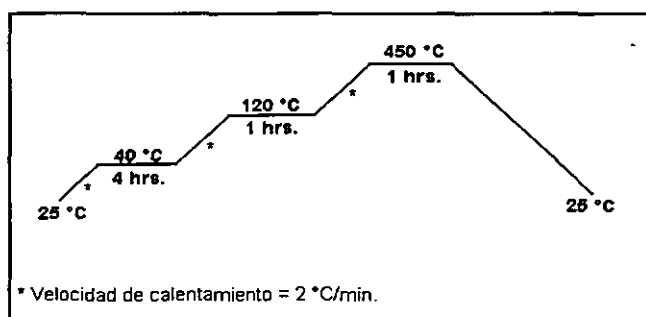


Figura 10. Rampa de calentamiento empleada para llevar a cabo la oxidación de los catalizadores ALUM100-Pt, ZB10-Pt y ZB35-Pt.

Para la muestra ZB -100 fue utilizado el método (b), en este caso la sal de platino utilizada fue Nitrito de Platino Amoniactal y el disolvente polar fue agua desionizada que al igual que en el caso anterior se utilizó en una relación de 5 volúmenes de agua por unidad de peso del soporte; el procedimiento empleado se describe a continuación.

#### Procedimiento de Preparación.

- ◆ Tamizado del soporte para tener un tamaño de partícula homogéneo (zeolita beta).
- ◆ Pesado del material (cantidades requeridas tanto de soporte como de Nitrito de Platino Amoniactal) así como medir la cantidad de agua desionizada necesaria.
- ◆ Preparación de la solución del reactivo de platino correspondiente.
- ◆ Determinación del contenido de platino presente en la solución mediante la técnica de Absorción Atómica
- ◆ Mezclado del soporte y la solución de platino, con agitación durante 24 horas.
- ◆ Secado del catalizador en rotavapor.
- ◆ Oxidación del catalizador en un reactor con flujo de aire de acuerdo al programa de temperaturas mostrado en la figura 11.

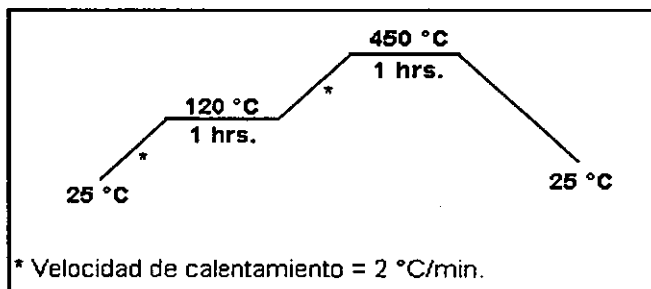


Figura 11. Rampa de calentamiento empleada para llevar a cabo la oxidación del catalizador ZB100-Pt.

### IV.3. Métodos de caracterización.

Las técnicas analíticas empleadas en la caracterización en los catalizadores sintetizados, son las siguientes:

- Análisis Térmico Gravimétrico (Anexo 1).
- Espectrofotometría de Absorción Atómica (Anexo 2).
- Difracción de Rayos X (Anexo 3).
- Adsorción de nitrógeno, empleando el método BET (Anexo 4).
- FTIR de la adsorción de piridina (Anexo 5).
- Microscopia Electrónica de Transmisión (Anexo 6).

### IV.4. Evaluación Catalítica.

El funcionamiento de un catalizador, esta gobernado por una compleja mezcla de contribuciones tanto de las propiedades del soporte y su influencia en la morfología, dispersión y propiedades electrónicas de las partículas metálicas.

Una característica de las investigaciones catalíticas en los últimos años, es el uso de varias pruebas de reacción, mediante las cuales se pueden evaluar las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados.

En este trabajo, se determinó emplear n-Heptano como reactivo de prueba para evaluar el comportamiento de nuestros catalizadores, de entre las razones que nos condujeron a utilizarlo destacan las siguientes:

1.- El n-Heptano es susceptible de efectuar toda la gama de reacciones que se llevan a cabo en el proceso de reformación (hidrogenación, Deshidrogenación, deshidrociclización, isomerización, hidrodeseintegración y demetanación).

2.- Es un hidrocarburo que se encuentra en el intervalo típico de punto de ebullición de los hidrocarburos  $C_6 - C_{10}$  de las gasolinas.

De esta manera podemos identificar las reacciones que se llevan a cabo tanto en la función metálica como en la función ácida y así establecer cuales son los efectos de la modificación en la composición de los soportes.

### Pruebas a Nivel Microreacción.

El diagrama de la planta de microreacción empleada en la determinación de la conversión de n – Heptano (Figura 12) consiste básicamente de tres secciones:

a).- Sección de alimentación: La alimentación al reactor se puede hacer por dos caminos, ya sea por un cabezal de tres gases o bien una línea de adición directa de gas inerte. El efluente de cada una de estas líneas cuenta con rotámetros para medición de flujo así como líneas de desvío para el reactor y el saturador separadamente. Esto da la ventaja de efectuar las operaciones de oxidación y reducción en el mismo lecho disminuyendo el error experimental por el manejo de muestras.

La alimentación del reactivo se efectúa por arrastre con helio o hidrógeno. El hidrocarburo se deposita en el saturador por el que burbujea helio o hidrógeno a un flujo controlado y previamente determinado. La cantidad de n-Heptano arrastrado en la corriente de gas se establece por el control de temperatura del saturador. La presión de vapor establecida en el saturador se calcula por medio de ecuaciones de equilibrio de fases, suponiendo que la mezcla de salida del saturador está en equilibrio a la temperatura y presión, pudiéndose establecer la presión parcial y por consiguiente la concentración de n-heptano a la entrada del reactor. El flujo de helio o hidrógeno se mide utilizando un equipo portátil o bien un equipo de burbujeo convencional.

b):- Sección de reacción: El reactor de análisis es del tipo de lecho de vidrio poroso con un diámetro interno de aproximadamente 0.6 cm, equipado con termopozo. El reactor se aloja en un horno de resistencias eléctricas con controladores y registradores programables automáticos de temperatura, tiempo y velocidad de calentamiento con una precisión de lectura de +/- 1°C.

c).- Sección de Análisis: Consta de un cromatógrafo (Varian 3400 CX) equipado con un detector de ionización de flama y columna capilar de 60M de longitud por 0.13 mm de diámetro a una temperatura de 80 °C para las pruebas de conversión.

Las pruebas realizadas se efectuaron con base a los siguientes parámetros:

CONDICIONES DE OPERACION	
Masa de catalizador	7 mg
Flujo de Hidrógeno	60 cm <sup>3</sup> /min
Mol de H <sub>2</sub> /seg	3.0233 x 10 <sup>-05</sup>
Mol de nC <sub>7</sub> /seg	6.22933 x 10 <sup>-07</sup>
Relación H <sub>2</sub> /nC <sub>7</sub>	51.43 molar
Presión Atmosférica	585 Torr
Temperatura Ambiente	20 °C
Temperatura de Reducción	350 °C
Temperatura de Reacción	390 °C
Temperatura del Saturador	0 °C

#### IV.4.1 Procedimiento de Evaluación.

1.- Al contar con todo el material requerido, se procede al cargado del reactivo y catalizador, checando en ambos casos, que el saturador y el reactor estén previamente limpios. Para cargar el catalizador se procede a pesar en una balanza analítica la cantidad requerida (7mg), adicionarlo al reactor por medio de un micro embudo, distribuir homogéneamente el catalizador en la placa porosa del reactor de vidrio, conectarlo cuidadosamente y realizar la prueba de hermeticidad.

2.- Cerrar el horno y colocar termopares de control e indicación.

3.- Drenar el exceso de líquido (reactivo saturado) condensado y verterlo en el evaporador.

4.- Se procede a prender el baño de recirculación ajustando la temperatura a la que se desea controlar el condensador, de igual manera se enciende el controlador de temperatura del evaporador.

5.- Encender los controladores de las diferentes líneas periféricas y de análisis para permitir su calentamiento.

6.- Fijar la válvula selectora para llevar a cabo la reducción del catalizador en flujo de hidrogeno.

7.- Activar el controlador de temperatura de cuerdo a la velocidad de calentamiento y temperatura programada.

8.- Paralelamente al pretratamiento desviar el flujo de gas de arrastre (Hidrógeno) hacia el saturador, pasando el flujo de gas saturado con reactivo por by-pass y siendo susceptible de ser analizado por Cromatografía de gases.

9.- Realizar análisis de reactivo (gas de arrastre saturado con reactivo), el número de inyecciones dependerá de la repetibilidad de las áreas cromatograficas obtenidas en la integración.

10.- Concluído el pretratamiento es posible desviar el flujo de reactivo a través del reactor cambiando la posición de la válvula selectora de by-pass a reacción.

11.- Efectuar el número de análisis establecido.

12.- Terminado el programa de evaluación, suspender flujo de reactivo por saturación, dejando que fluya por el lecho catalítico solamente el gas de arrastre, desactivar el programa de calentamiento en el controlador de temperatura, para permitir el descenso de temperatura hasta ambiente.



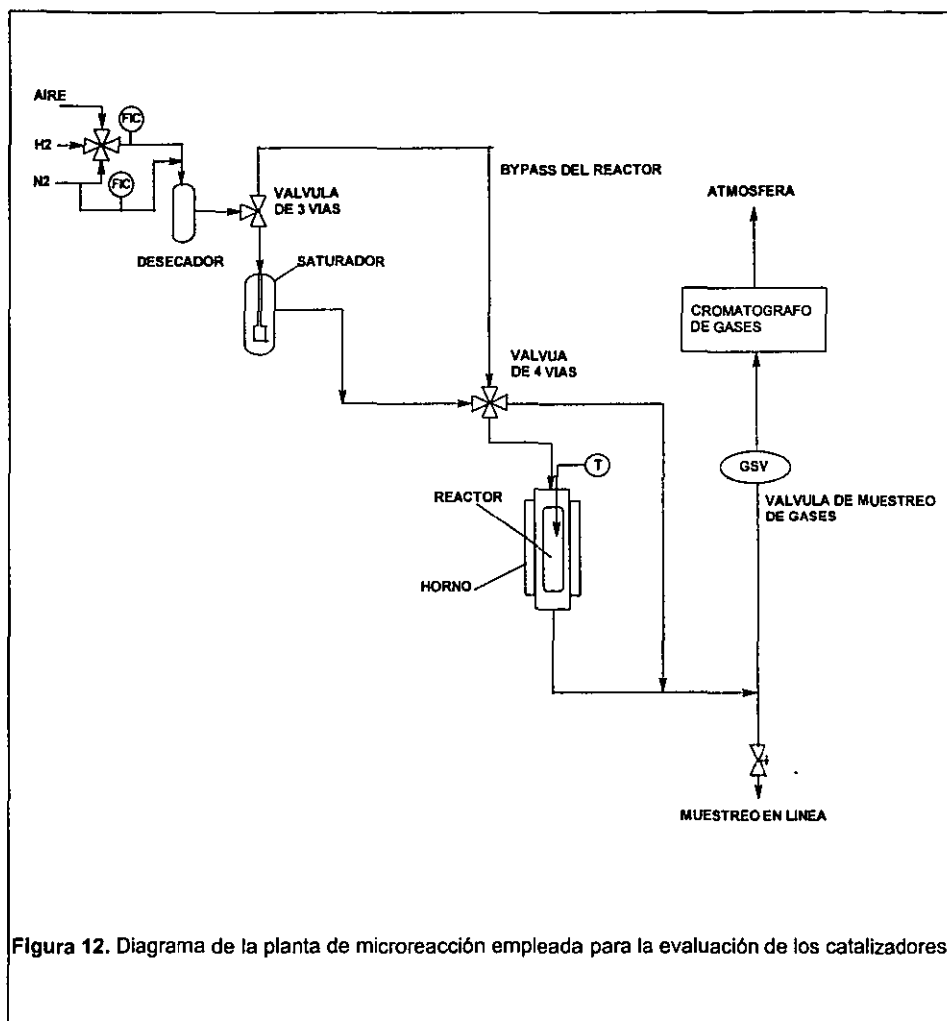


Figura 12. Diagrama de la planta de microreacción empleada para la evaluación de los catalizadores.

IV.1.2 Ecuaciones empleadas en el cálculo de los parámetros considerados en la evaluación catalítica.

a) Cálculo de las concentraciones del producto  $i$  en la corriente de salida.

Es necesario considerar que el detector de ionización de flama produce una señal que es proporcional al peso de compuesto, mientras que el de conductividad térmica origina una señal proporcional a los moles del producto. Además, la sensibilidad de un detector (relación entre la señal producida y la cantidad de muestra) es diferente para cada compuesto químico, por lo que el área obtenida para cada producto ha de corregirse con un factor denominado factor de respuesta o sensibilidad relativa. En este trabajo se han utilizado los factores de respuesta obtenidos experimentalmente por Dietz, que son independientes de la temperatura de análisis, flujo de gas portador y concentración del producto y tienen un margen de error del 3%<sup>22</sup>.

$$\text{moles del producto } i = \text{área del compuesto } i / \text{F.R.}i * \text{P.M.}i.$$

F.R.i. = Factor de respuesta de  $i$  en el detector de ionización de flama.

P.M.i. = Peso molecular de  $i$ .

b) Concentración del componente  $i$  en la corriente de salida del reactor.

El balance de materia se efectúa tomando como base de cálculo el flujo de  $n$ -heptano a la alimentación ( $6.22933 \times 10^{-7}$  mol/seg) y empleando el peso molecular de los productos calculados de la composición de salida, de esta manera es posible conocer el número de moles de cada componente a la salida del reactor de cada uno de ellos (Anexo 7).

$$C_i = \text{Moles del producto } i / \sum \text{ moles de productos } i$$

c) Conversión. La conversión se define como la cantidad de  $n$ -heptano convertida en relación con la alimentación.

$$X_T = \frac{\text{n-heptano de entrada} - \text{n-heptano de salida}}{\text{n-heptano de entrada}} \times 100$$

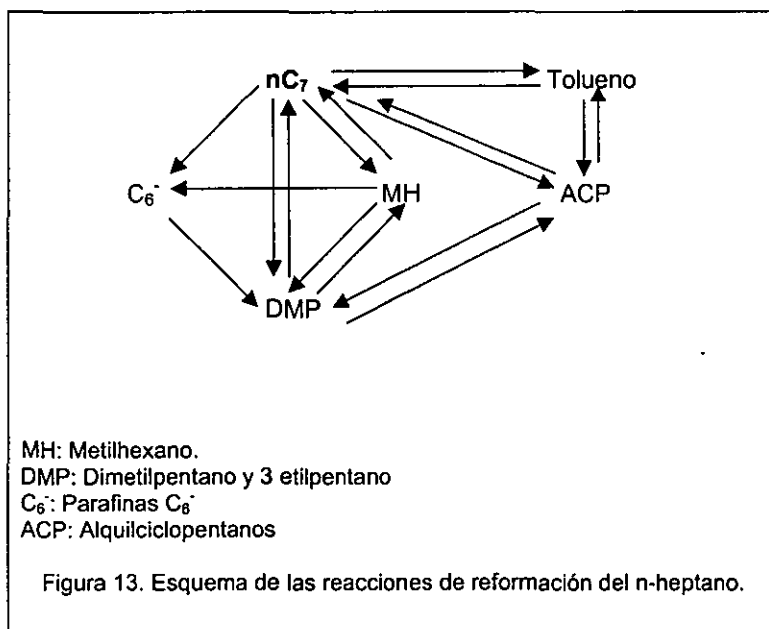
d) Selectividad. La selectividad por tipo de reacción en particular, se puede calcular en función al total de reactivo convertido.

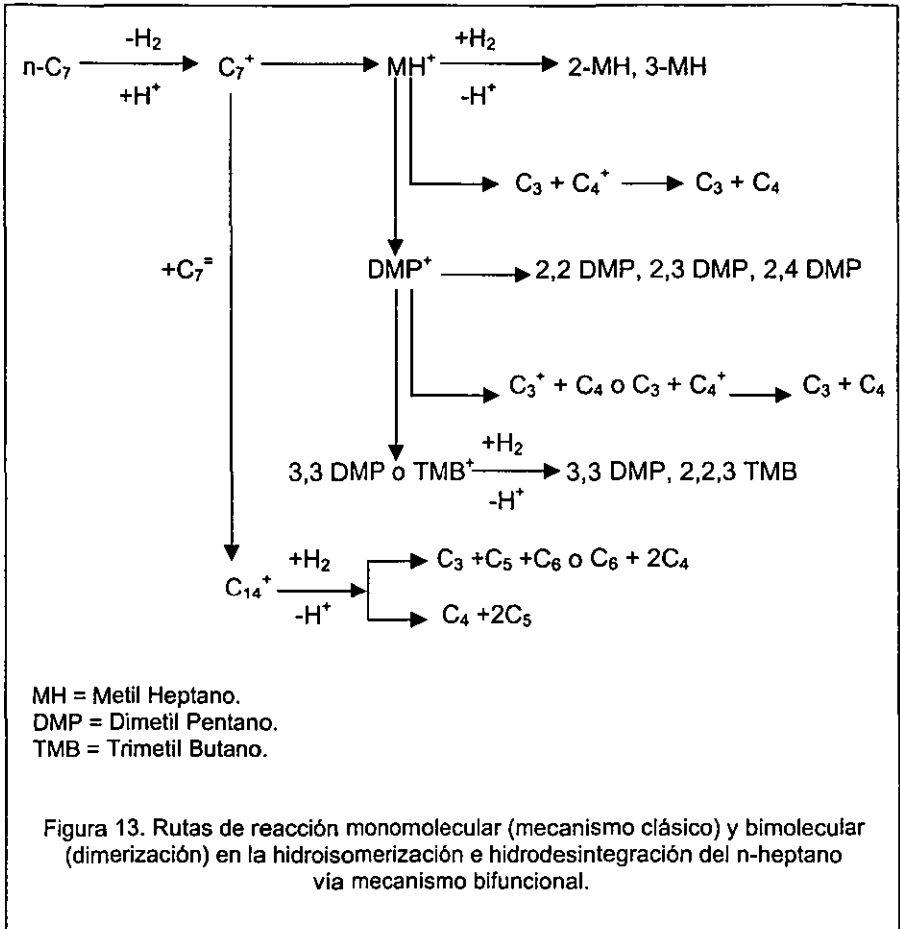
$$S_i = \frac{\text{Moles del producto } i}{\text{Moles de n-C}_7 \text{ convertido}} \times 100$$

En la tabla 5, se muestran los hidrocarburos considerados en los cálculos de selectividad, estos productos se han considerado en función de las reacciones de reformación reportadas por Ramírez<sup>3</sup> (figura 13) y en las rutas de reacción de hidroisomerización e hidrodesintegración del n-heptano vía mecanismo bifuncional reportadas por Chiao y colaboradores<sup>23</sup> (figura 14).

HIDROCARBURO	REACCION
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	Desintegración.
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	
Butanos (i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> y C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	
Pentanos (i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> y C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	
Hexanos (i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> y C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	
Tolueno (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	Aromatización
Isómeros del n-Heptano(i-C <sub>7</sub> )	Isomerización

Tabla 5. Hidrocarburos considerados en el cálculo de la selectividad del n-heptano.





## CAPITULO V

## ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

V.1 Propiedades de la Bohemita Catapal B, Zeolita Beta y  $\gamma$ -Alúmina.

Las propiedades de la Bohemita Catapal B y la Zeolita Beta, utilizadas en la síntesis de los soportes catalíticos, se muestran en las tablas 6 y 7. Como se puede observar, la presencia de Ca, K, Mg, Na y Si, que frecuentemente se presentan como impurezas en este tipo de materiales son prácticamente nulas, ya que los resultados obtenidos mediante la técnica de Absorción Atómica, nos muestran que estos se encuentran en concentraciones por debajo de 20 ppm. Por otra parte, el análisis térmico diferencial al cual fue sometida la muestra (figura 15a), nos presenta un pico endotérmico entre 95 y 215 °C el cual corresponde a la eliminación de humedad, y un segundo pico se encuentra localizado entre 420 y 545°C el cual corresponde al cambio de fase de la bohemita a gama alúmina. El resultado del análisis térmico gravimétrico es de 16% en peso (figura 15b).

PROPIEDADES DE LA BOHEMITA CATAPAL B	
Análisis Elemental	
Ca	< 20 ppm
K	< 20 ppm
Mg	< 20 ppm
Na	< 20 ppm
Si	< 20 ppm

Tabla 6. Resultados de los análisis realizados a la Bohemita Catapal B.

PROPIEDADES DE LA ZEOLITA BETA	
Difracción de Rayos X	Zeolita Beta
Si/Al	30.5 relación atómica
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60.8 molar
Análisis Elemental	
K	< 20 ppm
Na	< 20 ppm
Análisis Textural	
Area Superficial	560.8408 m <sup>2</sup> /g
Volumen de Poro	0.8379 cm <sup>3</sup> /g
Tam. Promedio de Poro	45.12 Å

Tabla 7. Resultados de los análisis realizados a la Zeolita Beta.

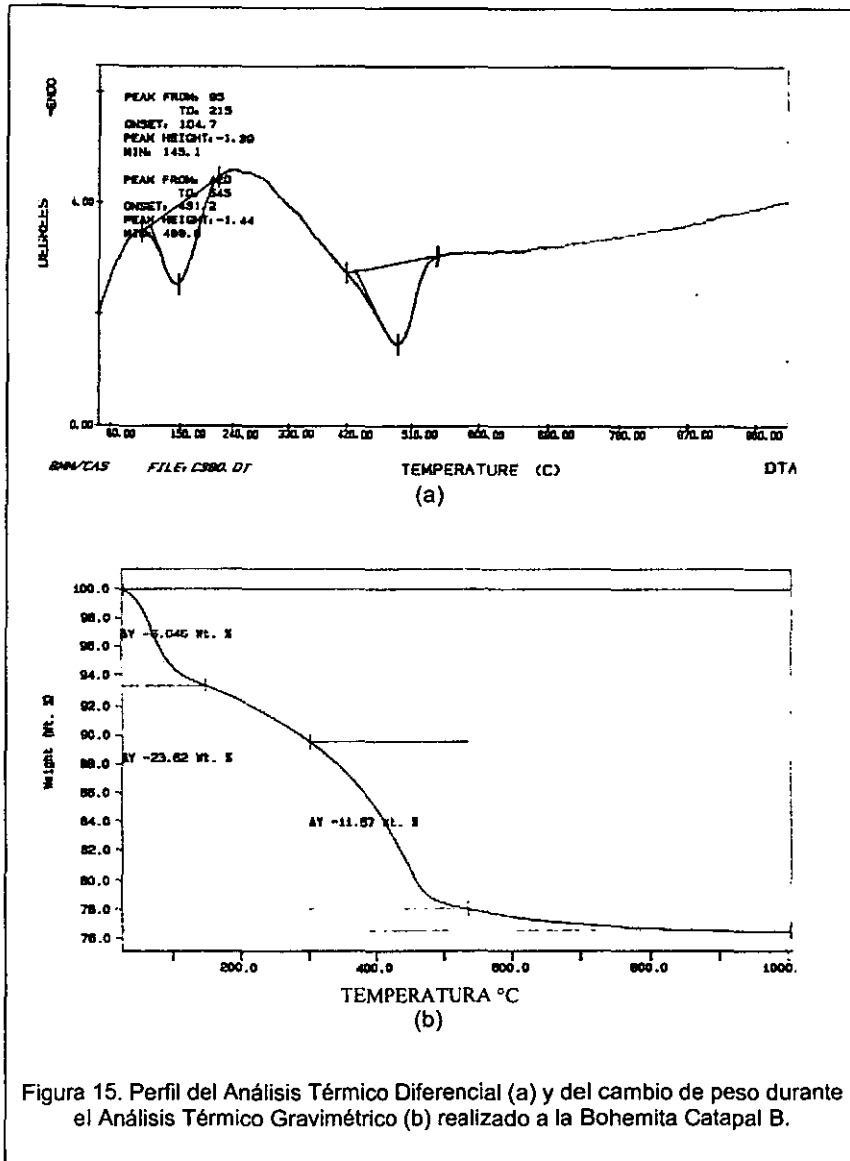
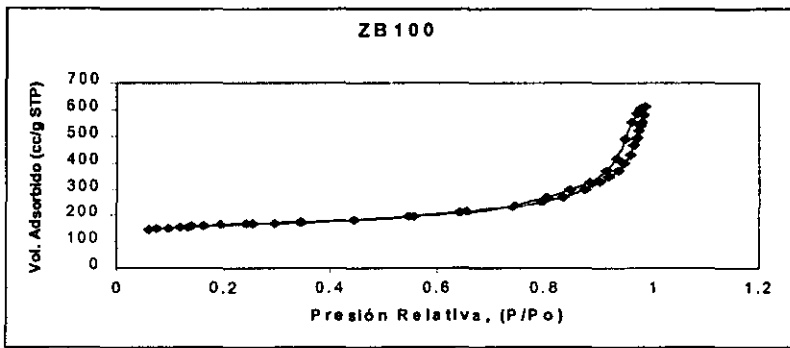
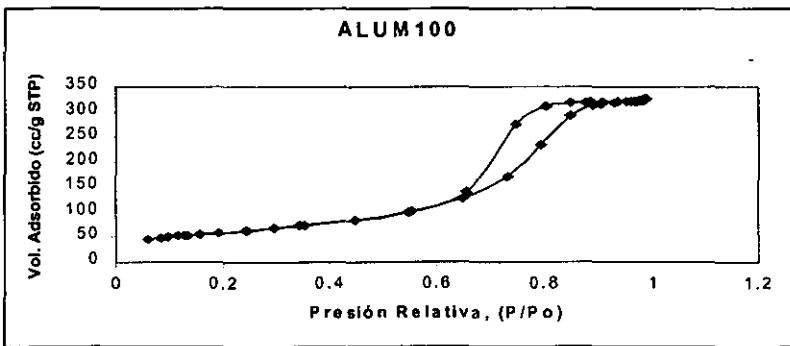


Figura 15. Perfil del Análisis Térmico Diferencial (a) y del cambio de peso durante el Análisis Térmico Gravimétrico (b) realizado a la Bohemita Catapal B.

La determinación de las propiedades texturales de las muestras se llevaron a cabo empleando la técnica de adsorción de nitrógeno aplicando el método BET. La forma de las isotermas de adsorción - desorción depende de la textura porosa del sólido. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC seis tipos pueden ser distinguidos pero solo cuatro son frecuentemente encontrados en la caracterización de catalizadores. En la figura 16a se muestran las isotermas de adsorción - desorción para la muestra ZB100 (zeolita beta), con base en esta clasificación, la zeolita presenta isotermas del tipo 1 y un ciclo de histeresis del tipo 4, las cuales son características de sólidos microporosos constituidos por agregados o aglomerados de partículas las cuales tienen poros en forma de ranura (slit shaped pores), con tamaño y forma uniforme<sup>24</sup>. Los resultados de este análisis se muestran en la tabla 7.



(a)



(b)

Figura 16. Isotermas de adsorción - desorción de los soportes ZB100 y ALUM100 empleando el método BET.

La Alúmina utilizada como soporte para el catalizador ALUM100 – Pt, fue la que se obtuvo después de realizar los análisis térmicos a la Bohemita catapal B, el estudio de difracción de rayos X que se le realizó a este material, nos muestra que el tratamiento térmico que se llevó a cabo fue el adecuado, ya que el difractograma obtenido es el correspondiente a la  $\gamma$  Alúmina (figura 17).

En la figura 16b se pueden observar las isotermas de adsorción – desorción correspondientes a la gama alúmina, de acuerdo con la anterior clasificación, las isotermas corresponden al tipo 4 y presenta un ciclo de histeresis del tipo 1, las cuales son características de sólidos mesoporosos constituidos por partículas atravesadas por canales cilíndricos o aglomerados de partículas esféricas, con poros de tamaño y forma uniforme<sup>24</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.

PROPIEDADES TEXTURALES DE LA $\gamma$ ALÚMINA	
Area Superficial, m <sup>2</sup> /g	219.1
Volumen de Poro, cm <sup>3</sup> /g	0.5028
Tamaño de Poro Promedio, °A	91.8024

Tabla 8. Resultados del análisis de adsorción de nitrógeno realizado a la  $\gamma$  Alúmina.

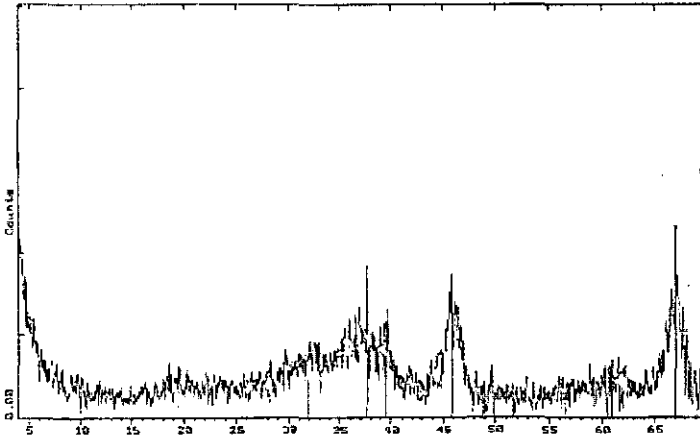


Figura 17. Patrón de Difracción de la  $\gamma$  - Alúmina.



## V.2 Propiedades de los soportes ZB – 10 y ZB – 35.

Las cantidades de los materiales empleados en la síntesis de los soportes ZB-10 y ZB-35, se muestra en la tabla 9, estas cantidades fueron calculadas tomando en cuenta los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico, la masa de soporte que se preparo fueron de 20 gramos de cada uno de ellos.

MATERIAL	ZB-10	ZB-35
Zeolita $\beta$ , g	2	7
Bohemita, g	21.1	15.21
Agua, mL	11.32	11.32
HNO <sub>3</sub> (10% vol.), mL	2.8	2.8

Tabla 9. Materiales empleados en la integración de los soportes ZB-10 y ZB-35.

Después de haber llevado a cabo la integración de los soportes ZB-10 y ZB-35 mediante la metodología descrita en el capítulo anterior, se realizó la determinación del contenido de Zeolita como de Alúmina presente en los soportes sintetizados, esta determinación se realizó de forma indirecta, cuantificando el contenido de silicio y aluminio presente en los soportes sintetizados, utilizando la técnica de Absorción Atómica, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10.

MUESTRA	ALÚMINA, % PESO	ZEOLITA, % PESO
ZB – 10	87.2	12.8
ZB – 35	62.5	37.5

Tabla 10. Composición real de los soportes ZB-10 y ZB-35.

### V.2.1 Propiedades Estructurales.

El estudio de Difracción de Rayos X al que se sometieron los soportes ZB-10 y ZB-35 (figura 18), nos permite observar por un lado, que el cambio de fase de la Bohemita catapal B a  $\gamma$  - Alúmina se cumplió satisfactoriamente, y por otro lado, analizando la intensidad y amplitud de los picos correspondientes a la Zeolita Beta, se ve que este material no sufre ningún cambio en su estructura cristalina debido a las temperaturas alcanzadas durante los tratamientos térmicos.

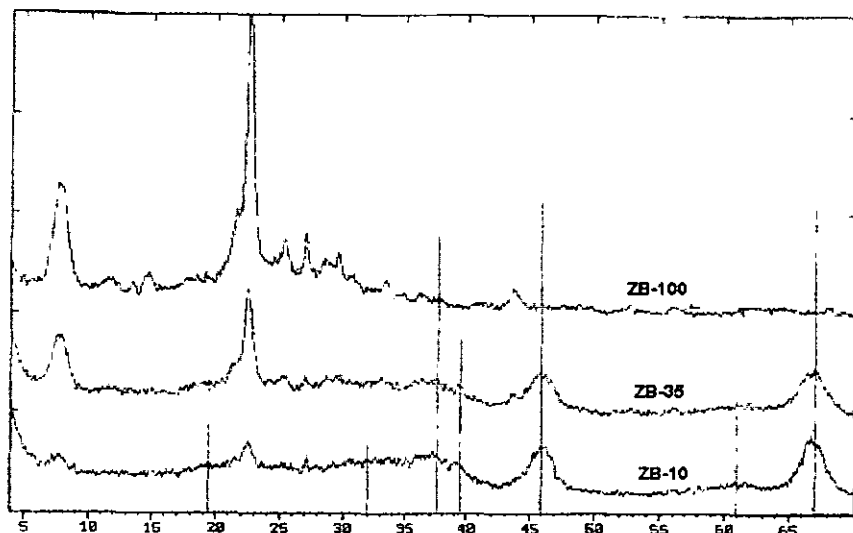


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de las muestras ZB-100, ZB-10 y ZB-35

### V.2.2 Propiedades Texturales.

Las isothermas de adsorción-desorción de los soportes ZB-10 y ZB-35 se muestran en la figura 19.

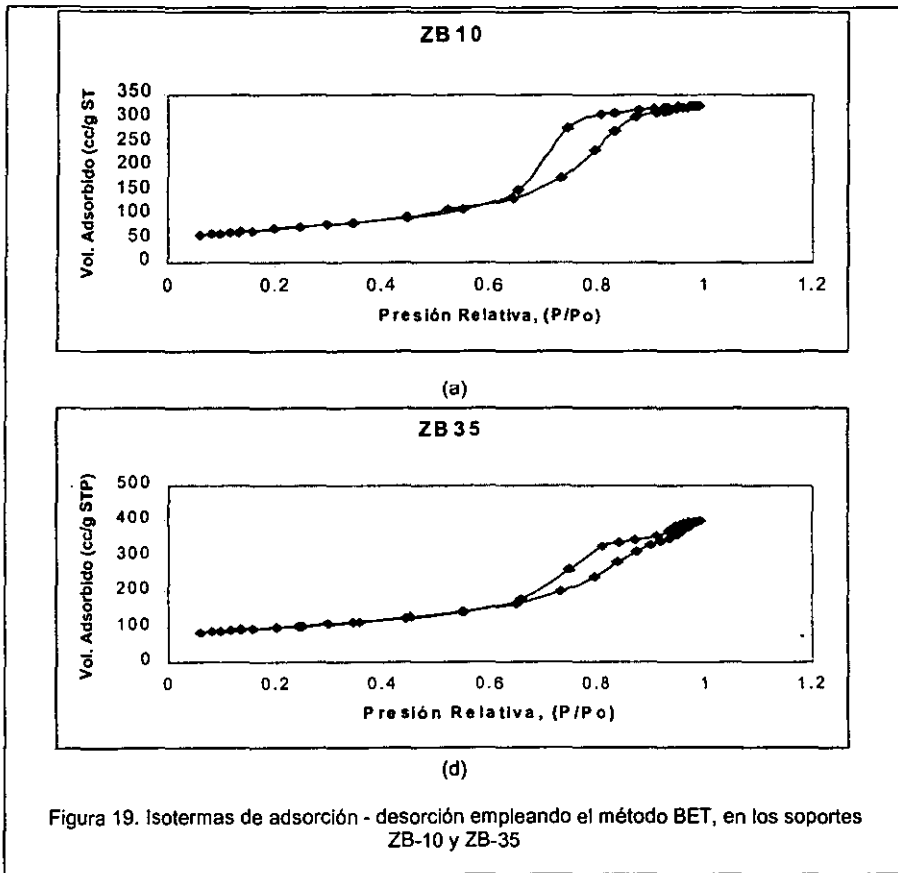
En la figura 19a se pueden observar las isothermas de adsorción-desorción del soporte con 10% de zeolita beta en alúmina, las cuales no presentan diferencias muy notorias con respecto a las obtenidas para la muestra ALUM100 (figura 16a), ya que ambas presentan un ciclo de histeresis amplio con volúmenes adsorbidos similares, por otra parte los puntos de convergencia de las isothermas se encuentran a presiones relativas cercanas a 0.6 y 0.9 respectivamente.

A diferencia del soporte anterior, las isothermas correspondientes al soporte constituido con 35% de zeolita beta en gama alúmina, dan lugar a la formación de un ciclo de histeresis con una disminución muy marcada en cuanto al volumen adsorbido, así como variaciones en la forma de las curvas, lo cual puede atribuirse a la presencia de microporos y mesoporos en el soporte<sup>24</sup> (figura 19b).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 11.

PROPIEDAD	ZB - 10	ZB - 35
Área superficial, m <sup>2</sup> /g	254	350
Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g	0.5071	0.6106
Diámetro de poro, °A	79.76	51.33

Tabla 11. Propiedades Texturales de los soportes ZB-10 y ZB-35.



### V.3 Análisis de las Propiedades Texturales.

Las propiedades texturales de los cuatro soportes sintetizados se muestran en la tabla 12. Ya que ninguno de estos materiales sufrió cambios en su estructura cristalina debido a los tratamientos térmicos, la combinación de estos materiales dió como resultado la obtención de soportes con características las cuales se ven afectadas directamente en función de la cantidad de Zeolita que se adicionó al soporte.

Lo anterior se puede visualizar mas fácilmente en la figura 20. En la figura 20a, se puede observar que la Alúmina tiene una área superficial mucho menor que la zeolita beta, pero al ir incorporando a la zeolita ésta va aumentando proporcionalmente en función de la cantidad de zeolita presente en el soporte, este mismo comportamiento se observa al analizar el volumen de poro de cada uno de los soportes (figura 20b), aunque en el caso del soporte ZB-10 este cambio es prácticamente despreciable; por otro lado el tamaño promedio de poro de la Alúmina va disminuyendo conforme aumenta el contenido de zeolita (figura 20c)

MUESTRA	ZEOLITA % PESO	AREA SUPERFICIAL m <sup>2</sup> /g	TAMANO DE PORO PROMEDIO *A	VOLUMEN DE PORO cm <sup>3</sup> /g
ZB-100	100	560	45.12	0.8379
ZB-35	35	350	51.33	0.6106
ZB-10	10	254	79.76	0.5071
ALUM-100	0	219	91.8	0.5028

Tabla 12. Comparación de las propiedades texturales de los cuatro soportes catalíticos.

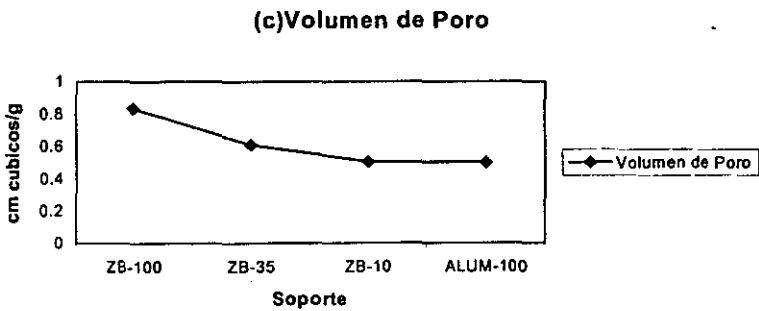
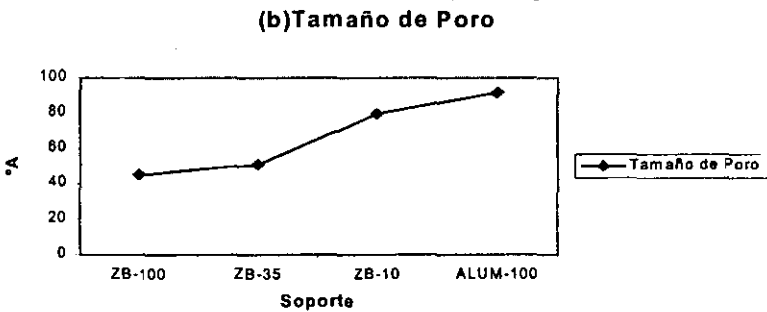
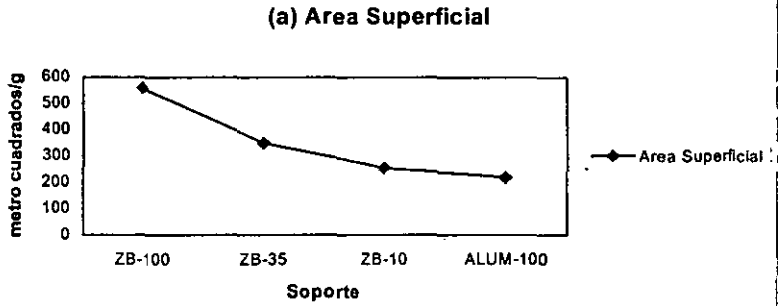


Figura 20. Propiedades texturales de los soportes ZB-10, ZB-35, ZB-100 y ALUM-100 obtenidas mediante la adsorción de nitrógeno utilizando el método BET.

#### V.4 Propiedades Ácidas de los Soportes.

Los resultados obtenidos del análisis de FTIR de la Adsorción de piridina se muestran en las figuras 21 y 22.

La figura 21 nos presenta el número y tipo de sitios ácidos de cada uno de los soportes en función de la temperatura, la cual cubre un rango que va de 50 a 500°C y en la figura 22 se encuentran los espectros de infrarrojo correspondientes a cada uno de ellos.

La figura 21a nos proporciona el número de sitios ácidos del tipo Lewis en función de la temperatura, los cuales disminuyen drásticamente conforme esta aumenta, en el caso de la muestra ZB-100 estos sitios ácidos desaparecen al llegar a los 200°C.

En la figura 21b se aprecia que las muestras ZB-10 y ALUM-100 no presentan sitios ácidos del tipo Bronsted a ninguna temperatura, por otra parte las muestras ZB-35 y ZB-100 presentan un incremento en el número de sitios ácidos Bronsted a temperaturas entre 100 y 200°C.

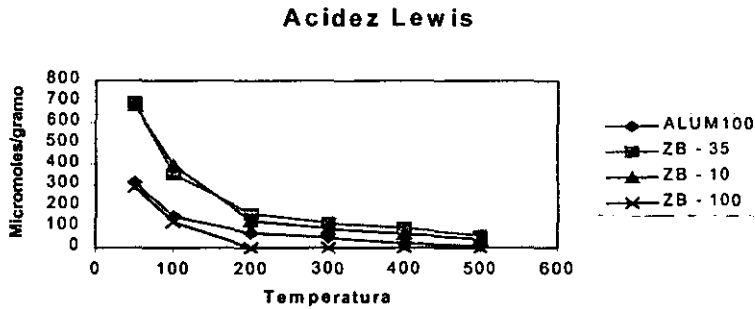
En la figura 21c se puede observar que los soportes que presentan un mayor número de sitios ácidos (sitios ácidos Bronsted + Lewis) son los preparados con gama alúmina y zeolita beta. Este hecho podría explicarse con las investigaciones realizadas por Shihabi y colaboradores quienes han encontrado un incremento en la capacidad de intercambio iónico de la zeolita ZSM-5 al mezclarse con alúmina. Este incremento es atribuido a la migración de átomos de aluminio desde el aglutinante hasta la estructura de la zeolita. Ellos estudiaron cuatro reacciones catalizadas por sitios ácidos y encontraron un incremento en la actividad una vez formada la mezcla alúmina – zeolita<sup>3</sup>.

Con base en estos resultados, se puede establecer el siguiente orden en cuanto a la acidez de los soportes ZB-35 > ZB-10 > ZB-100 > ALUM-100.

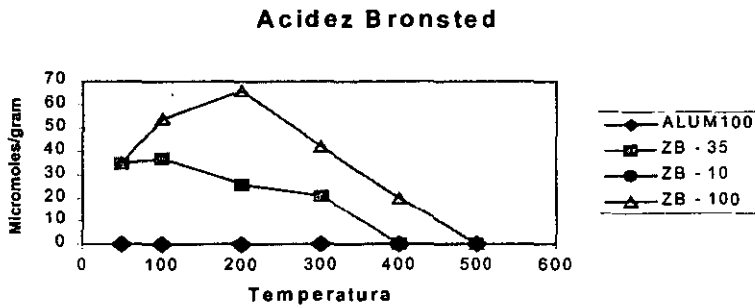
De acuerdo con Fajula y colaboradores, al emplear la técnica de FTIR de la adsorción de piridina en la región del espectro de 1400 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , la banda que aparece a  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la formación de especies coordinadas por la adsorción sobre sitios ácidos del tipo Lewis y a  $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la formación de iones piridino en sitios ácidos del tipo Bronsted<sup>25</sup>.

En los espectros obtenidos en este trabajo, se puede observar la presencia de la banda de infrarrojo correspondiente a los sitios ácidos del tipo Lewis ( $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ ), la cual se caracteriza por tener un comportamiento similar en las cuatro muestras, ya que su intensidad disminuye conforme aumenta la temperatura e inclusive en la muestra ZB-100 esta banda desaparece al alcanzar los 200°C.

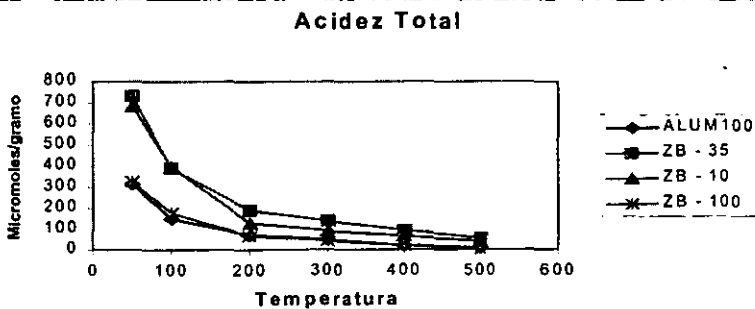
Por otro lado, la banda asignada a los sitios ácidos del tipo Bronsted ( $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra solamente en los espectros correspondientes a las muestras ZB-100 y ZB-35, el comportamiento de estas bandas es diferente a las anteriores, ya que al llegar a los 200°C aumenta su intensidad, y una vez que esta temperatura es rebasada, su intensidad disminuye gradualmente (figura 22)



(a)



(b)



(c)

Figura 21. Distribución del número de sitios ácidos determinados por FTIR de la adsorción de piridina en los soportes ALUM-100, ZB-10, ZB-35 y ZB-100.

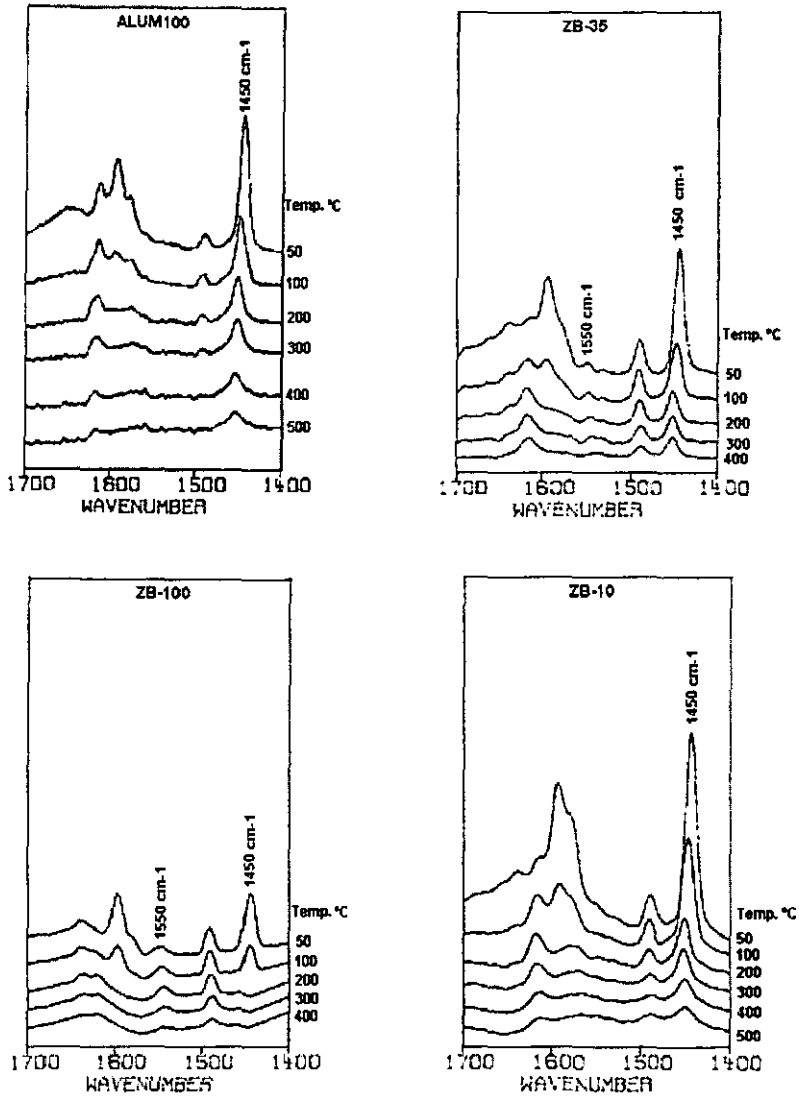


Figura 22. Espectros obtenidos mediante FTIR de la adsorción de piridina de los soportes ALUM-100, ZB-100, ZB-35 y ZB-10. Los espectros se muestran en orden descendente a diferentes temperaturas.



### V.5 Determinación del Contenido de Platino.

Después de haber llevado a cabo la impregnación de platino en los soportes, siguiendo los procedimientos descritos en el capítulo anterior, se determinó el contenido de platino en cada uno de ellos, esta determinación se llevo a cabo utilizando la técnica de Absorción Atómica, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 13.

SOPORTE	CATALIZADOR	CONTENIDO DE PLATINO (% P/P)
ZB-10	ZB10-Pt	0.37
ZB-35	ZB35-Pt	0.37
ZB-100	ZB100-Pt	0.44
ALUM-100	ALUM100-Pt	0.38

Tabla 13. Contenido de platino en cada uno de los catalizadores.

### V.6 Propiedades Ácidas de los Catalizadores.

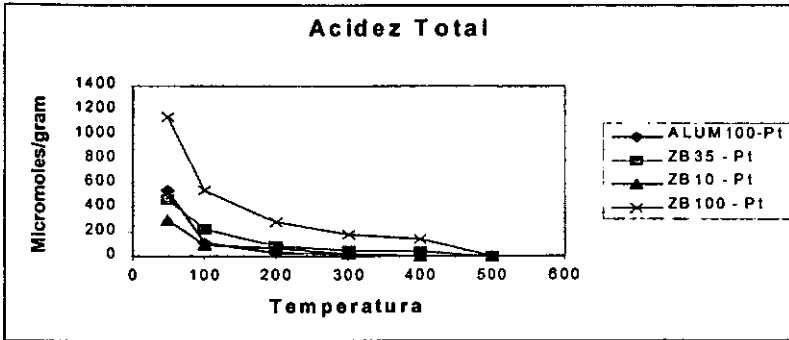
Con el objeto de poder analizar cual es el efecto de la adición del platino sobre las propiedades ácidas de los catalizadores sintetizados, se llevo a cabo un estudio mediante la técnica de FTIR de la adsorción de piridina.

La figura 23 nos presenta el número y tipo de sitios ácidos de cada uno de los catalizadores en función de la temperatura, la cual cubre el mismo rango que el estudio anterior, es decir, se encuentra en un intervalo que de 50 a 500°C y en la figura 24 se encuentran los espectros de infrarrojo correspondientes a cada uno de ellos.

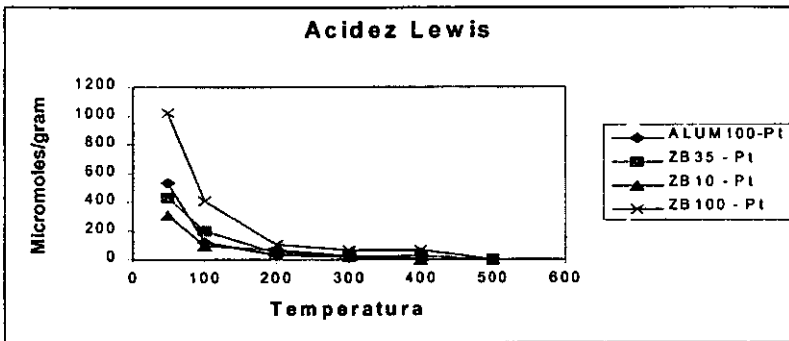
En estos resultados puede observarse que los cuatro catalizadores presentan acidez del tipo Lewis pero la mayoría de estos sitios ácidos son débiles ya que más de la mitad de estos desaparecen al llegar a los 200°C (Figura 23b).

Los sitios ácidos del tipo Bronsted presentes en los catalizadores ZB35-Pt y ZB100-Pt desaparecen hasta alcanzar temperaturas cercanas a los 500°C (Figura 23c).

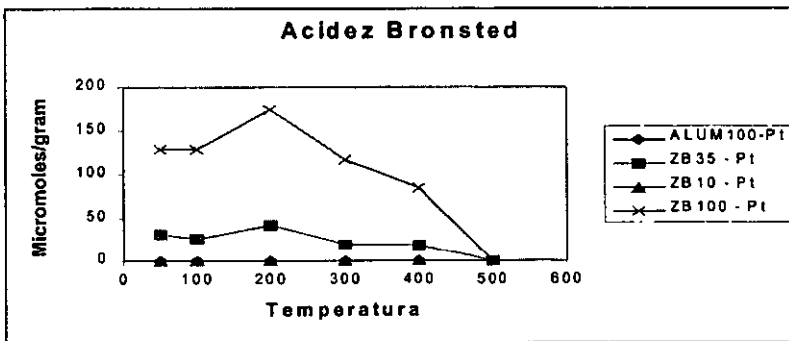
Como consecuencia de estos resultados, en los cuatro espectros obtenidos en este estudio, se puede visualizar las bandas correspondientes a los sitios ácidos del tipo Lewis que se encuentran a  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales presentan una disminución importante en su intensidad conforme aumenta la temperatura, llegando incluso a desaparecer completamente a temperaturas cercanas a los 400°C en los catalizadores ALUM100-Pt y ZB10-Pt. (Figura 24).



(a)



(b)



(c)

Figura 23. Distribución del número de sitios ácidos determinados por FTIR de la adsorción de piridina en los catalizadores ZB100-Pt, ZB35-Pt, ZB10-Pt y ALUM100-Pt.

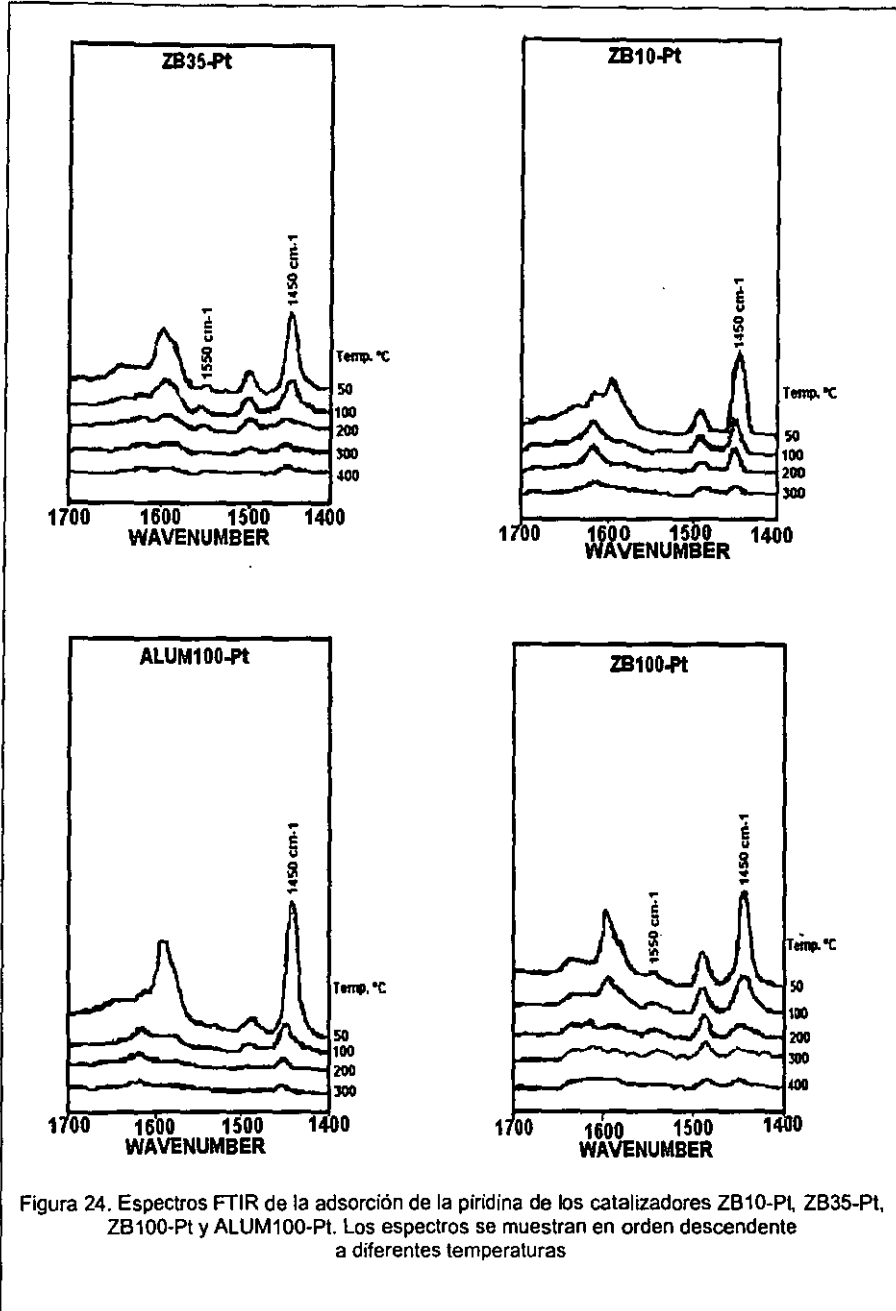


Figura 24. Espectros FTIR de la adsorción de la piridina de los catalizadores ZB10-Pt, ZB35-Pt, ZB100-Pt y ALUM100-Pt. Los espectros se muestran en orden descendente a diferentes temperaturas

La banda correspondiente a los ácidos del tipo Bronsted que se encuentra a  $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ , está presente únicamente en los espectros correspondientes a los catalizadores ZB35-Pt y ZB100-Pt, la variación de estas bandas es menos pronunciada conforme aumenta la temperatura lo que significa que estos sitios ácidos son más fuertes que los Lewis.

La variación del número de sitios ácidos de los catalizadores comparados con sus respectivos soportes se muestra en las figuras 25 y 26.

Los resultados correspondientes a los sitios ácidos del tipo Lewis tienen el siguiente comportamiento:

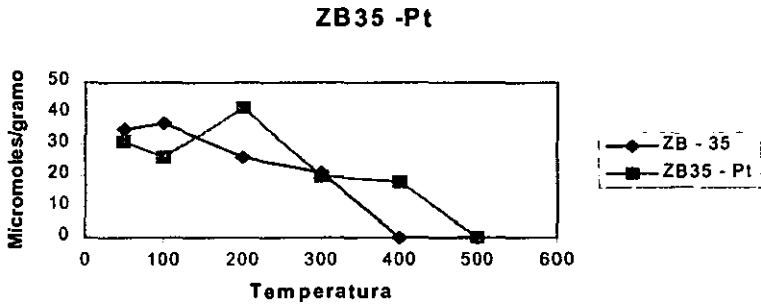
Los catalizadores ZB10-Pt y ZB35-Pt presentan una disminución en el número de estos sitios ácidos como consecuencia del intercambio iónico con la sal de platino. Los catalizadores ALUM100-Pt y ZB100-Pt tienen un ligero incremento en el número de estos sitios ácidos (débiles principalmente), lo cual puede ser como consecuencia de la fisiorción de piridina en los cationes de platino.

Por otra parte el número de sitios ácidos del tipo Bronsted presenta un comportamiento distinto. En el caso del catalizador ZB35-Pt se tienen variaciones en su número conforme aumenta la temperatura, ya que antes de alcanzar los  $200^\circ\text{C}$  se tiene una disminución en su número, pero al llegar a esta temperatura su número se incrementa para posteriormente volver a disminuir. Estas variaciones pueden atribuirse a errores experimentales durante su análisis.

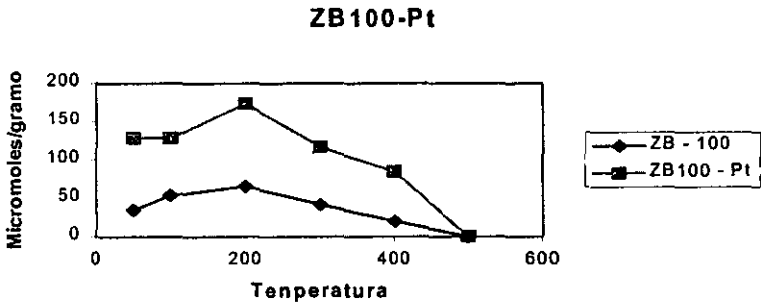
El catalizador ZB100-Pt se caracteriza por presentar un marcado incremento en el número de los sitios ácidos del tipo Bronsted en todo el intervalo de temperaturas. Bourgeat-Lami y colaboradores estudiaron las modificaciones de los átomos de aluminio en la zeolita beta. Estos autores proponen que la introducción de protones en la estructura de la zeolita beta causa disturbios en el número de coordinación de algunos átomos de aluminio. En presencia de agua los sitios distorsionados pueden exhibir una simetría octahédrica o sufrir hidrólisis en los enlaces  $\text{Al-O}^{27}$ .

Por otra parte A. C. Van de Broek sugiere que al realizar el intercambio de sales de platino como el Tetraamino dinitro de platino II con la zeolita beta, se forman especies  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  las cuales se hidratan al incrementar la temperatura.

De esta manera el marcado incremento en el número de sitios ácidos del tipo Bronsted en este catalizador, podría ser ocasionado por la formación de algunas especies hidratadas las cuales dieron lugar a la formación de nuevos grupos hidroxil y estos a su vez contribuyeron a este aumento<sup>3</sup>.



(a)



(b)

Fig 25 Variación del número de sitios ácidos del tipo Bronsted determinados por FTIR de la adsorción de piridina de los catalizadores ZB35 - Pt y ZB100 - Pt con respecto a las propiedades ácidas de sus correspondientes soportes.

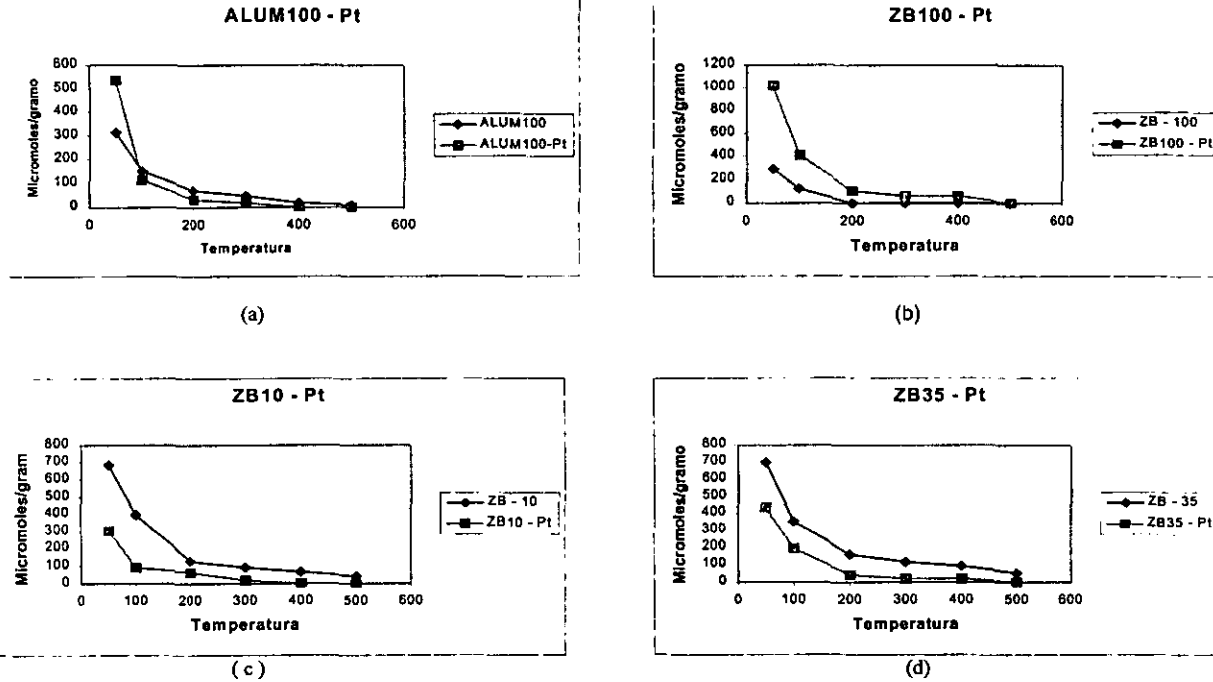


Figura 26. Variación en el número de sitios ácidos del tipo Lewis determinados por FTIR de la adsorción de piridina de los catalizadores ALUM100-Pt, ZB100-Pt, ZB10-Pt y ZB35-Pt, con respecto a las propiedades ácidas de sus correspondientes soportes.

### V.7 Determinación del Tamaño de partícula Metálica.

La determinación del tamaño de las partículas de platino se llevo a cabo mediante el uso la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, los resultados obtenidos se muestran en las figuras 26 y 27.

Como se puede observar los catalizadores ZB10-Pt, ZB35-Pt y ZB100-Pt presentan un comportamiento similar ya que en estas tres muestras el tamaño de las partículas de platino se encuentran en un rango de entre 20 y 60 °Å, presentándose en mayor porcentaje los de 20 y 40 °Å.

En el caso del catalizador ALUM100-Pt el 89% de las partículas se encuentran en el mismo rango que en los catalizadores anteriores, sin embargo, el 11% restante se encuentra distribuido en partículas con tamaños que se encuentran incluso por encima de 160 °Å.

La explicación de este tipo de resultados ha sido analizada por L. Guzzi y colaboradores quienes realizaron un estudio a una serie de muestras soportadas sobre zeolita del tipo Y ( Co/NaY, Pt/NaY, Ru/NaY, Ru-Co/NaY, y Pt-Co/NaY), en este trabajo encontró que en aquellos catalizadores que poseían acidez del tipo Bronsted, se formaron pequeñas partículas metálicas, mientras que en los catalizadores que presentaban únicamente sitios ácidos del tipo Lewis fueron encontradas grandes partículas metálicas segregadas en la superficie de la zeolita. De acuerdo con estos investigadores la diferencia es debido a la formación de aducciones protón-metal dentro de la estructura de la zeolita, las cuales estabilizan a los metales de una forma altamente dispersa. Por esta razón, las zeolitas con alto contenido de silicio (como la zeolita beta) presentan oportunidades únicas para la estabilización de pequeñas partículas metálicas y la formación de aducciones metal-proton, debido a su diámetro de poro y a su fuerza ácida la cual es mayor que la de la zeolita Y<sup>26</sup>.

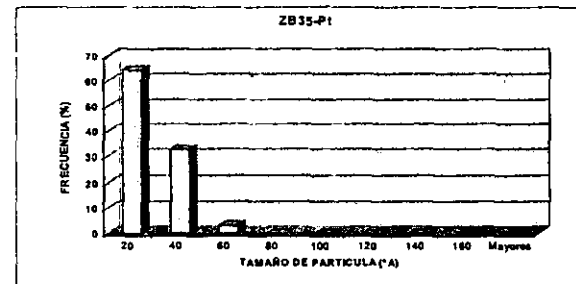
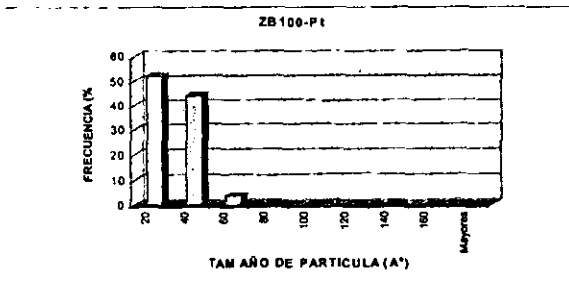
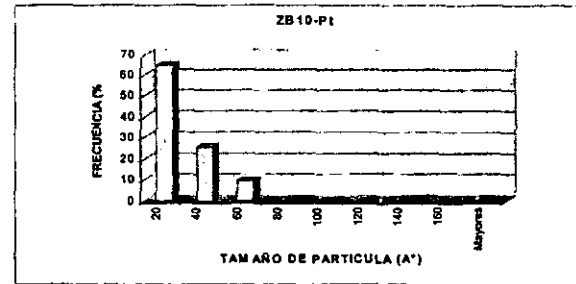
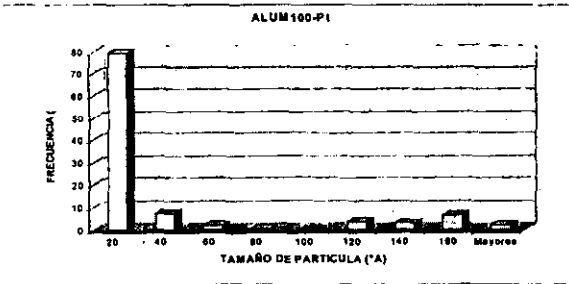


Figura 26. Distribución del tamaño de partícula metálica determinada por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en los catalizadores ALUM100-Pt, ZB10-Pt, ZB35-Pt y ZB10.



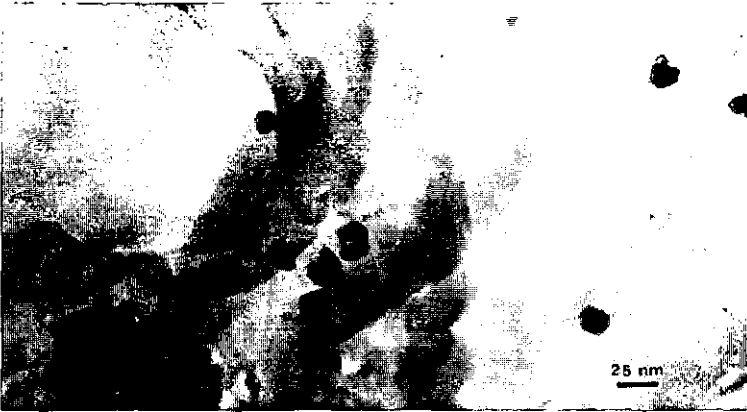


Figura 27. Micrografías consideradas en la determinación del tamaño de partícula metálica en el catalizador ALUM100-Pt. Amplificación 400,000X

## V.8 Evaluación Catalítica.

### V.8.1. Estabilidad Catalítica.

En la figura 28 se muestran los resultados de los niveles de conversión empleando los catalizadores ZB100-Pt, ZB35-Pt, ZB10-Pt y ALUM100-Pt en función del tiempo, al llevar a cabo la reacción de reformación de n-heptano la cual se realizó bajo las condiciones de operación señaladas en el capítulo anterior, esta prueba se desarrolló durante 210 minutos, efectuándose 6 tomas de muestra de los productos cada 35 minutos.

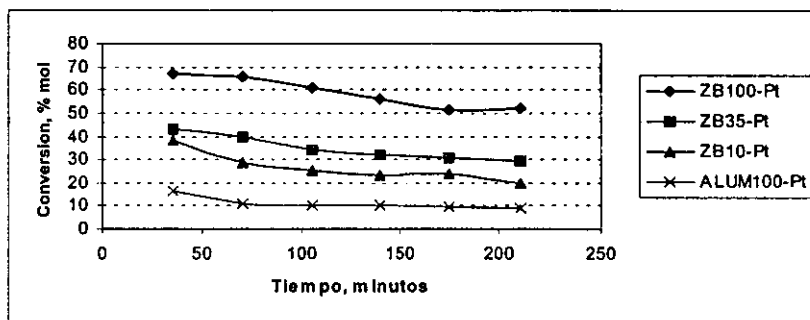


Figura 28. Comportamiento de los catalizadores ZB100-Pt, ZB35-Pt, ZB10-Pt y ALUM100-Pt en la reacción de reformación de n-heptano.

Como se puede observar, los niveles de conversión de estos catalizadores al inicio de la prueba son del 66% (ZB100-Pt), 43% (ZB35-Pt), 38% (ZB10-Pt) y 16 % (ALUM100-Pt), sin embargo, durante la evaluación, estos valores disminuyen en los cuatro catalizadores conforme aumenta el tiempo de operación, llegando a conversiones de 52, 29, 20 y 8 % respectivamente, lo cual representa una disminución de su actividad de un 21, 32, 47 y 50 %.

Analizando estos resultados, se puede observar que el comportamiento de estos catalizadores se ve afectado directamente con el contenido de zeolita ya que a mayor contenido de zeolita se tienen niveles de conversión más altos y una mejor estabilidad catalítica, de esta manera se puede establecer el siguiente orden en función de los niveles de conversión:

$$\text{ZB100-Pt} > \text{ZB35-Pt} > \text{ZB10-Pt} > \text{ALUM100-Pt.}$$

## V.8.2. Selectividad.

La selectividad de los cuatro catalizadores hacia los diferentes productos obtenidos en la reacción de reformación de n-heptano, se muestran en las tablas 14, 15, 16 y 17, estos resultados se obtuvieron a diferentes tiempos durante la evaluación (35, 70, 105, 140, 175 y 210 minutos de reacción).

ALUM100-P t						
Tiempo, minutos	35	70	105	140	175	210
Conversión, % mol	16.3	11	10.3	10.2	9.3	8.7
Selectividad, % mol						
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.17	3.57	3.42	1.42	1.19	1.37
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.52	0	0	0	0	0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.46	3.23	3.05	2.95	2.59	2.75
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	0	0	0	0	0
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.47	0	0.68	0.52	0	0
i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3.17	2.03	1.64	4.65	2.51	1.24
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2.03	1.81	2.26	0.81	1.83	1.87
i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	64.37	72.68	71.43	74.11	78.42	79.81
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	23.81	16.68	17.52	15.54	13.46	12.96
Σ Selectividad	100	100	100	100	100	100

ZB10-P t						
Tiempo, minutos	35	70	105	140	175	210
Conversión, % mol	38.4	28.6	25.4	23.2	23.6	20.1
Selectividad, % mol						
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.79	0.73	0	0	1.01	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	23.83	23.08	23.16	23.61	22.83	23.18
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	15.73	14.15	14.61	14.34	14.83	14.05
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.18	4.82	4.87	4.66	5.42	4.91
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.59	0.69	1.07	0.97	1.56	1.11
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3.96	5.38	6.13	7.15	7.21	7.81
i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.69	1.52	1.61	1.39	1.93	1.31
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.45	0.61	0.63	0.49	0.51	0.56
i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	25.61	35.13	36.36	36.96	36.47	38.38
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	22.17	13.89	11.56	10.43	8.23	8.69
Σ Selectividad	100	100	100	100	100	100

Tablas 14 y 15 Niveles de conversión (%mol) y selectividad (%mol) de los catalizadores ALUM100-Pt y ZB10-Pt en la reacción de reformación del n-heptano.

ZB35-P t						
Tiempo, minutos	35	70	105	140	175	210
Conversión, % mol	43	40	34	32.2	30.6	29.4
Selectividad, % mol						
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.47	0.44	0	0	0	0.58
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	33.63	35.33	34.58	36.46	36.08	36.36
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	22.02	23.21	23.12	23.11	23.63	23.81
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7.19	7.84	7.58	7.52	7.41	7.84
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.09	1.07	1.62	1.37	1.62	1.59
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5.89	7.56	9.29	9.69	10.26	10.58
i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.66	2.49	3.28	1.62	1.64	1.49
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.27	0.34	0.34	0.45	0.41	0.36
i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	11.41	11.41	10.82	11.11	10.33	9.47
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	16.37	10.31	9.37	8.67	8.62	7.92
Σ Selectividad	100	100	100	100	100	100

ZB100-P t						
Tiempo, minutos	35	70	105	140	175	210
Conversión, % mol	66.7	65.9	60.6	55.8	51.5	52
Selectividad, % mol						
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.34	0.36	0	0	0.21	0.32
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	42.65	45.12	45.79	45.75	45.78	45.07
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	25.94	26.12	25.39	24.98	23.86	24.41
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	10.74	12.85	12.68	12.53	11.87	12.47
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.97	0.98	1.27	1.54	1.94	1.94
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5.41	5.66	6.55	7.34	8.45	8.16
i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.66	1.78	1.79	1.73	1.94	1.76
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.22	0.25	0.19	0.21	0.23	0.23
i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3.73	2.47	2.75	2.74	2.91	2.88
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	8.34	4.41	3.59	3.18	2.81	2.76
Σ Selectividad	100	100	100	100	100	100

Tablas 16 y 17. Niveles de conversión (%mol) y selectividad (%mol) de los catalizadores ZB35-Pt y ZB100-Pt en la reacción de reformación del n-heptano.

En las figuras 29 y 30 se muestran la selectividad de cada uno de los catalizadores en función del tipo de reacción que se lleva a cabo (isomerización, aromatización y desintegración) de acuerdo con la clasificación hecha en la tabla 5.

La selectividad de los catalizadores zeolíticos esta orientada principalmente hacia los productos desintegrados ( $C_3H_8$ ,  $i-C_4H_{10}$  y  $C_4H_{10}$ ). Esta orientación es directamente proporcional al contenido de zeolita presente en el soporte ya que al aumentar la acidez esta reacción se ve favorecida.

De esta manera el catalizador ZB100-Pt tiene una selectividad hacia los productos desintegrados de 88% a los 35 minutos de la prueba y este valor se incrementa conforme aumenta el tiempo de evaluación, llegando a un 94% a los 210 minutos, este mismo comportamiento pero en menor proporción se presenta en el catalizador ZB35-Pt ya que en la primer toma de muestra tienen una selectividad del orden de 72% el cual llega a 82% al finalizar la evaluación.

Como consecuencia de estos resultados, la orientación de los catalizadores ZB100-Pt y ZB35-Pt hacia la isomerización y la aromatización es muy baja.

Para el catalizador ZB100-Pt, la selectividad hacia la isomerización es de 3.7% a los 35 minutos de evaluación y este valor disminuye a 2.8% al finalizar la prueba, por lo que se refiere a la aromatización los valores son de 8.3 (35 minutos) y 2.7% (210 minutos). Para el caso del catalizador ZB35-Pt, la selectividad hacia la aromatización e isomerización a los 35 minutos es de 16 y 11% respectivamente, y estos valores disminuyen a 7 y 9% a los 210 minutos de evaluación (figura 29).

A pesar de que el contenido de zeolita en el catalizador ZB10-Pt es menor, su orientación sigue siendo principalmente hacia los productos desintegrados, teniendo una selectividad de 52% aproximadamente durante toda la prueba.

Sin embargo este catalizador es el que presenta un mejor equilibrio entre la función ácida y la función metálica, por lo tanto la selectividad hacia la isomerización y aromatización se vuelve más significativa ya que la selectividad hacia la isomerización en la primer toma de muestra es de 25% y este valor aumenta conforme avanza el tiempo de evaluación llegando a un valor de 38% al final de la prueba, la selectividad hacia la aromatización es de 22% a los 35 minutos de evaluación y este valor disminuye a 8% a los 210 minutos (figura 30).

Respecto al catalizador ALUM100-Pt, la distribución de los productos nos indica que su comportamiento corresponde al de un catalizador monofuncional metálico, ya que a pesar de poseer sitios ácidos del tipo Lewis, los productos desintegrados obtenidos son mínimos, presentando una alta selectividad hacia la isomerización (figura 30).

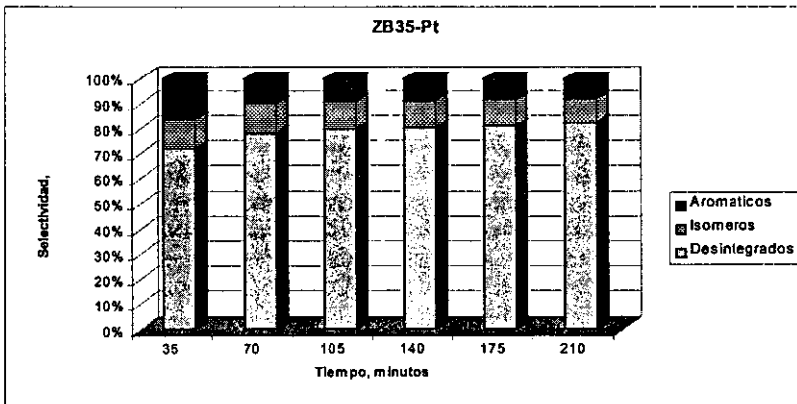
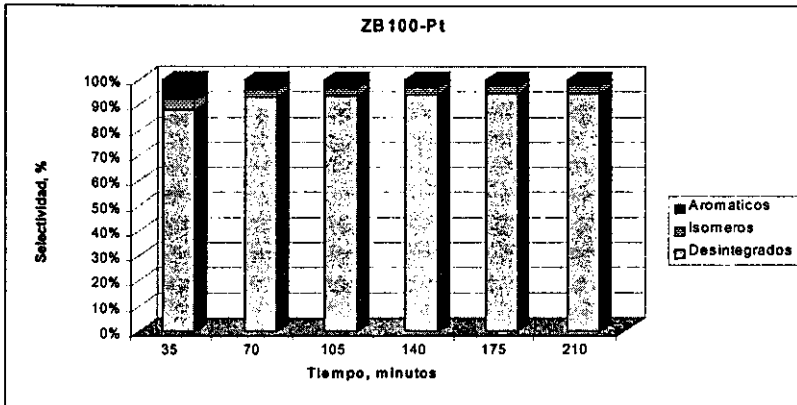


Figura 29. Selectividad hacia la Aromatización, Isomerización y Desintegración de los catalizadores ZB100-Pt y ZB35-Pt

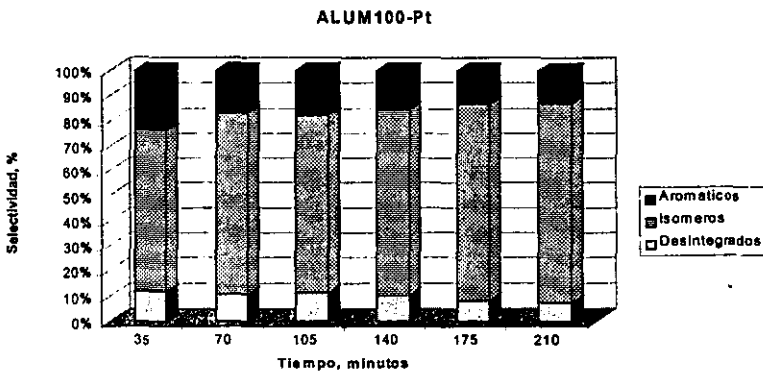
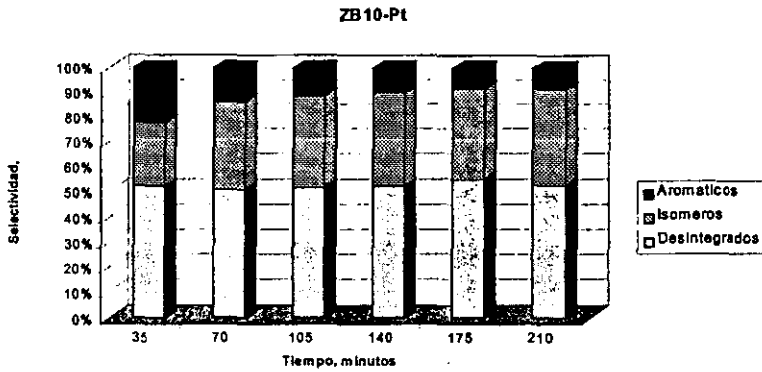


Figura 30. Selectividad hacia la Aromatización, Isomerización y Desintegración de los catalizadores ZB10-Pt y ALUM100-Pt

---

## CONCLUSIONES.

- No existe modificación en la estructura cristalina de la zeolita beta debido a su incorporación al soporte de gama alúmina ni a los tratamientos térmicos a los cuales fue sometida, por lo tanto, al integrar estos materiales se obtuvieron soportes con las siguientes propiedades, las cuales se ven favorecidas al aumentar el contenido de zeolita:
  - Mayor área superficial.
  - Mayor volumen de poro.
  - Menor tamaño de poro.
  
- Con base en los resultados obtenidos mediante la técnica de FTIR de la adsorción de piridina se puede concluir lo siguiente:
  - La Gama Alúmina no presenta sitios ácidos del tipo Bronsted.
  - La Zeolita Beta tiene sitios ácidos Bronsted y Lewis.
  - La Zeolita Beta presenta un mayor número de sitios ácidos comparada con la Gama Alúmina.
  - Los sitios ácidos Bronsted tienen mayor fuerza ácida que los Lewis.
  - Los catalizadores Zeolita Beta – Alúmina / Platino presentan mayor número de sitios ácidos que el catalizador Alúmina/ Platino y Zeolita/Platino.
  - El tipo de sal precursora en la integración de platino en los soportes provoca comportamientos diferentes en los niveles de acidez de los catalizadores.
  
- Los soportes zeolíticos favorecen la formación de partículas de platino de menor tamaño (entre 20 y 60 °Å), que el soporte constituido por Gama Alúmina, ya que en este último se encontraron partículas mayores a 160 °Å.
  
- Los catalizadores preparados con Zeolita Beta tienen mayores niveles de conversión y mejor estabilidad durante la evaluación, comparados con el catalizador preparado únicamente con Gama Alúmina.
  
- El aumento en la concentración de Zeolita Beta en los catalizadores se refleja en una mayor selectividad hacia los productos desintegrados y menor hacia la aromatización e isomerización.



- El catalizador ZB10-Pt presenta el mejor equilibrio entre las funciones ácida y metálica.
- El comportamiento del catalizador ALUM100-Pt corresponde al de un catalizador monofuncional metálico.
- La distribución de los productos de desintegración indica que existe una contribución de los mecanismos de reacción monomolecular (mecanismo clásico) y bimolecular (dimerización).
- Los sistemas estudiados muestran propiedades interesantes para su aplicación en las reacciones involucradas en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas por lo que se recomienda establecer un programa de escalamiento para su evaluación en sistemas de reacción más complejos.

---

## CAPITULO VI

### ANEXO 1 ANALISIS TERMICOS.

Un método térmico de análisis nos mide alguna propiedad de la materia que se modifica apreciablemente con el cambio de temperatura. Para definir completamente un proceso, se emplean varias técnicas de análisis térmicos, la combinación más común es la del Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial, ya que con la primer técnica se puede determinar el cambio de peso del material en función de la temperatura y en la segunda (ATD) se determinan los cambios de energía.

En el análisis termogravimétrico, se registra el cambio de peso de una muestra como función de la temperatura o el tiempo, mientras la muestra se somete a un programa de temperatura controlada. Este cambio de peso puede ser continuo o intermitente, el cual se gráfica contra la temperatura para obtener el cambio de peso en función de esta última. Los factores más importantes por los cuales se puede presentar un cambio de peso son los siguientes:

- Disminución de peso por evaporación de las moléculas de agua fisisorbidas en la superficie del material, de donde podemos determinar el grado de humedad o la cantidad de sustancias volátiles.
- Disminución de peso por la eliminación de agua de cristalización, lo cual causa la descomposición de la muestra.
- Disminución de peso por descomposición térmica de los compuestos orgánicos, que al sufrir una pirólisis, provocan procesos de deshidrogenación y descarbonización.
- Aumento de peso por reacción con el medio ambiente, ocasionadas por reacciones de oxidación<sup>28</sup>.

Se desarrollaron los análisis de microcalorimetría en un equipo DSC-PE7 modificado de acuerdo al siguiente procedimiento:

- 1) Se carga material en una celda de silicio y se instala en una celda de adsorción junto al tubo de referencia.
- 2) Se efectúa la calcinación, oxidación o reducción de la muestra con el gas adecuado para cada una de ellas: argón, aire o mezcla de 5% de H<sub>2</sub>/Aire a 350°C durante 2 horas.
- 3) Se efectúa la desgasificación de la muestra a alto vacío y alta temperatura (350°C) y enfriamiento a 40°C.
- 4) Se obtienen los registros de pérdida de peso, desprendimiento de calor e identificación de iones según la reacción efectuada.

---

**ANEXO 2.****ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.**

Esta técnica analítica es utilizada para la determinación de concentración de elementos metálicos en solución; es tan sensible, que es capaz de detectar concentraciones menores de partes por millón de un gramo de muestra.

Cuando un haz de luz de una determinada longitud de onda incide sobre un átomo en estado basal, este puede absorber dicha radiación y resultar excitado, esta acción es el resultado de la Absorción Atómica.

La aplicación de fuentes de radiación particulares y longitudes de onda cuidadosamente seleccionadas permite su uso en el análisis cuantitativo de elementos específicos que se encuentran en presencia de otros.

El mecanismo se explica de la siguiente manera:

Si un haz de luz de determinada longitud de onda e intensidad producido por una lámpara de cátodo hueco, es dirigido hacia una flama que contiene un campo de átomos de la muestra a analizar, la intensidad de la luz decrece, en relación con la cantidad de energía absorbida por los átomos presentes, si posteriormente este haz es dirigido hacia un detector, este podrá determinar la intensidad de la luz reducida, la cual permite medir la concentración del elemento<sup>3</sup>.

La determinación de los análisis elementales se realizó utilizando un equipo Perkin Elmer modelo 5000 y aplicando los métodos IMP-QA-029,032,040 y 003 desarrollados por la división de química analítica del Instituto Mexicano del Petróleo.

Los pasos en la determinación de los análisis elementales son los siguientes:

- ◆ Llevar la muestra hasta una solución acuosa mediante tratamientos ácidos y mezcla de ellos.
- ◆ Seleccionar la longitud de onda y el slit para cada elemento en particular.
- ◆ Calibrar el equipo con la ayuda de soluciones estándar de concentraciones que cubran el rango en el cual se encuentra el elemento a determinar.
- ◆ Pasar la solución problema a través de la celda de flama, donde incide el haz de luz y se mide la absorbancia, la cual se transforma en señales eléctricas y estas a su vez en unidades de concentración.

---

### ANEXO 3.

#### DIFRACCION DE RAYOS X.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es muy utilizada en la caracterización de materiales, en particular en el ámbito de la catálisis, debido a que proporciona valiosa información no solo de la estructura cristalina del material, si no que además podemos conocer otros aspectos como la identificación del compuesto químico así como la determinación del tamaño de cristal.

Los rayos X utilizados en la cristalografía son de longitud de onda larga, por lo tanto son fácilmente absorbibles. Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra el ánodo de algún metal duro. El tubo de rayos X tiene un vacío permanente, los electrones son suministrados por un filamento de cobre incandescente, que constituye el cátodo, son acelerados contra el ánodo por una diferencia de potencial de unos 20 a 100 Kv, entre el cátodo y el ánodo. La mayor parte de la energía de los electrones se transforma en calor, por lo que es fundamental que el ánodo sea hecho de un material de alta conductividad térmica y sea enfriado por una corriente de agua.

En 1914 Bragg demostró que los rayos difractados por un cristal, pueden ser tratados como reflexiones de los planos atómicos en la estructura cristalina dependiendo del ángulo de difracción de acuerdo a la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde:

- n es el orden del haz difractado.
- d es el espacio interplanar.
- $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.
- $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada.

El diagrama de difracción es característico para cada material, y una vez obtenido, se compara con el banco de datos del instrumento y de esta forma se puede identificar el material estudiado<sup>29</sup>.

La identificación de las fases cristalinas de las muestras analizadas se realizó utilizando un aparato de marca Siemens D-5000 equipado con un monocromatizador con tubo de radiación  $\text{CuK}\alpha$ , de acuerdo al siguiente procedimiento:

- 1) La muestra es molida en un mortero hasta obtener un polvo.
- 2) Una vez obtenido el polvo este es colocado en un portamuestras de vidrio, el cual a su vez es colocado dentro del equipo.
- 3) Se inicia la rutina de análisis estableciendo el ángulo en la computadora.
- 4) Una vez obtenido el difractograma se realiza la interpretación del mismo con la ayuda del banco de datos existente en la computadora.

---

## ANEXO 4.

### PROPIEDADES TEXTURALES

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para estas medidas, esta basada en el fenómeno de adsorción, y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmett y Teller, conocido como método BET. La penetración de los poros del sólido por un líquido a temperatura ambiente, es la técnica más utilizada.

Las técnicas experimentales y su interpretación están basadas en la propiedad que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido (o líquido). Esto hace que la concentración de moléculas de un gas en la cercanía de un sólido, sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interface entre el gas y el sólido. Este fenómeno espontáneo y universal ha recibido el nombre de adsorción, el cual debe distinguirse de la absorción, ya que en este último las moléculas de gas no permanecen sobre la superficie del sólido, si no que penetran en un determinado tiempo dentro del sólido.

La variada intensidad con que se adhieren a la superficie las moléculas adsorbidas, ha originado que se clasifique el fenómeno adsorptivo en adsorción física y adsorción química. En el primer caso, la fuerza de adsorción es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida; esta fuerza, debido a su debilidad, permite eliminar la capa adsorbida por simple evacuación. Sin embargo en la adsorción química las fuerzas de interacción son más intensas y localizadas, pudiéndose comparar a un enlace químico en el que solo intervienen algunas moléculas del sólido. Las moléculas adsorbidas químicamente no pueden eliminarse tan solo por evacuación, si no que el sólido tiene que ser sometido a altas temperatura y aún este procedimiento puede ser insuficiente. La teoría BET se aplica en el caso de la adsorción física.

#### Método BET.

Este modelo desarrollado en 1940, continúa siendo la herramienta más utilizada para determinar el volumen de la monocapa del adsorbato ( $V_m$ ) y por consiguiente el área superficial ( $A_s$ ) de sólido, mediante la ecuación:

$$A_s = (V_m / 22414) N_A \sigma$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $\sigma$  el área cubierta por una molécula de nitrógeno. El valor de  $\sigma$  generalmente aceptado es de  $0.162 \text{ nm}^2$ .

El valor de  $V_m$  puede ser estimado por los tres parámetros de la ecuación BET, la cual fue desarrollada asumiendo que:

1. El calor de adsorción de la primer monocapa es constante (la superficie es uniforme como concierne a la adsorción)
2. La interacción lateral de moléculas adsorbidas es despreciable.
3. Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una nueva superficie de adsorción y el proceso puede ser repetido por sí mismo.
4. El calor de adsorción de todas las monocapas excepto la primera es igual al calor de condensación.

De acuerdo con el modelo el volumen adsorbido ( $V_{ads}$ ), depende de la presión relativa ( $p/p_s$ ),  $V_m$ , un parámetro ( $c$ ) relacionado con el calor de adsorción y liquefacción (alta interacción adsorbato – adsorbente  $c =$  fuerza), un parámetro ( $n$ ) formalmente relacionado al número promedio de capas que pueden ser formadas sobre el sólido.

La ecuación tiene la forma:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_s}{1-p/p_s} \frac{1 - (n+1)(p/p_s)^n + n(p/p_s)^{n+1}}{1 + (c-1)(p/p_s) - c(p/p_s)^{n+1}}$$

Si  $n \rightarrow \infty$ , la ecuación toma la forma, conocida como la ecuación BET de dos parámetros:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_s}{(1-p/p_s)(1+(c-1)p/p_s)}$$

Prácticamente esta ecuación es aplicable para  $n > 6$  (macroporos y grandes mesoporos): en este rango las diferencias entre las dos formas de la ecuación BET no excede el error experimental. Para  $n \leq 6$  la ecuación de dos parámetros da bajos valores de área superficial (más del 20%) que la ecuación de tres parámetros.

En el rango de presiones relativas entre 0.05 – 0.35 este modelo es capaz de interpolar datos experimentales para la mayoría de los sólidos, dando valores de área superficial cercanos a la marca.

### Distribución de diámetro de poro.

El área específica de un adsorbente está formada por el área de las regiones planas que presenta el sólido catalítico, y por el área de las paredes de los poros. Cuantificar el área específica de los poros de un adsorbente, es importante en muchos casos, debido a que es ahí donde se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico; por esto es necesario saber si los poros son de un tamaño tal, que permitan a las moléculas de los reactantes viajar al interior de ellos, tal información de esta propiedad de tipo estructural, se obtiene al calcular la distribución de diámetro de poros para un adsorbente dado. Para obtener esta característica, una vez que la adsorción se terminó, se puede proceder a desadsorber el gas y con esto trazar la curva de la desorción.

Para obtener la curva de la desorción, se va evacuando paulatinamente el gas adsorbido en la muestra, o sea que el adsorbato abandona al adsorbente, vaciándose algunos poros y emigrando al exterior moléculas de las regiones planas hasta llegar a una situación de equilibrio, se hace otra evacuación y se obtiene otro punto experimental, y así se procede sucesivamente para los siguientes puntos experimentales<sup>24</sup>.

La distribución de poro se calcula mediante la ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\frac{2V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r_m}$$

Donde:  $V_L$  = Volumen molar del líquido adsorbido.

$P_0$  = Presión de saturación.

$r_m$  = Media aritmética del menisco.

## ANEXO 5

## FTIR DE LA ADSORCIÓN DE PIRIDINA.

La técnica de caracterización por espectroscopia de infrarrojo de superficies es una herramienta muy efectiva en la investigación catalítica. Esta técnica esta basada en que cuando un átomo o molécula se sitúa en un campo electromagnético hay una transferencia entre el campo y los niveles de energía cuantizada de la molécula. La medida de la energía transmitida contra la frecuencia de la radiación, produce un espectro único de la molécula excitada. Si la frecuencia de la radiación esta en rango del infrarrojo, el espectro es debido a transiciones en los niveles energéticos vibracional y rotacional; en otras palabras, cuando hacemos incidir luz infrarroja sobre una molécula, esta responde con una vibración de los enlaces, como si los enlaces fueran resortes y los átomos unas esferas sólidas.

Es muy común reportar los resultados en términos de número de onda en lugar de longitud de onda, pero cualquier modo vibracional, involucra a todos los átomos en una molécula, sin embargo, mucho del movimiento es dominado por unos pocos átomos o grupos de átomos; así cuando una combinación de átomos esté presente en un compuesto, la misma frecuencia característica aparece mas o menos independiente de la estructura del resto de la molécula. Estas frecuencias grupales a menudo átomos terminales de masas pequeñas tales como CH, NH y OH o átomos internos conectados con una fuerza de enlace distintiva.

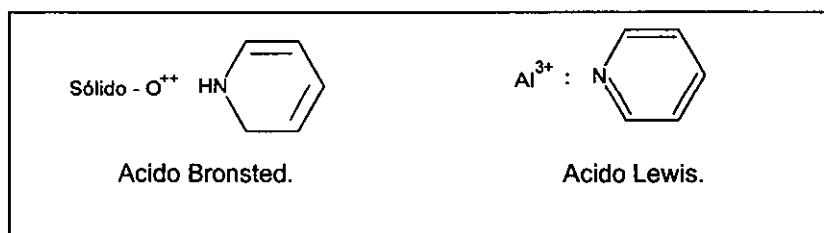
En la adsorción de moléculas es posible describir los tipos de compuestos superficiales formados después de la adsorción ya que conocemos la química de los compuestos complejos, es decir, los principios químicos que gobiernan la interacción de las moléculas con cada tipo de centro.

La espectroscopia infrarroja proporciona información sobre la composición, estructura, y naturaleza de los compuestos, enlaces formados entre moléculas adsorbidas y la superficie ya que el espectro vibracional refleja tanto las propiedades de la molécula como un todo y los rasgos característicos de enlaces químicos por separado, el método ofrece los datos más completos posibles sobre la perturbación por la molécula en contacto con la superficie.

En la actualidad, la mayoría de los estudios de infrarrojo, se realizan en espectrofotómetros con transformada de Fourier.



La espectroscopia de IR en la investigación de complejos formados por la adsorción de moléculas básicas de prueba, sobre sólidos ácidos, es una técnica bien establecida para la caracterización de sitios ácidos. La investigación de un grupo hidroxil superficial, puede ser investigada espectroscópicamente, por el cargado de la muestra con la apropiada molécula de prueba. Los grupos hidroxil inaccesibles no interactúan con la molécula de prueba informa que la migración de protones a lo largo de la superficie puede ser excluida. La adsorción de moléculas fuertemente ácidas como la piridina sobre grupos superficiales hidroxil con acidez Bronsted permiten la formación de complejos protonados. Los iones piridinio dan lugar a la formación de las bandas características en infrarrojo a aproximadamente  $1540\text{ cm}^{-1}$ , por otro lado, cuando la molécula de piridina se adsorbe sobre especies de  $\text{Al}^{3+}$  que se encuentran fuera de la red estructural, los cuales son algunas veces llamados "verdaderos" sitios ácidos Lewis, dan lugar a la formación de la banda característica a aproximadamente  $1450\text{ cm}^{-1}$ . El número de onda de la correspondiente banda de piridina adsorbida para compensar la carga de cationes se encuentra aproximadamente entre  $1430 - 1450\text{ cm}^{-1}$  y se encontró que este valor depende del radio iónico y la carga del cation<sup>30</sup>.



El procedimiento empleado es el siguiente:

- 1.- Las muestras son molidas en un mortero de ágata y pastilladas sin aglutinantes en una pastilladora de 13 mm de diámetro aplicando la presión necesaria para obtener superficies homogéneas con el espesor necesario que permita la transmisión del haz y observar la señal del interferograma en la pantalla del monitor.
- 2.- La muestra así preparada se coloca en un portamuestras de acero inoxidable y este a su vez en una celda de vidrio con ventanas de  $\text{CaF}_2$  equipadas con termopares.

3.- Se utiliza un sistema de calentamiento controlado por un programador de temperatura para los procesos térmicos aplicados a los materiales.

4.- Una vez colocada la celda en el compartimento de muestras del espectrofotómetro, esta es alineada hasta que el haz del láser de referencia pase por el centro de la muestra y la señal del interferograma sea la óptima.

5.- El número de barridos depende de la homogeneidad de la pastilla y puede ser desde un mínimo de 50 hasta un máximo de 200. Dependiendo de la naturaleza del material, se hace un pretratamiento en vacío ( $10^{-6}$  Torr) a una temperatura que permita extraer el agua de hidratación de la muestra y que no modifique la estructura de la misma. La temperatura más comúnmente utilizada es de  $400^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . El tiempo de tratamiento depende del tipo de la muestra y se toma como criterio la banda ancha intensa que aparece en la región alrededor de los  $3400\text{ cm}^{-1}$  la cual al ser removida, permite observar los  $^-\text{OH}$  estructurales de los materiales cuando los hay. Estas señales también son de gran importancia en el análisis de la estructura del material y en la generación de los sitios Bronsted-Lewis.

6.- Después del tratamiento, la adsorción de piridina se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 30 minutos para luego ser extraído el exceso con vacío durante media hora. El primer espectro es tomado después de este tiempo para luego ser tomado a los restantes a las temperaturas establecidas.

Son tomadas las absorbancias integradas de las bandas a  $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$  (Bronsted) y  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  (Lewis) para las diferentes temperaturas. En la región del espectro de  $1700$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones del anillo aromático de la piridina) aparecen otras bandas cuyo análisis permite comprender más la naturaleza de los sitios activos del material pero solo las señales mencionadas son tomadas para los cálculos.

Este análisis se lleva a cabo utilizando los equipos Nicolet modelos 170-SX y controlados ambos por una unidad de procesamiento de datos Nicolet 660, equipados con celdas de vidrio pyrex y ventanas de  $\text{CaF}_2$ , acopladas a líneas de vacío y líneas de manejo de gases.

**ANEXO 6****MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET).**

En microscopía electrónica pueden obtenerse imágenes en campo claro u oscuro. En campo claro, la imagen se forma usando directamente el haz, el cual pasa a través de la apertura del microscopio, donde algunos haces dispersados son eliminados. Los contrastes de la imagen surgen debido a la remoción de estos haces dispersados, esto se aplica a muestras cristalinas y amorfas, pero el mecanismo de los haces dispersados es diferente.

En campo oscuro, la imagen se forma a partir de un haz difractado de una muestra cristalina la cual pasa a través de una apertura que puede inclinarse con respecto al eje del microscopio.

La espectroscopía electrónica de transmisión (TEM), determina especies mayores de 0.1 nm, además provee información sobre la distribución de partícula, diámetro de partícula y superficie fraccional cubierta<sup>30</sup>.

**ANEXO 7  
BALANCES DE MASA**

**CATALIZADOR ZB100-Pt**

**Concentración de cada uno de los componentes a la salida del reactor (% mol).**

Tiempo (min)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
35	0.0023	0.2846	0.1731	0.0717	0.0065	0.0354	0.0111	0.0015	0.0249	0.3328	0.0557
70	0.0024	0.2978	0.1724	0.0848	0.0065	0.0374	0.0118	0.0017	0.0163	0.3401	0.0284
105	0.0000	0.2775	0.1539	0.0769	0.0077	0.0397	0.0109	0.0012	0.01670	0.3940	0.0211
140	0.0000	0.2555	0.1395	0.0700	0.0086	0.0410	0.0097	0.0012	0.0151	0.4416	0.0172
175	0.0011	0.2360	0.1230	0.0612	0.0100	0.0436	0.0100	0.0012	0.0150	0.4846	0.0138
210	0.0017	0.2345	0.1270	0.0649	0.0101	0.0425	0.0092	0.0012	0.0150	0.4798	0.0135

**Flujo de cada uno de los componentes a la salida del reactor (flujo molar).**

Tiempo (min)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
35	1.43E-9	1.77E-7	1.07E-7	4.46E-8	4.04E-9	2.20E-8	6.91E-9	9.3E-10	1.55E-8	2.07E-7	3.46E-8
70	1.49E-9	1.85E-7	1.07E-7	5.28E-8	4.04E-9	2.32E-8	7.35E-9	1.05E-9	1.01E-8	2.11E-7	1.76E-8
105	0	1.72E-7	9.58E-8	4.79E-8	4.78E-9	2.47E-8	6.78E-9	7.4E-10	1.04E-8	2.45E-7	1.33E-8
140	0	1.59E-7	8.68E-8	4.36E-8	5.35E-9	2.55E-8	6.04E-9	7.4E-10	9.40E-9	2.75E-7	1.10E-8
175	6.8E-10	1.47E-7	7.66E-8	3.81E-8	6.22E-9	2.71E-8	6.22E-9	7.4E-10	9.34E-9	3.01E-7	8.90E-9
210	1.05E-9	1.46E-7	7.91E-8	4.04E-8	6.29E-9	2.64E-8	5.73E-9	7.4E-10	9.34E-9	2.98E-7	8.78E-9

### CATALIZADOR ZB35-Pt.

Concentración de cada uno de los componentes a la salida del reactor (% mol).

Tiempo (min)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
35	2.02E-3	0.1449	0.0949	0.0310	4.71E-3	0.0254	7.15E-3	1.17E-3	0.0491	0.5692	0.0701
70	1.74E-3	0.1416	0.0930	0.0314	4.29E-3	0.0303	9.94E-3	1.40E-3	0.0457	0.5993	0.0410
105	0	0.1194	0.0798	0.0262	5.57E-3	0.0321	0.0113	1.20E-3	0.0373	0.6548	0.0318
140	0	0.1175	0.0744	0.0243	4.44E-3	0.0312	5.25E-3	1.46E-3	0.0358	0.6777	0.0275
175	0	0.1104	0.0723	0.0227	4.96E-3	0.0314	5.03E-3	1.27E-3	0.0316	0.6940	0.0260
210	1.70E-3	0.1071	0.0701	0.0231	4.68E-3	0.0312	4.36E-3	1.05E-3	0.0279	0.7055	0.0230

Flujo de cada uno de los componentes a la salida del reactor (flujo molar).

Tiempo (min)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
35	1.25E-9	9.02E-8	5.91E-8	1.93E-8	2.93E-9	2.58E-8	4.45E-9	7.2E-10	3.05E-8	3.54E-7	4.38E-8
70	1.08E-9	8.82E-8	5.79E-8	1.95E-8	2.67E-9	1.88E-8	6.19E-9	8.7E-10	2.84E-8	3.73E-7	2.57E-8
105	0	7.43E-8	4.97E-8	1.63E-8	3.46E-9	1.99E-8	7.03E-9	7.4E-10	2.32E-8	4.07E-7	2.01E-8
140	0	7.31E-8	4.63E-8	1.51E-8	2.76E-9	1.94E-8	3.27E-9	9.1E-10	2.23E-8	4.22E-7	1.73E-8
175	0	6.87E-8	4.50E-8	1.41E-8	3.08E-9	1.98E-8	3.13E-9	7.9E-10	1.96E-8	4.32E-7	1.63E-8
210	1.05E-9	6.67E-8	4.36E-8	1.43E-8	2.91E-9	1.94E-8	2.71E-9	6.5E-10	1.73E-8	4.39E-7	1.45E-8

### CATALIZADOR ZB10-Pt.

Concentración de cada uno de los componentes a la salida del reactor (% mol).

Tiempo (min)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
35	3.04E-3	0.0916	0.0605	0.0199	2.27E-3	0.0152	6.52E-3	1.75E-3	0.0984	0.6155	0.0848
70	2.08E-3	0.0661	0.0405	0.0138	1.98E-3	0.0154	4.33E-3	1.70E-3	0.1006	0.7137	0.0395
105	0	0.0590	0.0372	0.0124	2.70E-3	0.0156	4.088E-3	1.28E-3	0.0926	0.7453	0.0294
140	0	0.0548	0.0329	0.0108	2.23E-3	0.0166	3.23E-3	1.14E-3	0.0859	0.7678	0.0242
175	2.38E-3	0.0539	0.0350	0.0128	3.67E-3	0.0170	4.54E-3	1.20E-3	0.0861	0.7639	0.0190
210	0	0.0467	0.0283	9.89E-3	2.23E-3	0.0157	2.63E-3	1.11E-3	0.0773	0.7985	0.0174

Flujo de cada uno de los componentes a la salida del reactor (flujo molar).

Tiempo (min)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
35	1.89E-9	5.70E-8	3.76E-8	1.23E-8	1.41E-9	9.46E-9	4.06E-9	1.09E-9	6.12E-8	3.83E-7	5.28E-8
70	1.29E-9	4.11E-8	2.52E-8	8.59E-9	1.23E-9	9.59E-9	2.69E-9	1.05E-9	6.26E-8	4.44E-7	2.46E-8
105	0	3.67E-8	2.31E-8	7.72E-9	1.68E-9	9.71E-9	2.54E-9	7.9E-10	5.76E-8	4.64E-7	1.83E-8
140	0	3.41E-8	2.04E-8	6.72E-9	1.38E-9	1.03E-8	2.01E-9	7.1E-10	5.35E-8	4.78E-7	1.50E-8
175	1.48E-9	3.35E-8	2.18E-8	7.97E-9	2.28E-9	1.05E-8	2.82E-9	7.4E-10	5.36E-8	4.75E-7	1.18E-8
210	0	2.90E-8	1.76E-8	6.16E-9	1.38E-9	9.78E-9	1.63E-9	6.91E-10	4.81E-8	4.97E-7	1.08E-8

### CATALIZADOR ALUM100-Pt

Concentración de cada uno de los componentes a la salida del reactor (% mol).

Tiempo (min)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
35	0	5.18E-3	8.43E-4	4.01E-3	0	7.57E-4	5.18E-3	3.31E-3	0.1051	0.8365	0.0389
70	0	3.95E-3	0	3.58E-3	0	0	2.25E-3	1.98E-3	0.0805	0.8891	0.0185
105	0	3.56E-3	0	3.17E-3	0	7.13E-4	1.71E-3	2.35E-3	0.0741	0.8961	0.0182
140	0	1.45E-3	0	3.02E-3	0	5.28E-4	4.76E-3	8.18E-4	0.0759	0.8976	0.0159
175	0	1.12E-3	0	2.42E-3	0	0	2.35E-3	1.72E-3	0.0734	0.9063	0.0126
210	0	1.21E-3	0	2.41E-3	0	0	1.09E-3	1.64E-3	0.0701	0.9121	0.0113

Flujo de cada uno de los componentes a la salida del reactor (flujo molar).

Tiempo (min)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	i-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
35	0	3.22E-9	5.2E-10	2.49E-9	0	4.7E-10	3.22E-9	2.06E-9	6.54E-8	5.21E-7	2.42E-8
70	0	2.46E-9	0	2.23E-9	0	0	1.40E-9	1.23E-9	5.01E-8	5.53E-7	1.15E-8
105	0	2.21E-9	0	1.97E-9	0	4.4E-10	1.06E-9	1.46E-9	4.61E-8	5.58E-7	1.13E-8
140	0	9.0E-10	0	1.88E-9	0	3.2E-10	2.96E-9	5.1E-10	4.72E-8	5.59E-7	9.90E-9
175	0	6.9E-10	0	1.50E-9	0	0	1.46E-9	1.07E-9	4.57E-8	5.64E-7	7.84E-9
210	0	7.5E-10	0	1.50E-9	0	0	6.7E-10	1.02E-9	4.36E-8	5.68E-7	7.03E-9

**BIBLIOGRAFIA.**

- 1.- Antos G. "Catalytic Naphta Reforming". Marcel Dekker. USA. 1995.
- 2.- Manual de Reformación de Naftas. PEMEX.
- 3.-Ramírez S. "Estudio del sistema Pt / Zeolita + Alúmina en las reacciones de reformación de gasolinas". Tesis Doctoral. U.A.M. 2000.
- 4.- Rodríguez L. M. "Modificación a la Reformación Catalítica de Naftas para la producción de gasolinas reformuladas". Tesis Maestría. U.N.A.M. 1998.
- 5.- Rodríguez N. "Las gasolinas: características e impacto en la operación de vehículos en el medio ambiente".  
[www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprd7.html](http://www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprd7.html)
- 6.-Tame.D.M. "Evolución y desarrollo de los combustibles en Pemex Refinación: Enfoque Ecológico". Segundo foro de avances en la industria de la refinación. México. 1996.
- 7.- Pemex magna sin plomo. [www.franquiciapemex.com/productos/cuatrmag.html](http://www.franquiciapemex.com/productos/cuatrmag.html)
- 8.- Pemex premium. [www.franquiciapemex.com/productos/cuatrpm.html](http://www.franquiciapemex.com/productos/cuatrpm.html)
- 9.- Pemex. Memoria de Labores. 1997.
- 10.- Manual de operación. "Catalizadores serie IMP – RNA". Instituto Mexicano del Petróleo. 1991.
- 11.- Bautista M. "Estudio del Lantano como estabilizador de catalizadores para el proceso de reformación con regeneración continua". Tesis Maestría. I.P.N. 1998.
- 12.- Manual. "Catalizador IMP – RNA – 4 para el proceso de reformación de naftas con regeneración continua". Instituto Mexicano del Petróleo. 1992.
- 13.- Jens H. "Industrial Catalysis". WILEY-UCH. Germany. 1999.
- 14.- Fuentes S. "Catalizadores la piedra filosofal del siglo XX?". Fondo de Cultura Económica. México D.F. 1991.
- 15.- Pinna F. Catalysis Today. 41 (1998).



- 16.- Bosh P. "La zeolita una piedra que hierve". Fondo de Cultura Económica. México. 1988.
- 17.- Zhang W. Applied Catalysis A: General. 168 (1998).
- 18.- Arribas M., Márquez F., Martínez A. Journal of Catalysis. 190 (2000).
- 19.- Jacobus C. Jansen. Catalysis Today. 38 (1997).
- 20.- A. Yu. Stakheev. Applied Catalysis A: General 188 (1999).
- 21.- Hély M. "Influence des Halogenes sur la Thioresistance de Catalyseurs Platine Supportes sur Alumine pour L'Hydrogenation D'Aromatiques". Tesis Doctoral. Universite Pierre et Marie Curie. Paris. 1995.
- 22.-W. A. Dietz, J. Gas Chromatography, 71(1967) .
- 23.- Kuei-Jung C., Chien-Chung L., Chia-Hung L., Hung-Chung W., Chiao-Wei T., Shiann-Hong C. Applied Catalysis A: General 203 (2000)
- 24.- G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Catalysis Today. 41 (1998)
- 25.- Chiche H., Fajula F., Garrone E. Journal of Catalysis.146 (1994).
- 26.- Stakheev A. Y., Kustov L. M. Applied Catalysis A: General 188 (1999)
- 27.- Bourgeat-Lami E., Messiani P., Di Renzo F., Espiau P., and Fajula F. Applied Catalysis. 72 (1991)
- 28.- Norma ASTM E1131. "Estándar Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry".
- 29.- Wewitt G. P. "Física Conceptual". Ed. Trillas. México 1996.
- 30.- Bosch P. "Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores". I.M.P. México 1986.