

00521  
95

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**“HIDROCONVERSIÓN DE TOLUENO,  
NAFTALENO Y FENANTRENO SOBRE  
CATALIZADORES Mo/HZSM5-ALÚMINA  
Y Mo/HMORDENITA-ALÚMINA”**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

ADRIANA MERÉ VILLANUEVA



MÉXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

2003



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**

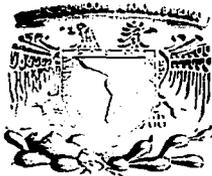


**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**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.



2

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Rogelio Cuevas García
Vocal	Prof. Horacio González Rodríguez
Secretario	Prof. Pedro Roquero Tejada
1er. Suplente	Profa. Aida Gutiérrez Alejandre
2º. Suplente	Prof. Jorge Ramírez Solís

Síto donde se desarrollo el tema

Unidad de Investigación en Catálisis  
Facultad de Química  
UNAM

Asesor

Dr. Horacio González Rodríguez

Supervisor Técnico

Dr. Jorge Ramírez Solís

Sustentante

Adriana Meré Villanueva

## DEDICATORIAS

**A la Universidad Nacional Autónoma de México, porque en ti aprendí a luchar y a sacrificar todo por uno de mis sueños.**

**A mi mamita querida, eres el más grande ejemplo que he tenido; tu manera de darte a tus hijas, tu lucha constante han sido motores en mi vida para salir adelante, porque a pesar de las malas experiencias vividas, me has enseñado a tener valor sin importar cuan difícil sean las circunstancias. Te quiero mucho.**

**A mi Abuelita, tu ejemplo de vida me motiva a hacer cualquier cosa. Te adoro.**

**A Gaby, por escucharme y buscar las respuestas a mis dudas y temores conmigo, por apoyarme y estimularme, por estar siempre conmigo cuando lo he necesitado y por ser la mejor hermana del mundo. No sé lo que haría sin ti. ¡Gracias!**

**A Andrés, Víctor y José, por ser un ejemplo para mí de tenacidad y compromiso así como brindarme todo su amor y cariño. Los quiero mucho.**

**A mi tío Chuchito por ser un gran apoyo y un padre para mí. A mi preciosa tía, alegría por vivir, mezcla de ternura y sarcasmo. Tenemos mucho por caminar.**

**A mis dos grandes amores (Sebastián y Patricio) por enseñarme lo mágica que puede ser la vida.**

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A mi familia**

**Porque gracias a su cariño, guía y apoyo he llegado a realizar uno de los anhelos más grandes de mi vida, fruto de inmenso apoyo, amor y confianza que en mí se depositó.**

### **A ti Señor**

**Porque estoy viva y porque a pesar de todo y de todos, día a día amanece junto a mí.**

### **A todos mis amigos y amigas**

**Porque de alguna u otra forma todos ustedes son parte de lo que he vivido y de lo que soy. ¡Gracias!**

### **Al Dr. Horacio Gonzáles Rodríguez y al Dr. Jorge Ramírez Solís.**

**Por su dedicación, por su disposición a compartir conmigo todos sus conocimientos, gracias por su infinita paciencia, por su empeño en la revisión de este trabajo y por todas sus enseñanzas, pero sobre todo gracias por su amistad.**

### **A todos los integrantes de la unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)**

**Profesores, compañeros tesistas y trabajadores por haber hecho más agradable mi estancia en el laboratorio y por brindarme el apoyo durante la realización de este trabajo.**

5

**A DGAPA-UNAM por el apoyo financiero otorgado al proyecto IN 103599 "Desarrollo de alternativas catalíticas para la transformación del crudo pesado tipo Maya a crudo ligero" y al IMP por el apoyo al proyecto FIES 98-116-11 "Investigación fundamental para el hidrot ratamiento de destilados intermedios"**

**Al H. Jurado, M. en C. Rogelio Cuevas y el profesor Pedro Roquero Tejeda**

**Por su cooperación y sugerencias en la revisión de la tesis**

**A la Q.I. María Salcedo Luna**

**Por la realización de las pruebas de difracción de rayos X.**

**A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre**

**Por la realización de las pruebas de IR.**

**Al IQ. Iván Puente**

**Por la realización de las pruebas de microscopía electrónica de alta resolución.**

**A la I.Q. Perla Castillo y al Dr. Luis Cedeño**

**Por sus consejos y por su paciencia.**

## INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>6</b>
<b>3. ANTECEDENTES</b> .....	<b>7</b>
3.1 PROCESOS DE REFINACIÓN.....	7
3.2 PROBLEMÁTICA.....	10
3.3 PROPUESTA DE SOLUCIÓN AL PROBLEMA.....	11
3.4 CATALIZADORES PROPUESTOS PARA EL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN.....	12
3.5 EFECTOS DE SELECTIVIDAD DE FORMA.....	18
3.5.1 SELECTIVIDAD DE FORMA POR EXCLUSIÓN DE TAMAÑO.....	18
3.5.2 SELECTIVIDAD DE FORMA POR DIFUSIÓN CONFIGURACIONAL.....	19
3.5.3 SELECTIVIDAD DE FORMA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN.....	20
3.6 REACCIONES DE HIDROCONVERSIÓN IMPORTANTES.....	21
3.6.1 REACCIONES DE NAFTENOS.....	21
3.6.2 REACCIONES DE COMPUESTOS AROMÁTICOS.....	22
3.7 EFECTOS DE SELECTIVIDAD DE FORMA.....	28
3.8 MOLÉCULAS MODELO UTILIZADAS EN EL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN SELECTIVA.....	29
<b>4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>31</b>
4.1 MÉTODO EXPERIMENTAL.....	31
4.1.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.....	31
4.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	32
4.1.3 EXPERIMENTOS CATALÍTICOS.....	36
4.1.4 ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.....	39
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>41</b>
5.1 HIDROCONVERSIÓN DE CICLOHEXANO.....	47
5.1.1 RUTAS DE REACCIÓN PRINCIPALES PARA EL CICLOHEXANO.....	48
5.2 HIDROCONVERSIÓN DE TOLUENO.....	50
5.2.1 HIDROCARBUROS MONOCÍCLICOS.....	53
5.2.2 HIDROCARBUROS BICÍCLICOS.....	55
5.2.3 ESQUEMA DE REACCIÓN PROPUESTO PARA LA HIDROCONVERSIÓN DEL TOLUENO.....	56
5.3 HIDROCONVERSIÓN DE NAFTALENO.....	58
5.3.1 PRODUCTOS HIDROGENADOS.....	60
5.3.2 HIDROCARBUROS MONOCÍCLICOS.....	61
5.3.3 HIDROCARBUROS BÍCLICOS.....	63
5.3.4 ESQUEMA DE REACCIÓN PROPUESTO PARA LA HIDROCONVERSIÓN DEL NAFTALENO.....	64

5.4	HIDROCONVERSIÓN DE FENANTRENO .....	66
5.4.1	PRODUCTOS HIDROGENADOS .....	68
5.4.2	HIDROCARBUROS BICÍCLICOS .....	69
5.4.3	HIDROCARBUROS MONOCÍCLICOS .....	71
5.4.4	RUTAS DE REACCIÓN PRINCIPALES PARA LA HIDROCONVERSIÓN DEL FENANTRENO. ....	72
6.	CONCLUSIONES .....	74
7.	BIBLIOGRAFÍA .....	76

## 1. INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de la industria automotriz y la introducción de los motores de combustión interna, en el denominado siglo del petróleo, se ha incrementado la demanda de gasolina, lo que ha provocado que la industria de refinación desarrolle nuevas tecnologías que le permitan obtener un mayor volumen de combustible de alta calidad.

Para poder aprovechar al máximo el petróleo extraído, es necesario transformar distintas fracciones intermedias y pesadas en productos con un mayor valor agregado, como lo es la gasolina y el diesel.

Un ejemplo lo tenemos en la fracción denominada aceite cíclico ligero (ACL), proveniente de la unidad de desintegración catalítica (FCC), del cual sólo se aprovecha una fracción en la formulación de diesel y gasolina comercial. Una de las características más importantes del ACL es su alto contenido de compuestos mono- y poli-aromáticos lo que limita su incorporación directa a la mezcla de gasolina ("pool de gasolina"). Para obtener hidrocarburos que se encuentren en el intervalo de ebullición del diesel y de la gasolina a partir del ACL, es necesario aplicar un proceso de hidroconversión. En este proceso se desea obtener hidrocarburos con menor peso molecular y de alto valor, los cuales podrán aprovecharse para ser incorporados a la corriente de diesel o al "pool" de gasolina.

El proceso de hidroconversión del ACL involucra un grupo de reacciones químicas complejas, entre las cuales se encuentran, la hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, apertura del anillo y desintegración [1].

Las reacciones previamente mencionadas se llevan a cabo sobre un catalizador bifuncional, que posee un componente metálico, el cual proporciona la función de hidrogenación/deshidrogenación y un componente ácido, que permite efectuar la desintegración y arreglo de las moléculas de hidrocarburos. Además, el catalizador debe ser resistente a compuestos de azufre y nitrógeno.

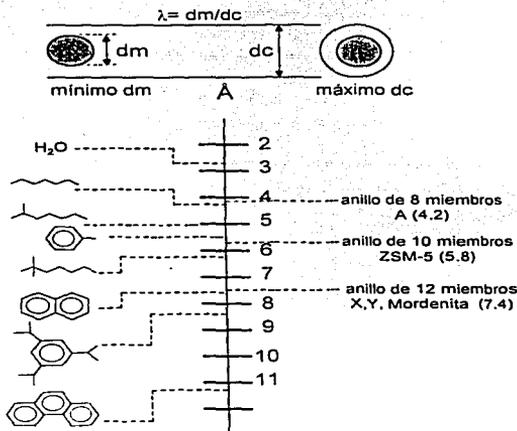
Ya que el ACL es una mezcla compleja que contiene moléculas con diferente tamaño y reactividad intrínseca, en este proyecto se propone estudiar la reactividad de tres moléculas modelo con diferente diámetro crítico sobre los catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina.

- Ø Molécula de diámetro crítico pequeño: TOLUENO (0.57 nm)
- Ø Molécula de diámetro crítico mediano: NAFTALENO (0.75 nm)
- Ø Molécula de diámetro crítico grande: FENANTRENO (1.1 nm)

Debido a la diferencia de estructura química y tamaño de estas moléculas, se propone estudiar su reactividad en dos zeolitas de distinto tamaño de poro: HZSM5 y HMordenita, ya que probablemente las rutas de reacción se vean modificadas por los efectos de selectividad de forma de estas zeolitas.

La zeolita ZSM5 posee un tamaño de poro mediano (0.54 X 0.56 nm) y fue seleccionada debido a su alta resistencia al envenenamiento por formación de carbón. Además se sabe de antemano que debido a su diámetro molecular, el tolueno es capaz de penetrar hasta el interior de esa zeolita, donde se encuentran los sitios ácidos internos. Mientras que el naftaleno y el fenantreno de diámetro crítico mayor (Figura 1-1) presentan problemas de transporte a través del sistema de poros de la zeolita, reaccionando probablemente en su superficie externa o en las bocas de sus cavidades.

Por otro lado la zeolita HMordenita fue elegida ya que presenta un diámetro de poro mayor (0.67 X 0.79 nm) comparado con la HZSM5, lo cual probablemente permita a moléculas tales como tolueno y naftaleno difundirse a través de los canales de la zeolita.



**Figura 1-1 Diámetros mínimos ( $dm$ ) de algunos hidrocarburos y diámetros máximos ( $dc$ ) de canales de cuatro zeolitas (A, X, Y y ZSM5), El cociente de los dos tamaños es definido como  $\lambda$  [2].**

En resumen, en esta tesis se estudió la factibilidad de producir hidrocarburos aprovechables en el corte de gasolina a partir de la hidroconversión de moléculas modelos representativas del corte de ACL (tolueno, naftaleno y fenantreno) sobre catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina. Se analizaron las rutas de reacción más importantes para cada una de las moléculas modelo y se estudió el efecto del tipo de zeolita (HZSM5 y HMordenita) sobre las rutas de reacción del proceso.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **2. OBJETIVO**

**Analizar las rutas de reacción más importantes para la hidroconversión de moléculas modelo representativas del corte de ACL (Tolueno, Naftaleno y Fenantreno) sobre catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/ HMordenita-alúmina y estudiar la factibilidad de producir hidrocarburos aprovechables en el corte de gasolina.**

### 3. ANTECEDENTES

El crudo que es la materia prima para obtener diversos combustibles, está constituido por una mezcla de hidrocarburos que varían de tamaño, desde metano, con un solo átomo de carbono hasta compuestos que contienen 200 o más; además contiene pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno, azufre, vanadio, níquel, cromo, etc. Los hidrocarburos presentes en el crudo se clasifican en tres tipos generales: parafinas, compuestos aromáticos y cicloparafinas. Sin embargo, la mayor proporción de crudo consiste de compuestos aromáticos y cicloparafinas [3].

La creciente demanda de gasolina, ha motivado que la industria de refinación se dedique a la tarea de modificar los procesos ya existentes o desarrollar nuevos procesos para obtener un mayor volumen de combustible de alta calidad.

#### 3.1 PROCESOS DE REFINACIÓN.

La Figura 3-1, provee un esquema simplificado de una refinería de petróleo típica donde se destacan los procesos involucrados en la producción de combustible.

Para la obtención de combustibles de alto valor, el crudo se calienta en un horno y se fracciona sometiéndolo a una primera destilación, la cual se lleva a cabo a presión atmosférica, donde éste se separa en butanos, gas húmedo, naftas ligeras desestabilizadas, naftas pesadas, queroseno, gasóleo atmosférico y residuos. Posteriormente los residuos de esta operación se llevan a una segunda destilación al vacío. De esta segunda destilación se obtiene una corriente de gasóleo de vacío y fracciones pesadas con un punto de ebullición mayor a 345-370°C, también llamados residuos [1].

Los residuos provenientes de la destilación al vacío son desintegrados térmicamente en una coquizadora, para producir gas húmedo, gasolina, gasóleos y coque.

Los gasóleos que se obtienen de las dos destilaciones y de la unidad coquizadora, son utilizados como alimentación a la unidad de desintegración catalítica (FCC) o a la unidad de hidro-desintegración. Los productos provenientes de la unidad de hidro-desintegración son en su mayoría saturados, y los productos de desintegración insaturados son saturados y mejorados en calidad por hidrotratamiento o reformado catalítico, ya que la mayoría de las corrientes provenientes de las unidades de destilación del crudo contienen compuestos de azufre, nitrógeno y metales [3].

Las corrientes de naftas ligeras provenientes de la torre de crudo, unidades de desintegración y coquizadora son enviadas a la unidad de isomerización, para convertir las parafinas de bajo octano  $C_5$ - $C_6$  en sus isómeros, que poseen un número de octano mayor (principalmente *i*- $C_5$  y el 2,2 o 2,3-dimetilbutano).

Las corrientes de nafta pesada de la torre de crudo, de las unidades de desintegración y coquizadora son alimentadas a la unidad de reformación catalítica para mejorar su octanaje. La reacción principal de la reformadora catalítica es la deshidrogenación de naftenos para producir aromáticos y la ciclización de parafinas para producir naftenos [3].

Las corrientes de gas húmedo de la unidad de crudo, y de las unidades de desintegración y coquizadora son separadas en la sección de recuperación de vapor (planta de gas) en gas combustible, gas licuado, hidrocarburos insaturados (propilenos, butilenos y pentenos), butano e isobutano. El gas combustible se quema como combustible en los hornos de la refinería y el butano se mezcla con la gasolina o el gas licuado. Los hidrocarburos insaturados y el isobutano se envían a la unidad de alquilación.

La unidad de alquilación utiliza ácido sulfúrico o ácido hidrofúorhídrico como catalizador para la reacción de las olefinas con isobutano para formar isoparafinas en el intervalo de ebullición de la gasolina. El producto de este proceso se llama alquilado y es un producto que tiene un alto número de octano [3].

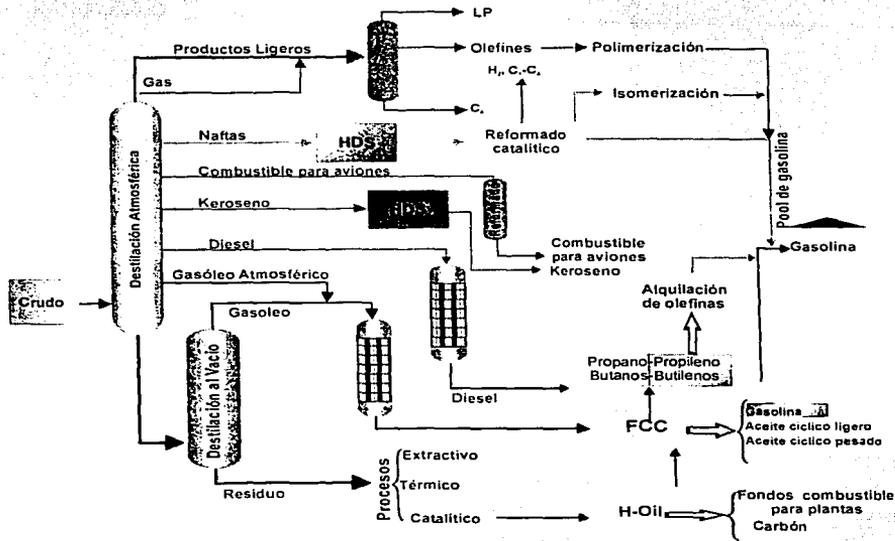


Figura 3-1 Procesos de conversión de una refinera.

Uno de los procesos más importantes que interviene en la refinación del petróleo, es el proceso de desintegración catalítica (FCC), ya que es uno de los procesos con mayor impacto dentro de la industria del procesamiento del petróleo, al transformar moléculas pesadas presentes en la corriente de alimentación, en moléculas de menor peso molecular [4,5,6] y mayor valor agregado.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Las cantidades producidas generalmente en una de estas plantas (Figura 3-2), es de un 3% en peso de gas combustible (productos de desintegración más ligeros que los propanos), 7% en peso de C<sub>3</sub>'s, 10% en peso de C<sub>4</sub>'s, un 52% en peso de nafta, 16% en peso aceite cíclico ligero (ACL) y un 5% en peso de aceite cíclico pesado (ACP) [5,6]. Hasta hace poco tiempo estos últimos productos (ACL y ACP) tenían un mercado pequeño. Sin embargo, recientemente se plantea su utilización para mejorar el rendimiento de la gasolina.

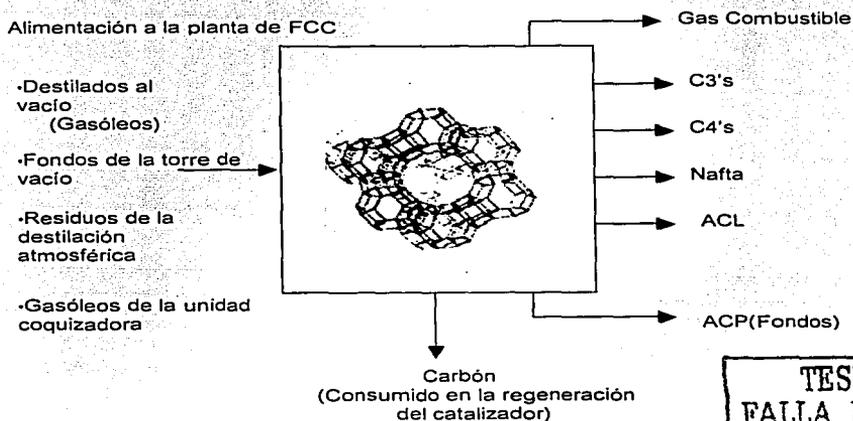


Figura 3-2 Representación esquemática del proceso de desintegración catalítica (FCC).

### 3.2 PROBLEMÁTICA

Hoy en día uno de los mayores impedimentos para la incorporación directa del ACL al pool de gasolina, es su alto contenido de compuestos poli- y mono-aromáticos. Por lo que

se requiere transformar el aceite cíclico ligero proveniente de la unidad de desintegración (FCC) en una gran variedad de productos con un mayor valor agregado como lo es la gasolina.

### **3.3 PROPUESTA DE SOLUCIÓN AL PROBLEMA.**

Tradicionalmente el ACL se convierte catalíticamente en presencia de hidrógeno para obtener hidrocarburos de alta calidad con muy bajos niveles de azufre [8].

La opción más sencilla para maximizar la producción de gasolina, es reciclar el aceite cíclico ligero a la unidad FCC para producir una desintegración adicional. Sin embargo existen dos requisitos adicionales [8]:

- 1) El ACL necesita ser hidrotratado antes de ser reciclado a la unidad de desintegración catalítica. Esto provoca la saturación de los poli-aromáticos y hace al ACL más fácil de desintegrar en la unidad de desintegración catalítica [8].
- 2) Controlar la cantidad de compuestos mono-aromáticos, los cuales son más difíciles de saturar en el hidrotratamiento y por lo tanto permanecen sin desintegración en la unidad FCC [8].

En este estudio se propone como alternativa, aplicar un proceso de hidroconversión para transformar el aceite cíclico ligero en hidrocarburos de mayor valor agregado, que se encuentren en el intervalo de ebullición de la gasolina. El intervalo de ebullición de la gasolina comercial generalmente se encuentra entre 28-200°C por lo que los componentes de la gasolina presentes en mayor cantidad son: parafinas, cicloparafinas, olefinas y aromáticos de los grupos de C<sub>5</sub> a C<sub>11</sub> [1].

Por lo tanto para obtener este tipo de hidrocarburos se requiere la hidrogenación de los poli-aromáticos en compuestos saturados para después llevar a cabo la apertura y desintegración del anillo. El proceso de hidroconversión es un proceso en el cual fracciones pesadas obtenidas de la destilación del petróleo son convertidas a combustibles líquidos más valiosos como la gasolina. Esta conversión se lleva a cabo mediante la desintegración de las moléculas pesadas en presencia de hidrógeno [1].

La hidroconversión de compuestos aromáticos poli-cíclicos procede por medio de la formación de anillos saturados terminales de los compuestos aromáticos originales. Estos compuestos presentan isomerización del anillo saturado a un anillo de 5 miembros [1] que después experimenta desintegración, produciendo compuestos aromáticos alquilados, los cuales contienen menor número de anillos aromáticos que los aromáticos originales.

Por consiguiente la hidrogenación de los anillos aromáticos, la isomerización y la desintegración de los anillos saturados son pasos claves en el proceso de hidroconversión. Este tipo de reacciones se llevan a cabo sobre catalizadores bifuncionales, con un componente ácido (zeolita) que permita llevar a cabo las reacciones de desintegración e isomerización de las moléculas de hidrocarburos y un componente metálico el cual proporciona la función hidrogenante y deshidrogenante [9]. Adicionalmente se requiere de una matriz para poder generar un catalizador con una buena resistencia mecánica, que al mismo tiempo presente la función de medio de dilución de la zeolita.

### **3.4 CATALIZADORES PROPUESTOS PARA EL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN.**

Como se mencionó anteriormente, los componentes que constituyen al catalizador bifuncional son: componente ácido, componente metálico y matriz.

Las zeolitas muestran propiedades interesantes tales como la selectividad de forma. Estos materiales son aluminosilicatos cristalinos con un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas [10]. Las unidades de construcción de las zeolitas son los tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  y  $[\text{AlO}_4]^{-5}$ . Los tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional, sin embargo la sustitución de Si (IV) por Al (III) crea en la estructura de la zeolita un exceso de carga negativa, que requiere de la presencia de un ión positivo adicional ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.) para lograr la neutralidad eléctrica de la red cristalina. Cuando este es un protón ( $\text{H}^+$ ), la acidez de Brønsted del aluminosilicato puede llegar a ser de fuerza ácida similar a la del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1]. Un calentamiento posterior elimina agua de su estructura, quedando un ión de Al tricoordinado que tiene propiedades de aceptor de electrones; éste se identifica como sitio ácido de Lewis [10].

Ejemplos típicos de zeolitas son la faujasita Y, la mordenita y la erionita. Aunque se han desarrollado nuevas zeolitas sintéticas para la catálisis, las cuales son ricas en sílice, como la zeolita ZSM5 [11].

El área superficial alta y la porosidad que presentan algunas zeolitas, facilitan el acceso de moléculas reactivas a los sitios ácidos. Sin embargo en zeolitas de poros pequeños y medianos, la difusión de las moléculas de hidrocarburos grandes y ramificados se ve limitada por el tamaño de poro. En este caso, la boca de los poros y la superficie externa son los únicos sitios accesibles. Existen diversos estudios experimentales, los cuales proponen que las reacciones como la hidrodeseintegración y la hidroisomerización de alcanos largos ocurren predominantemente en la boca de los poros [12].

En esta tesis se decidió estudiar el comportamiento de dos zeolitas de distinto tamaño de poro para el proceso de hidroconversión. Se eligió una zeolita de tamaño de poro grande como la Hordenita y también se seleccionó una zeolita de poros medianos como la HZSM5. Estas zeolitas presentan efectos de selectividad de forma que pueden modificar el esquema de hidroconversión y por lo tanto la selectividad en el proceso [13].

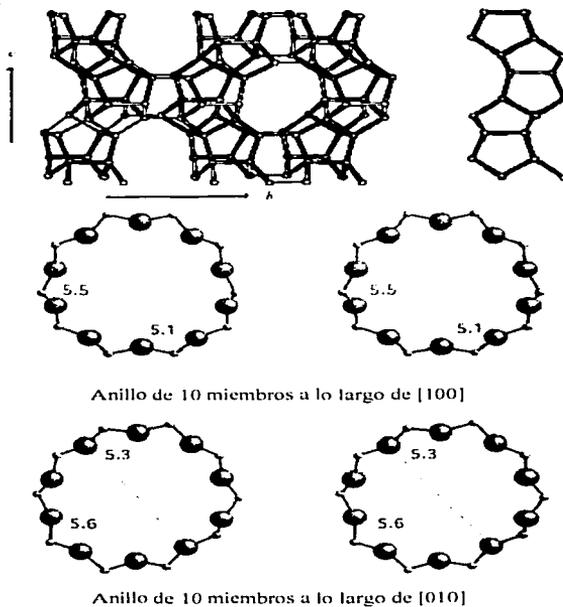
### *ZEOLITA ZSM5*

La zeolita ZSM5 es una zeolita de tamaño de poro mediano, miembro de la familia "pentasil" [10]. Su estructura se caracteriza por poseer dos tipos de canales estructurales formados por anillos de 10 miembros de oxígeno, estos dos canales interconectados son ligeramente diferentes en su tamaño de poro, un sistema de canal es casi circular tipo zigzag (0.54X 0.56 nm) y el otro tipo de canal es recto, de sección transversal elíptica (0.51 X 0.56 nm), formando una red tridimensional de poros. Las intersecciones de los canales tienen un diámetro de aproximadamente 0.9 nm [13] y es probablemente el lugar donde se encuentran los sitios ácidos fuertes y la actividad catalítica (Figura 3-3) [14].

En la forma hidrogenada la zeolita ZSM5 presenta acidez del tipo Bronsted y Lewis, con grupos OH localizados en sus canales estructurales. La presencia de los sitios ácidos explica la actividad de la zeolita para desintegrar las moléculas de hidrocarburos [13].

La zeolita HZSM5 es muy estable como catalizador ácido. A diferencia de otras zeolitas esta tiene poros de dimensión uniforme y posee cavidades con abertura de poro pequeña. La ausencia de cuellos de botella en su sistema de poros es un factor importante que favorece la baja formación de carbón [13]. Otros factores que contribuyen a su baja tendencia a la formación de carbón incluyen sus altas relaciones de Si/Al y la geometría impuesta por el tamaño de poro de los anillos de 10 miembros de oxígeno, la cual restringe la formación de hidrocarburos polinucleares, responsables de la formación de

carbón en los catalizadores [15]. Esta característica es probablemente una de las razones más importantes para la aplicación industrial de esta zeolita [13].



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 3-3 Sistema de canales interconectados en la zeolita ZSM5 [24].**

La zeolita HZSM5 muestra propiedades únicas de selectividad de forma debido a la presencia de poros de tamaño mediano. Estas propiedades juegan un papel importante ya que la geometría de poro de esta zeolita y las resistencias difusionales son comúnmente los factores que controlan y determinan la actividad catalítica y la selectividad del proceso. La selectividad de forma controla el tamaño y la forma de las

moléculas que se difunden hacia adentro y hacia fuera de la red de poros de la zeolita [13].

Para la zeolita HZSM5, los sitios superficiales externos pueden ser una fracción importante del área superficial total. Si los sitios superficiales externos son catalíticamente similares a los sitios intra-cristalinos entonces la selectividad de forma puede modificarse por estos sitios superficiales [13].

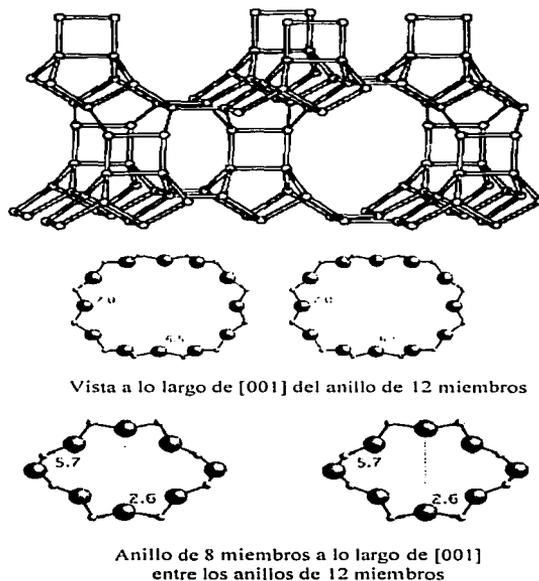
### *ZEOLITA MORDENITA*

La Mordenita es una zeolita de tamaño de poro grande con dos tipos de cavidades, un canal principal formado por anillos de 12 miembros (0.67 X 0.79 nm) y otro canal perpendicular al plano circunscrito por anillos de 8 miembros, el cual presenta un diámetro más pequeño (0.26 X 0.57 nm) [12,16] y no está disponible para la adsorción de moléculas grandes (Figura 3-4).

En la mordenita, cualquier reacción química que involucre moléculas grandes puede ocurrir únicamente en el canal principal y solamente moléculas pequeñas pueden interactuar con los sitios ácidos de Brønsted localizados en el interior de ésta. El tamaño y la forma del poro principal es por lo tanto crucial para la difusión de la molécula en el interior de la zeolita [12].

La zeolita mordenita, muestra formación rápida de carbón y efectos de transporte de masa, debido a su alta densidad de sitios ácidos y estructura de poros [13]. La cantidad de sitios ácidos en las zeolitas que utilizaremos muestra la siguiente secuencia:

HZSM5<HMordenita



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 3-4 Estructura de los canales de la zeolita HMordenita [24].**

En este estudio se espera que utilizando dos zeolitas de distinto tamaño de poro, la distribución de productos en el proceso de hidroconversión se vea afectada, obteniendo con la HMordenita productos que con la zeolita HZSM5 sólo se observan en pequeñas cantidades, como es el caso de productos voluminosos. Por ejemplo, la formación de compuestos multiramificados, lo cual determina el grado de isomerización en zeolitas de poro grande, es inhibida por la restricción de espacio en los poros de la zeolita de tamaño de poro mediano [13].

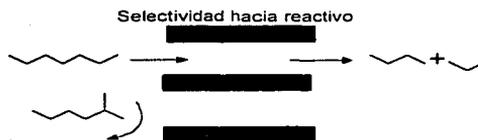
Los catalizadores empleados en este estudio se formularon con Molibdeno sobre zeolita HZSM5/alúmina y HMordenita/alúmina. Estos catalizadores fueron pre-sulfurados, presentando los sulfuros de Molibdeno la función hidrogenante/deshidrogenante y las zeolitas HZSM5/alúmina y HMordenita/alúmina el componente ácido. Además se adicionó alúmina para actuar como sustancia aglomerante y medio de dilución de la zeolita [13].

### 3.5 EFECTOS DE SELECTIVIDAD DE FORMA

Existen tres tipos de catálisis con selectividad de forma [13].

#### 3.5.1 SELECTIVIDAD DE FORMA POR EXCLUSIÓN DE TAMAÑO

*Selectividad hacia reactivos:* ocurre cuando la alimentación contiene moléculas de diferente tamaño, algunas de las cuales son demasiado grandes para penetrar a través del sistema de canales de la zeolita, resultando difícil alcanzar los sitios catalíticos internos (Figura 3-5) [2,10,13].



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3-5 Selectividad de forma hacia reactivo

*Selectividad hacia productos:* la cual ocurre cuando únicamente aquellos productos con el tamaño y forma apropiados pueden difundirse a través de los canales [2,10,13].



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**Figura 3-6 Selectividad de forma hacia producto**

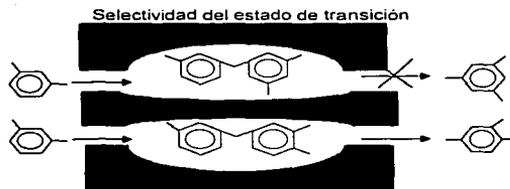
Con zeolitas de poro mediano, el acceso se encuentra restringido a moléculas alifáticas multiramificadas, polialquilados y aromáticos policíclicos. Sin embargo, para muchas moléculas, esto es función de la temperatura. Por ejemplo el 1,3,5- trimetilbenceno no se difunde hacia el interior de los poros de la zeolita ZSM5 [17], por lo tanto se cree que la conversión a temperaturas bajas se lleva acabo en sitios externos [10]. En contraste, con zeolitas de poro grande, los isómeros poli-ramificados son capaces de penetrar en sus cavidades y alcanzar los sitios internos [13].

### 3.5.2 SELECTIVIDAD DE FORMA POR DIFUSIÓN CONFIGURACIONAL:

Cuando el tamaño de la cavidad de la zeolita es similar al diámetro molecular, la molécula queda atrapada en la cavidad y esto disminuye su difusividad. Un ejemplo del efecto de la difusión configuracional sobre la selectividad hacia aromáticos, se encuentra en el proceso de alquilación de aromáticos y reacciones de dismutación del tolueno [13]. Al aumentar el tamaño de cristal de la zeolita ZSM5, se acentúan las resistencias difusionales, debido a la difusión lenta de los isómeros más voluminosos (orto y meta), reduciendo la producción de estos isómeros, e incrementando la producción del isómero para- [13].

### 3.5.3 SELECTIVIDAD DE FORMA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN.

Cuando reactivos y productos son suficientemente pequeños para difundirse a través de los canales, pero los intermediarios de la reacción son más grandes que los reactivos o los productos, se presenta un impedimento estérico dentro del poro de la zeolita, ya que el intermediario requiere más espacio del que está disponible en las cavidades [2,10,17].



**Figura 3-7 Selectividad de forma del estado de transición**

Esta es una de las propiedades más importantes de la zeolita ZSM5, siendo utilizada en un número importante de procesos petroquímicos.

La selectividad del estado de transición es independiente del tamaño de cristal, pero depende del diámetro de poro y de la estructura de la zeolita [13].

Dichos efectos juegan un papel importante en la desintegración selectiva de moléculas con zeolitas de poro mediano. Por ejemplo, cuando una parafina lineal y una isoparafina son adsorbidas por la zeolita ZSM5, la molécula ramificada se desintegra a una velocidad significativamente menor comparada con la molécula de cadena lineal. La isoparafina, siendo más voluminosa, requiere de más espacio que la parafina lineal para formar el intermediario de la reacción [13].

### 3.6 REACCIONES DE HIDROCONVERSIÓN IMPORTANTES.

Generalmente las zeolitas en su forma protónica catalizan las reacciones de los hidrocarburos a través de intermediarios denominados iones carbenio [13]. Estos iones son el producto de una desintegración heterocíclica de enlaces C-C, los cuales se representan como:  $C:C \rightarrow C + :C$  [7].

Estos iones también se forman por la adición de un protón,  $+H^+$ , a una olefina.



En esta sección examinaremos algunas de las reacciones de mayor importancia en este estudio.

#### 3.6.1 REACCIONES DE NAFTENOS.

Las reacciones más importantes de los naftenos con anillo de 5 ó 6 miembros sobre catalizadores bifuncionales son la isomerización, hidrodeseintegración y deshidrogenación de naftenos para producir aromáticos. Los naftenos son menos activos que las parafinas y olefinas. Sin embargo, una vez que el anillo se abre, las olefinas resultantes llevan a cabo diversas reacciones que producen un amplio espectro de productos parafínicos y aromáticos. Por ejemplo, entre las reacciones más importantes que presenta el ciclohexano, están la isomerización, produciendo metil-ciclopentano y la desintegración, formando las olefinas  $C_2-C_{10}$ . Debido a su tamaño molecular, los naftenos bicíclicos, como la decalina son menos reactivos sobre la zeolita ZSM5 [13].

### **3.6.2 REACCIONES DE COMPUESTOS AROMÁTICOS**

Los compuestos aromáticos, incluyendo a los alquilbencenos y poli-aromáticos, llevan a cabo una variedad de reacciones sobre catalizadores ácidos, incluyendo la hidrogenación, isomerización, alquilación/dealquilación, transalquilación/dismutación, y reacciones "paring". Además se espera que la estructura de poro de las zeolitas tendrá una influencia importante sobre su estabilidad y distribución de productos [13].

#### **3.6.2.1 REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS**

Lozovoy y cols. [19] realizaron estudios de velocidades relativas de hidrogenación del tolueno, naftaleno y compuestos con tres anillos aromáticos sobre catalizadores níquel-alúmina (Tabla 3-1). Los sistemas de anillos condensados los clasificó en dos grupos, con respecto a las velocidades de reacción [19]. El grupo uno incluye la hidrogenación de naftaleno a tetralina y de antraceno a octahidroantraceno, cuyas velocidades son mayores que la hidrogenación del benceno. El otro grupo incluye la hidrogenación de tetralina a decalina y octahidroantraceno a perhidroantraceno, los cuales requieren condiciones extremas, y las velocidades de reacción son comparables con las de bencenos sustituidos [19].

Cuando dos o más anillos aromáticos se encuentran unidos, la estructura resultante se hidrogena para formar una variedad de intermediarios provenientes de la saturación completa de los anillos.

**Tabla 3-1 Velocidad de hidrogenación de benceno, tolueno, naftaleno y compuestos con tres anillos aromáticos sobre catalizadores níquel-alúmina.**

Compuesto	Velocidades relativas de reacción
Benceno→Ciclohexano	100
Tolueno→Metilciclohexano	50
Naftaleno→Tetralina	314
Tetralina→Decalina	24
Fenantreno→9,10-Dihidrofenantreno	326
9,10-Dihidrofenantreno→Tetrahidrofenantreno	308
Tetrahidrofenantreno→Octahidrofenantreno	147
Octahidrofenantreno→Perhidrofenantreno	4

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La hidrogenación del naftaleno procede a través de dos etapas [19]:



Para la tetralina sólo es posible un isómero, en cambio con la decalina existen las formas cis y trans. Waterman y colaboradores [19] establecieron que cuando el naftaleno se hidrogena sobre soportes de níquel a una presión de 100 kg/cm<sup>2</sup> y temperaturas

superiores a 200°C, se produce la tetralina, sin embargo, con este catalizador no es posible una hidrogenación adicional. Pero utilizando un catalizador más hidrogenante, la tetralina puede ser hidrogenada a decalina (mezcla de isómeros cis y trans) a temperaturas tan bajas como 100°C [19].

La hidrogenación del fenantreno es más compleja, ya que al adicionar una molécula de hidrógeno, se forma el 9,10-dihidrofenantreno y adiciones subsecuentes de hidrógeno producen tetrahidro, octahidro y perhidrofenantreno.

### 3.6.2.2 REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN DE AROMÁTICOS

La zeolita HZSM5 muestra una gran habilidad para isomerizar xilenos con un mínimo de reacciones secundarias, tales como la dismutación, que produce tolueno y trimetilbencenos. Haag y colaboradores [20] han mostrado que la alta selectividad hacia isomerización observada sobre esta zeolita, es probablemente el resultado de la selectividad de forma del estado de transición. Por ejemplo, la dismutación bimolecular de xilenos, involucra un intermediario de reacción voluminoso difenilmetano que es difícil de acomodar en los poros de esta zeolita, lo que impide la reacción de isomerización.

Ratnasamy [13] estudió la isomerización de m-xileno sobre una zeolita de tamaño de poro grande (Beta). No se observaron efectos de selectividad de forma en los productos de reacción. Sin embargo, en la metilación de tolueno y en la dismutación de m-xileno y tolueno sí se presentaron dichos efectos.

### 3.6.2.3 TRANSALQUILACIÓN DE AROMÁTICOS

La selectividad de las zeolitas ZSM5 y mordenita es muy diferente para las reacciones de transalquilación/dismutación.

La transalquilación de aromáticos  $C_8$  sobre ZSM5 ocurre más fácilmente entre moléculas de etilbencenos, que entre moléculas de etilbencenos y xilenos, esta última reacción ocurre principalmente en zeolitas de tamaño de poro grande. La mayor selectividad hacia transalquilación de etilbenceno en ZSM5 es un resultado de la difusión más rápida del etilbenceno relativa a la del m-xileno u o-xileno [13].

El tolueno y los aromáticos  $C_9$  también llevan a cabo reacciones de transalquilación sobre ZSM5 para producir una mezcla de xilenos. Mientras que la dismutación de xilenos es difícil sobre ZSM5, este catalizador es muy efectivo para la dismutación de tolueno. Con zeolitas de tamaño de poro grande la transalquilación y dismutación de tolueno y aromáticos  $C_9$  es más fácil [13].

### 3.6.2.4 ALQUILACIÓN

La alquilación de aromáticos con eteno fue reportada por Wise, utilizando la zeolita faujasita [21] y por Karge y colaboradores usando mordenita [13]. La alquilación de benceno está acompañada por la polimerización de eteno y por la formación de bencenos polialquilados, los que causan la rápida desactivación del catalizador; por lo que resulta necesario minimizar la polimerización de eteno [13].

La zeolita ZSM5 inhibe la formación de bencenos polialquilados, los cuales normalmente se forman en cantidades significativas con catalizadores sin selectividad de forma. Esta propiedad única origina que el catalizador sea más estable y mejore la selectividad hacia los productos deseados. La formación de bencenos polialquilados

durante la alquilación de tolueno sobre zeolitas de tamaño de poro mediano es una reacción estéricamente difícil. Sin embargo, bajo condiciones de reacción más severas, estas reacciones pueden tener lugar en cierta extensión para formar productos solamente posibles con una zeolita con selectividad de forma [13].

Las parafinas normalmente no se utilizan frecuentemente como agentes alquilantes de los aromáticos. Sin embargo, con zeolitas de tamaño de poro mediano, tal como la ZSM5, esta reacción ocurre con sorprendente facilidad. Cuando las parafinas sufren desintegración sobre la zeolita ZSM5 en presencia de tolueno, las moléculas aromáticas rápidamente captan los fragmentos pequeños. Su formación se explica por la desintegración inicial del reactivo hacia parafinas ligeras y olefinas, seguidas por la alquilación del tolueno por los propenos y butenos. La alquilación del tolueno con penteno se encuentra estéricamente impedida. Los productos de alquilación primaria son aquellos esperados de la alquilación clásica con catalizadores ácidos: isopropilbenceno y secbutilbenceno. Bajo condiciones de reacción más severas, estos alquil-aromáticos realizan reacciones secundarias como la dealquilación, isomerización/transmutación de olefinas y reacciones de dismutación para producir el espectro de productos aromáticos [13].

### **3.6.2.5 ALQUILACIÓN DE AROMÁTICOS POLINUCLEARES**

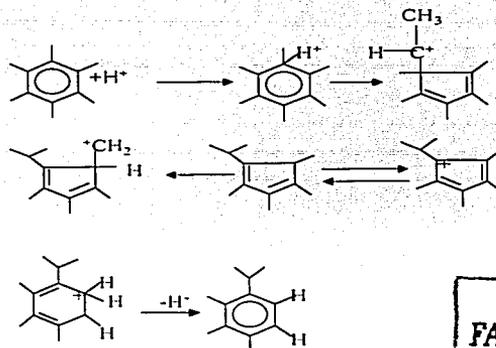
La selectividad de forma en la alquilación de aromáticos polinucleares se presenta en moléculas tales como el naftaleno. Cuando reacciona sobre la zeolita HMordenita, el naftaleno forma productos voluminosos como por ejemplo el 2,6-diisopropilnaftaleno [22], mientras que la zeolita ZSM5 no tiene espacio suficiente para acomodar a los isómeros del naftaleno como son el 1-metilnaftaleno y dimetilnaftaleno con el grupo  $\alpha$ -metilo.

### 3.6.2.6 DEALQUILACION DE ALQUILAROMÁTICOS.

La dealquilación de alquilaromáticos sobre ZSM5, como en el caso de la alquilación, está acompañada por reacciones secundarias como la transmutación/isomerización de olefinas, dismutación y reacciones de transferencia de hidrógeno para producir aromáticos y productos ligeros. Generalmente cuando se adiciona un metal noble al catalizador los alquibencenos con grupos alquilo pueden ser selectivamente hidrodealquilados a una mezcla de bencenos y bencenos metil-sustituídos [13].

### 3.6.2.7 REACCIONES "PARING"

Las reacciones "paring" forman isoparafinas ligeras, particularmente isobutano, a partir de polimetilbencenos. Esta reacción ocurre por un mecanismo que involucra contracción, expansión e isomerización del anillo aromático (Figura 3-8) [13]. Sin embargo Estos esquemas siguen siendo investigados.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3-8. Reacción "paring", involucra contracción, expansión e isomerización del anillo aromático

### 3.7 EFECTOS DE SELECTIVIDAD DE FORMA

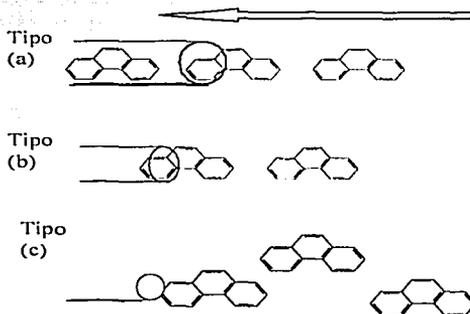
Moléculas tales como los para-dialquilbencenos se difunden mucho más rápido en zeolitas de poro de tamaño mediano que sus isómeros orto y meta. Por ejemplo, la velocidad de difusión del p-xileno en ZSM5 es 105 veces más alta que la correspondiente al 1,3,5 trimetilbenceno [20]. Por lo tanto, una de las características únicas de la selectividad de forma de la zeolita HZSM5 es su alta selectividad hacia isómeros para- en reacciones de sustitución electrofílica tales como la alquilación y dismutación de alquilaromáticos [13].

Haag y colaboradores desarrollaron una correlación entre la selectividad hacia isómeros para- en la reacción de dismutación de tolueno y propusieron un modelo basado en la interacción entre difusión y reacción. En este modelo, el tolueno se difunde en la zeolita ZSM5 con una difusividad  $D$ . Éste experimenta dismutación dando como productos benceno y una mezcla de xilenos (p, m, o) la cual se equilibra rápidamente en los poros de la zeolita ZSM5. A tiempos de residencia cortos, los productos primarios (p, m, o) que se difunden hacia el exterior de la zeolita tienen una distribución de isómeros determinada por la velocidad relativa de isomerización, el coeficiente de difusión de los isómeros respectivos ( $D_p$ ,  $D_m$  y  $D_o$ ) y el radio de cristal de la zeolita [20]. A tiempos de residencia más largos, los productos primarios vuelven a entrar en la zeolita isomerizando de nuevo para formar productos secundarios. La composición de los productos secundarios será una función de la conversión [13].

### 3.8 MOLÉCULAS MODELO UTILIZADAS EN EL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN SELECTIVA

Como el ACL es rico en aromáticos, en el presente trabajo se propone estudiar la reactividad de tres moléculas con diferente tamaño y reactividad intrínseca: tolueno, naftaleno y fenantreno.

Estos compuestos modelo muestran tres tipos de comportamiento de difusión de acuerdo con el tamaño molecular del sustrato y el tamaño de poro de las zeolitas utilizadas (Figura 3-9). El caso (a) donde el tamaño de diámetro de poro de la zeolita es más grande que el tamaño de las moléculas modelo, las moléculas pueden difundirse en los canales de la zeolita, el caso (b) donde las moléculas tienen un tamaño similar al diámetro de poro de la zeolita, las moléculas modelo se difunden hacia la entrada del canal donde permanecen adsorbidas, (c) cuando el tamaño de poro del canal es más pequeño que el de la molécula modelo, el sustrato permanece en la entrada de los canales por un periodo pequeño y después es repelido del catalizador [23].



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3-9. Comportamiento difusional de hidrocarburos aromáticos en tres diferentes zeolitas.

La Tabla 3-2 muestra los resultados que se esperan del comportamiento difusional de las moléculas modelo [23].

**Tabla 3-2 Comportamiento difusional esperado de los hidrocarburos aromáticos en diferentes zeolitas de acuerdo a la Figura 3-9.**

Molécula modelo	Zeolita	
	HZSM-5	mordenita
tolueno	(b)	(a)
naftaleno	(b)	(a)
fenantreno	(c)	(c)

Ya que el diámetro de las moléculas modelo: tolueno, naftaleno y fenantreno son 0.57 nm, 0.75 nm y 1.1 nm respectivamente, se piensa que el fenantreno difícilmente entrará en las cavidades de la HMordenita o de la zeolita HZSM5. Probablemente éste reaccionará únicamente en la boca del catalizador. Por otro lado, en el caso del tolueno y del naftaleno, estos presentan un comportamiento del tipo (b) con respecto a la zeolita HZSM5 y del tipo (a) utilizando mordenita. Esto último sugiere que el diámetro de poro de la HMordenita permite que las moléculas de tolueno y naftaleno puedan transportarse dentro de sus cavidades reaccionando en su interior.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 MÉTODO EXPERIMENTAL

#### 4.1.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Se utilizaron dos zeolitas comerciales como función ácida de los catalizadores. La zeolita HZSM5 con relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$  y la zeolita HMordenita con relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ , las cuales fueron soportadas en una matriz de alúmina. La matriz de alúmina sirve como medio de dilución de la zeolita y además le proporciona a los catalizadores resistencia mecánica.

Como primera etapa se determinaron los pesos necesarios de las zeolitas y de la alúmina. Como precursor de la alúmina se utilizó una boehmita comercial. Se determinó el rendimiento de alúmina a partir de la boehmita, ya que de estudios anteriores [24] se conoce que por cada 5.08 g de boehmita se obtienen 3.84 g de  $\gamma$ -alúmina. Como primer paso se forma el gel para peptizar, para lo cual se tomó el 10% del total de la boehmita y se peptizó con agua desmineralizada y una solución de ácido fórmico al 5% vol. Esta mezcla se agitó durante 1.5 h, y posteriormente se dejó reposar durante 2 h hasta formar el gel [1]. El resto de la boehmita y el total de la zeolita se mezclaron en seco de forma uniforme, y posteriormente esta mezcla de polvos se adicionó al gel. Posteriormente la pasta resultante se sometió a un proceso de extrusión utilizando una jeringa. Los extruídos se secaron a temperatura ambiente durante 24 h, para después ser secados a  $140^\circ\text{C}$  por 4 h y calcinados a  $600^\circ\text{C}$  por 4 h.

Los extruidos fueron molidos y tamizados, y las partículas de 0.149 mm se utilizaron para el proceso de impregnación. Las partículas de catalizador se impregnaron por el método de volumen de poro utilizando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio, de tal forma que el contenido de metal fue de 3% en peso de molibdeno. Posteriormente los catalizadores fueron secados a 140°C por 4 h y calcinados a 500°C por 4 h.

#### 4.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La determinación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se llevó a cabo utilizando las técnicas de caracterización que se describen en la Tabla 4-1. En esta tabla también se menciona el objetivo de cada técnica. A continuación se describen los aspectos experimentales más relevantes de la metodología de análisis y el principio de cada técnica.

**Tabla 4-1 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas**

<b>Estudio</b>	<b>Técnica de caracterización</b>	<b>¿Qué se desea analizar?</b>
Porcentaje de Carbón	Análisis elemental	Composición porcentual de C en los catalizadores
Estructura de las fases	Difracción de rayos X (DRX)	Estructura cristalina de las zeolitas y cambios originados durante la preparación
Dispersión de la fase sulfurada	Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM)	La distribución de tamaño y la morfología de los cristales MoS <sub>2</sub> .
Localización del Mo	Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)	Interacción del Mo con los grupos OH y silanol de las zeolitas

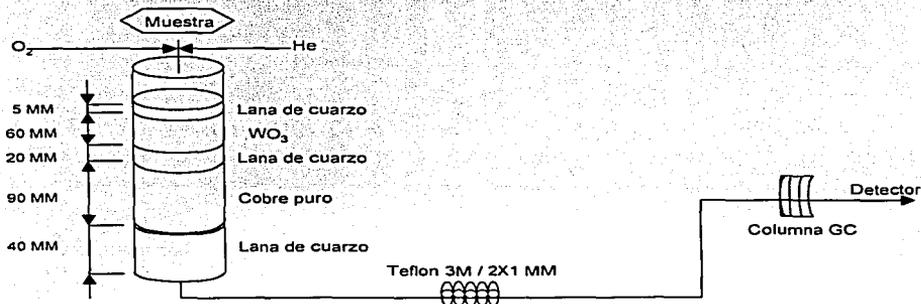
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 4.1.2.1 PORCENTAJE DE C

##### *Análisis Elemental*

En esta técnica se lleva a cabo la combustión de la muestra con  $O_2$ , la cual libera óxidos de carbón, nitrógeno, azufre y agua, los cuales son arrastrados por He a una columna cromatográfica (65°C), acoplada a un detector de conductividad térmica (Figura 4-1).

El análisis se llevó a cabo a temperatura de 1000°C y a presión atmosférica en un Analizador Elemental Modelo EA110 acoplado a un detector de conductividad térmica.



**Figura 4-1 Diagrama del Analizador Elemental utilizado en los análisis de porcentajes de carbón de los catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina.**

#### 4.1.2.2 ESTRUCTURA DE LAS FASES

##### *Difracción de rayos X (DRX)*

En esta técnica un haz de rayos X ( $\lambda \sim 0.5-2 \text{ \AA}$ ) se hace incidir sobre una muestra, y como consecuencia se observa una difracción de rayos X monocromáticos, cuyas líneas de difracción se producen por el arreglo repetitivo de planos cristalinos [25]. Dicha difracción obedece la ley de Bragg ( $\lambda = 2d \sin\theta$ ) donde  $d$  es el espaciamiento entre los planos de la

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

fase cristalina. En el experimento se mide la intensidad de los rayos X difractados en función del ángulo de difracción, generando con esta información un difractograma. El difractograma se utiliza para identificar las fases cristalinas presentes en la muestra, para lo cual se hace uso de espectros de muestras patrón contenidos en bancos de datos como el ASTM o el JCPDS [26,27]. Esta técnica proporciona información adicional sobre las propiedades estructurales de los catalizadores, cristalinidad [2], tamaño de cristal etc.

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

#### **4.1.2.3 OTRAS PROPIEDADES SUPERFICIALES**

##### *Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM)*

Un microscopio electrónico analítico es un instrumento construido a base de una columna de electrones que se constituye en el cañón de electrones o fuente de electrones de alta energía, se utilizan lentes electromagnéticos utilizados para controlar el haz y generar una imagen. La interacción del haz electrónico con la muestra bajo estudio genera diferentes tipos de señales entre las que se encuentran: los electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos difractados y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios proporcionan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo obtener imágenes topológicas. Los electrones transmitidos y difractados dependen de la estructura interna de la muestra, por lo tanto, proporcionan información de la estructura atómica de la misma. Los electrones Auger y los rayos X característicos permiten hacer un análisis químico de la muestra [28].

Existen dos maneras posibles de formar una imagen. En la primera se enfoca el haz sobre un área reducida de la muestra, la cual es barrida moviendo el haz, detectando en cada zona una intensidad promedio de electrones retrodispersados o de los electrones secundarios, esta técnica se llama microscopía electrónica de barrido. En la otra manera de formar una imagen se ilumina un área relativamente grande ( $10\mu\text{m}$ ) con un haz fijo y se adapta un sistema electrónico para la amplificación de la imagen realizada con electrones de transmisión (TEM). Las imágenes obtenidas con esta técnica pueden ser desde 1000 hasta 400 000 aumentos con resolución detallada de menos de 1 nm [28].

En el presente estudio se utiliza la microscopía de transmisión para medir la distribución de tamaño y la morfología de los cristales  $\text{MoS}_2$ . Debido a que los catalizadores trabajan en su forma sulfurada. Los catalizadores fueron previamente activados mediante sulfuración con una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (14.99%  $\text{H}_2\text{S}$ ) a 40 ml/min y  $400^\circ\text{C}$  durante 4 h. El análisis de microscopía se realizó en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, marca JEOL modelo 2010, con una resolución de punto a punto de 0.19 nm.

#### *Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)*

Si una molécula se somete a una radiación electromagnética de la región de infrarrojo, es probable que absorba cantidades cuantizadas de energía, lo cual origina una transición vibracional desde su estado fundamental a un estado vibracional excitado. En consecuencia, el análisis tanto de los cuantos de energía que son absorbidos por las especies químicas poli-atómicas, como de aquellos que no son absorbidos (y por lo tanto son transmitidos) proporciona información sobre la estructura vibracional de estas especies y en consecuencia sobre su estructura química y geométrica [29]. En un experimento de infrarrojo, la intensidad de un haz de radiación infrarroja se mide antes ( $I_0$ ) y después ( $I$ ) de interactuar con la muestra, como función de la frecuencia de la

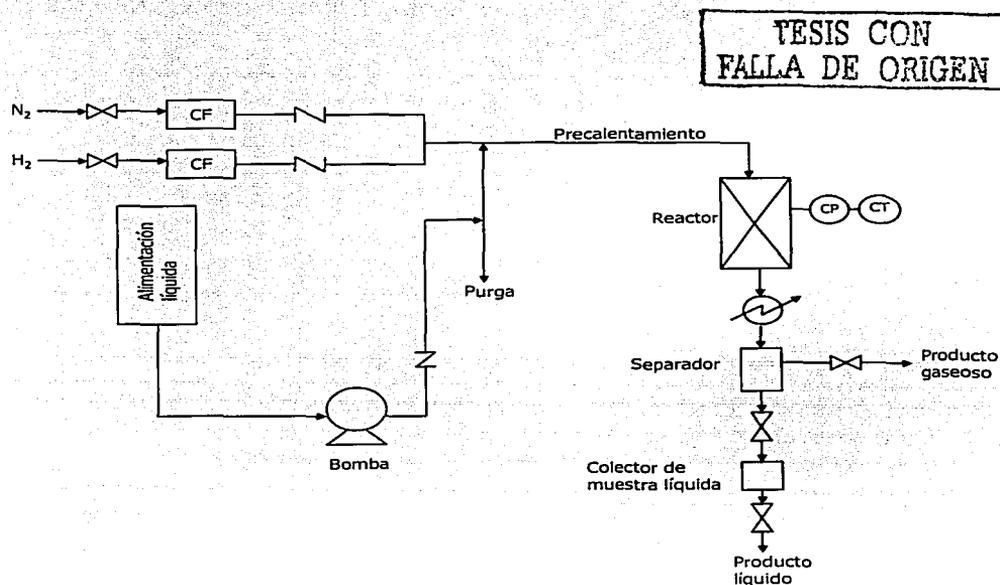
radiación incidente. La gráfica de  $I/I_0$  contra frecuencia es lo que se conoce como *espectro de infrarrojo*. La espectroscopía de IR proporciona información cualitativa de la forma en que las moléculas adsorbidas se encuentran enlazadas a las superficies, y también acerca de las propiedades estructurales y ácidas de los sólidos [30,31]. El análisis por espectroscopía de infrarrojo en la región  $3400-3800\text{ cm}^{-1}$  proporciona información sobre las vibraciones de tipo estiramiento de los diferentes grupos OH presentes en los catalizadores. De tal forma que cuando existe una perturbación de dichos grupos OH por especies de Mo, las bandas características de dichas vibraciones sufrirán modificaciones en su frecuencia y/o intensidad. Las muestras fueron activadas a condiciones de vacío de  $7 \times 10^{-4}$  torr con pretratamiento a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 h.

#### 4.1.3 EXPERIMENTOS CATALÍTICOS

El equipo de reacción (Figura 4-2) está constituido de acero inoxidable. Se utiliza una bomba XPER-CHROM modelo 400, que se encuentra en la parte inferior del equipo, para transportar el líquido hacia el reactor tubular de 30 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno. La temperatura del reactor tubular se controla mediante un control tipo PID Watlow modelo X. El líquido es precalentado antes de llegar al reactor mediante una resistencia eléctrica instalada en la línea de acceso.

Una vez que se efectúa la reacción con el catalizador depositado en el reactor, el producto se transporta a una serie de condensadores para llegar al colector de toma de muestra líquida. Los condensadores utilizan agua de enfriamiento, la cual es suministrada por un recirculador instalado en un depósito de agua unido a un refrigerador. El muestreo de la fase gaseosa se realiza en el venteo del sistema de reacción.

El equipo cuenta con sensores electrónicos de presión, temperatura y medidores de flujo de los gases, los cuales mediante interfaces se conectan a la computadora en donde se pueden tener en pantalla los valores de presión y flujo del gas con el cual se está efectuando el arrastre del líquido suministrado por la bomba. Con respecto a la temperatura del reactor, ésta se programa y monitorea mediante el sensor y controlador instalado en el equipo.



**Figura 4-2 Diagrama del equipo de reacción utilizado en los experimentos de hidroconversión.**

Un experimento típico comienza por cargar el catalizador, el cual es previamente pesado (0.8 g) y depositado sobre un soporte de material inerte dentro del reactor. Este soporte provee dos funciones: La primera es efectuar una mejor distribución del flujo de la

carga de reacción antes de reaccionar con el catalizador, y la segunda es permitir que las partículas de catalizador permanezcan fijas en la base del reactor tubular.

Una vez cargado el catalizador, se eleva la presión hasta llegar al valor de 400 lb/in<sup>2</sup>. Al mismo tiempo se inicia la activación del catalizador introduciendo un flujo de N<sub>2</sub> de 200 ml/min y posteriormente se eleva la temperatura hasta 150°C para retirar el exceso de humedad que pudiera contener el catalizador. La sulfuración del catalizador se lleva a cabo alimentando al reactor una mezcla de CS<sub>2</sub> /ciclohexano (0.1 ml/min) con H<sub>2</sub> (120 ml/min). El contenido de azufre en esta mezcla es de 150 ppm. Las condiciones de operación durante la sulfuración son: temperatura de 300°C y presión de 400 lb/in<sup>2</sup>, permaneciendo a estas condiciones durante un periodo de 4 h. Antes de la sulfuración, el catalizador tratado térmicamente contiene los metales activos en forma de óxidos metálicos, después de la sulfuración en presencia de H<sub>2</sub> el óxido metálico es convertido a sulfuro teniendo el metal un estado de valencia de cuatro MoS<sub>2</sub> [1]. Posteriormente se retira la mezcla de sulfuración y se procede a la etapa de reacción. Para lo cual se procede a efectuar el ajuste de las condiciones de operación de la prueba experimental.

Como cargas al reactor se utilizaron:

- 1) Tolueno al 3.8% en peso/ ciclohexano
- 2) Naftaleno al 3% en peso/ ciclohexano
- 3) Fenantreno al 1.3% en peso/ ciclohexano

La reacción se llevó a cabo a la presión de 400 lb/in<sup>2</sup> y a las temperaturas de 315, 355 y 405°C. Bajo estas condiciones, la transformación del solvente se limita a la isomerización y desintegración del ciclohexano.

Cada carga alimentada al reactor contiene 200 ppm de azufre como  $\text{CS}_2$  para proporcionar el nivel de azufre típico del corte de gasolina FCC.

#### 4.1.4 ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.

Durante la reacción se efectuó el muestreo de líquido a intervalos de una hora. El producto líquido se analizó utilizando un cromatógrafo HP 5890 II equipado con un inyector automático (modelo 7673 GC/SFC) y un detector de ionización de flama. Las muestras gaseosas también se inyectaron en este cromatógrafo utilizando una jeringa especial para el muestreo de gases. Para la identificación de los productos de reacción se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado con un detector de masas HP GCD PLUS G1800B.

En el cromatógrafo se separan los componentes de la mezcla [32], y a continuación los hidrocarburos individuales se introducen a la cámara de ionización del detector. Posteriormente los fragmentos ionizados pasan por un filtro y finalmente llegan al analizador, el cual detecta la abundancia de cada ión basándose en la intensidad de su señal [33].

En un espectrómetro de masas las moléculas orgánicas en el estado gaseoso y a baja presión son bombardeadas con un haz de electrones de alta energía, provocando la ionización y fragmentación de dichas moléculas [33].

Posteriormente el espectrómetro de masas separa la mezcla de iones con base en su relación masa/carga ( $m/z$ ). Como para todo propósito práctico la carga de los iones es +1, esto equivale a clasificarlos con base en sus masas [33]. Con esto se genera el espectro de masas, que es la gráfica de intensidad o abundancia de iones respecto a  $m/z$ .

La interpretación del espectro de masas permite la identificación de compuestos desconocidos. Actualmente existen diversas bases de datos que contienen los espectros de un gran número de compuestos puros. El procedimiento más común consiste en comparar el espectro del componente desconocido contra la base de datos; cuando dicho espectro coincide con el de algún estándar presente en la base de datos, entonces se puede asignar una determinada estructura química al compuesto desconocido [24].

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos de hidroconversión de los tres aromáticos utilizados como moléculas modelo (tolueno, naftaleno y fenantreno) y se incorporan los resultados de diversas técnicas de caracterización con el objeto de apoyar la interpretación de los resultados de reacción y al mismo tiempo tener un conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. En primer término se analizó el cambio que sufrió la estructura de la zeolita después de ser incorporada a la matriz de alúmina y el efecto de incorporar Mo al catalizador utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX). Posteriormente se incorporan los resultados de la interacción del Mo con los grupos OH y silanol de las zeolitas por Espectroscopia de Infrarrojo para conocer dónde se encuentran localizadas las especies de molibdeno (Mo) en los catalizadores utilizados, la distribución de tamaño y la morfología de los cristales MoS<sub>2</sub> por Microscopía Electrónica de alta resolución y por último el porcentaje de carbón en los catalizadores después de llevarse a cabo la reacción por Composición Porcentual de Carbón.

### *DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)*

La Figura 5-1 presenta los difractogramas para los catalizadores HMOR, Mo/HMOR, HMOR-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mo/HMOR-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La intensidad de la línea de difracción para la muestra HMordenita-alúmina está de acuerdo con la proporción relativa del 20% de alúmina en el catalizador, esto se calculó sumando las intensidades de las cuatro líneas de difracción principales de HMOR y HMOR-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y asignando al total de la suma de HMOR el 100%, con lo que se calculó el porcentaje correspondiente a la suma de intensidades de las

cuatro líneas de difracción principales de HMOR- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual resultó ser del 20%, lo que indica que la estructura cristalina de la zeolita se conserva después de su incorporación a la matriz de alúmina. Cuando se incorpora 3% de Mo a la zeolita se aprecia una disminución de intensidad en las líneas de difracción de Mo/HMOR. En principio, la incorporación de Mo a la zeolita causa un efecto de dilución, lo cual puede originar esa disminución de intensidad. Cuando se compara la suma de las intensidades de las cuatro líneas de difracción principales para las diferentes muestras, se aprecia que el catalizador Mo/HMordenita-alúmina presenta una disminución de aproximadamente 15% con respecto a la suma de intensidades para el catalizador HMordenita-alúmina. Esta disminución de intensidad para la señal de DRX puede justificarse en parte por la incorporación de un átomo denso como el Mo, por efecto de dilución y probablemente por pérdida de cristalinidad del catalizador [24].

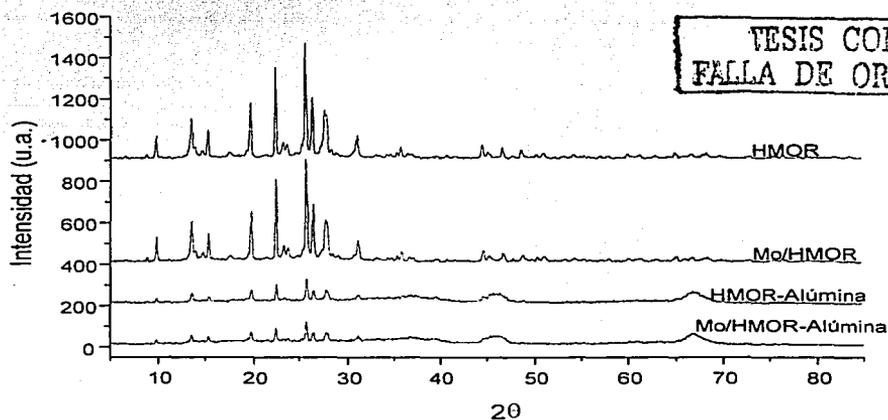


Figura 5-1. Difractograma para los catalizadores: HMOR, Mo/HMOR, HMOR-Alúmina y Mo/HMOR-Alúmina.

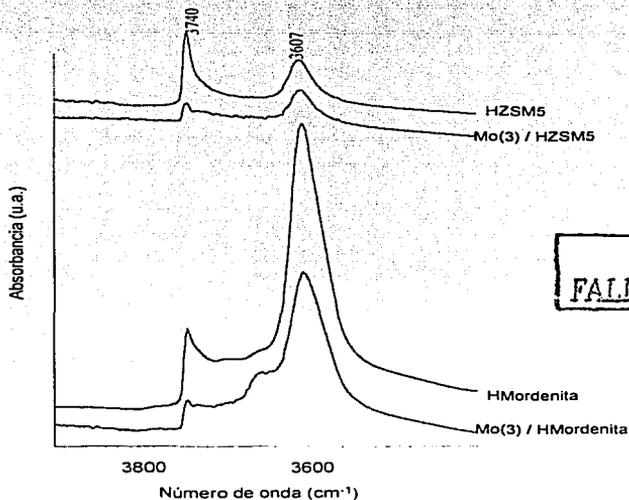
Por otro lado en estudios anteriores, muestras de zeolitas HZSM5 con 3% de molibdeno se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD). El resultado de esta caracterización indicó que la cristalinidad de la zeolita HZSM5 se preservó después de la incorporación del Mo [24,34].

#### *ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)*

De estudios anteriores se conoce que después de impregnar con heptamolibdato de amonio zeolitas de tamaño de poro grande, la mayoría del Mo se localiza en el exterior de las partículas de la zeolita debido a la dificultad que presentan los complejos aniónicos o neutros de penetrar en las cavidades de la zeolita en presencia de agua. Sin embargo, una vez que se aplica el proceso de calcinación parte del óxido de Mo se redistribuye, lo que provoca que una cantidad mayor de Mo sea localizada en las cavidades de la zeolita [47].

Por lo tanto, con el objeto de conocer dónde se encuentran localizadas las especies de molibdeno (Mo) en los catalizadores utilizados, se prepararon muestras impregnadas sobre HMordenita pura y se analizaron por FT-IR. Al comparar los espectros de la zeolita HMOR y el catalizador (3%) Mo/HMOR (Figura 5-2) se observa que la impregnación del 3% de Mo sobre HMordenita causa una disminución, tanto de la intensidad de la banda correspondiente a los grupos OH internos de la zeolita ( $3607\text{ cm}^{-1}$ ) como para la banda asignada a los grupos silanol externos. En vista de que los grupos OH se localizan en el interior de la zeolita mientras que los grupos silanol en la superficie externa de la zeolita, se puede concluir que después de ser impregnados y calcinados, las especies de Mo se ubican dentro y también fuera de las cavidades de la zeolita. Por otro lado en estudios anteriores [41,44], muestras de zeolitas HZSM5 con 3% de molibdeno se caracterizaron por la misma técnica. El resultado de esta caracterización determinó que existe una

disminución importante de la intensidad de la banda correspondiente a los grupos silanol externos de esta zeolita, mientras que para la banda asignada a los grupos OH internos esta disminución es menos importante, lo que indica que la mayoría de las especies de molibdeno se encontraban sobre la superficie externa de la zeolita.

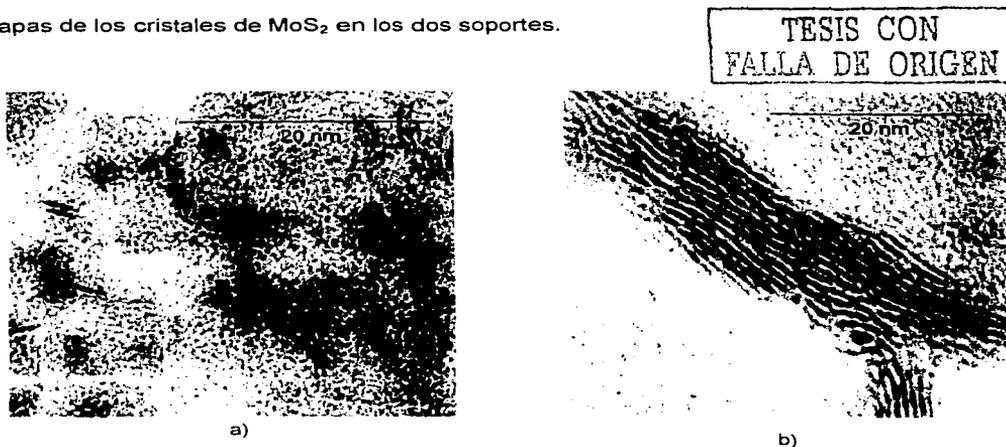


**Figura 5-2. Espectros FT-IR en la región de los grupos OH para las muestras activadas a condiciones de vacío de  $7 \times 10^{-4}$  TORR con pretratamiento a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 h.**

#### *MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM)*

Para obtener una idea más clara acerca de la dispersión y tamaño de la fase  $\text{MoS}_2$  en los catalizadores Mo/HMordenita-alúmina y Mo/HMordenita, se usó la técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HREM). Las micrografías de los catalizadores (Figura 5-3) muestran las redes típicas que representan el plano basal de las estructuras de  $\text{MoS}_2$ . Sin embargo, se observan algunos cambios en el apilamiento, longitud y población de los

crystalitos de  $\text{MoS}_2$ ; dependiendo de si existe alúmina en el soporte catalítico. Para poder apreciar los cambios en la dispersión relativa de  $\text{MoS}_2$ , se midió la longitud y el número de capas de los cristales de  $\text{MoS}_2$  en los dos soportes.



**Figura 5-3 Micrografías de HREM para los catalizadores a) Mo/HMOR-alúmina y b) Mo/HMOR.**

En el catalizador Mo/HMordenita la mayoría de los cristales de  $\text{MoS}_2$  tuvieron una longitud entre 41 y 82 Å, la mayor parte de estos apilados en 4 capas. En la muestra 3%Mo/HMordenita- $\text{Al}_2\text{O}_3$  se observó que los cristales de  $\text{MoS}_2$  tuvieron menores dimensiones (20-24 Å) y se encontraban apilados en 1 y 2 capas. En los dos catalizadores la longitud de los sulfuros de molibdeno son más grandes que el diámetro máximo de la zeolita HMordenita (7.4 Å) por lo que se creería que los sitios metálicos parecen estar casi exclusivamente fuera de los canales de la zeolita. Sin embargo el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución únicamente cuenta con una resolución de punto a punto de 2 Å, por lo que partículas pequeñas de Mo no detectables por HREM pueden estar presentes en el interior de las cavidades de la zeolita. La localización de las especies de Mo después de la sulfuración aún no es muy clara, de

resultados de XPS sobre catalizadores Mo/HY sulfurados [47] se obtuvo que la fase  $\text{MoS}_2$  está distribuida homogéneamente y por otro lado Anderson et al. [48] observaron (también por XPS) aglomeración de las especies de Mo en la superficie de la zeolita.

Resumiendo, la caracterización por HREM mostró que al incorporar alúmina a los soportes, los cristales de  $\text{MoS}_2$  se dispersaron mejor y disminuyó el apilamiento de los cristalitos y sus longitudes. Este comportamiento se debe a que la interacción de las especies oxidadas de Mo con la alúmina es más fuerte, por lo tanto, se dificulta el apilamiento de las especies sulfuradas y la dispersión mejora. Lo cual concuerda con estudios realizados anteriormente [43] con el catalizador Mo/HZSM5. Sin embargo al comparar los datos obtenidos del catalizador Mo/HMordenita-alúmina y el catalizador Mo/HZSM5-alúmina [43] se observó que en el catalizador Mo/HMordenita-alúmina los cristales de  $\text{MoS}_2$  se dispersaron mejor y disminuyó el apilamiento de los cristalitos y sus longitudes.

#### *ANÁLISIS ELEMENTAL*

El resultado de esta caracterización nos permitió conocer la composición porcentual de carbón en los dos catalizadores utilizados, presentando el catalizador Mo/Hmordenita-alúmina 0.83% más de carbón que la zeolita Mo/HZSM5-alúmina.

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

## 5.1 HIDROCONVERSIÓN DE CICLOHEXANO.

Para identificar las rutas probables de reacción llevadas a cabo en el proceso de hidroconversión, se realizó el análisis de la distribución de productos a diferentes temperaturas y se interpretó mediante el mecanismo clásico para catalizadores bifuncionales y la química del ión carbenio.

La hidroconversión del solvente (ciclohexano), tolueno, naftaleno y fenantreno se estudiaron usando catalizadores constituidos de sulfuros de molibdeno soportados en zeolita HZSM5/alúmina y HMordenita/alúmina.

Con el objeto de conocer los productos característicos del solvente utilizado en los experimentos de hidroconversión, se realizaron pruebas a 315, 355 y 405°C sobre los dos diferentes catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina utilizando ciclohexano como carga al reactor.

En general el ciclohexano presentó una baja reactividad a las temperaturas de 315, 355 y 405°C. Las reacciones más importantes fueron la isomerización, produciendo metilciclopentano como producto principal (Tabla 5-1) y la desintegración del metilciclopentano formando las parafinas e isoparafinas ligeras C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, Tabla 5-1 [35].

Por otro lado la posición del equilibrio termodinámico de la reacción  $C_6H_{12} \leftrightarrow C_6H_6 + 3H_2$  se desplaza a la izquierda a temperaturas más bajas de 197°C, pero a temperaturas cercanas a 296°C se desplaza prácticamente hacia el lado derecho [35]. Por lo tanto en el presente estudio a una presión de 400 lb/in<sup>2</sup> y una temperatura de reacción mayor a 330°C, se formaron pequeñas cantidades de compuestos aromáticos debido que, a presiones altas el efecto de hidrogenación es opuesto.

El desplazamiento de la posición de equilibrio a la derecha de la ecuación con el incremento de la temperatura se manifiesta progresivamente entre 315 y 355°C, y esto contribuye a la formación de aromáticos por deshidrogenación del ciclohexano. En la Tabla 5-1 se presenta la distribución de productos obtenidos con el catalizador Mo/HZSM5-alúmina.

**Tabla 5-1 Distribución de productos de la reacción del ciclohexano sobre el catalizador Mo/HZSM5-alúmina.**

HIDROCONVERSIÓN DE CICLOHEXANO			
Compuesto	Carga	% en peso	
		315°C	355°C
etano		trazas	trazas
propano		0.19	0.43
isobutano			0.11
butano		0.07	0.38
isopentano			0.12
n-pentano		0.06	0.29
isoparafinasC6			0.42
n-hexano			0.28
metilciclopentano		1.40	3.62
olefinaC6			0.26
ciclohexano	99.9	96.89	91.31
n-heptano		0.76	0.76
cicloheptano		0.19	0.27
aromáticosC7		0.42	0.73
aromáticosC8			0.48
aromáticosC9			0.34
aromáticosC10			0.09
(% ) Conversión del ciclohexano		3.01	8.6

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 5.1.1 RUTAS DE REACCIÓN PRINCIPALES PARA EL CICLOHEXANO

Como se aprecia en la Figura 5-4, en la etapa inicial el ciclohexano se deshidrogena sobre el Molibdeno, formando ciclohexeno el que después se transporta a los sitios ácidos

donde es protonado por los sitios ácidos de Brønsted formando el ion carbenio del ciclohexano. Posteriormente el ion carbenio es transformado por un proceso de isomerización que involucra a un intermediario del tipo ciclopropano protonado del ciclohexano, el cual subsiguientemente origina el ion carbenio del metilciclopentano, que se desorbe como una olefina. Otra ruta que puede seguir el ion carbenio del metilciclopentano es una escisión en la posición  $\beta$  con respecto a la carga positiva del ion carbenio. El resultado de esta escisión es la formación del 2-metil-pentano el cual puede sufrir una desintegración posterior formando iones carbenio más pequeños para dar como resultado productos ligeros como  $C_3-C_6$ .

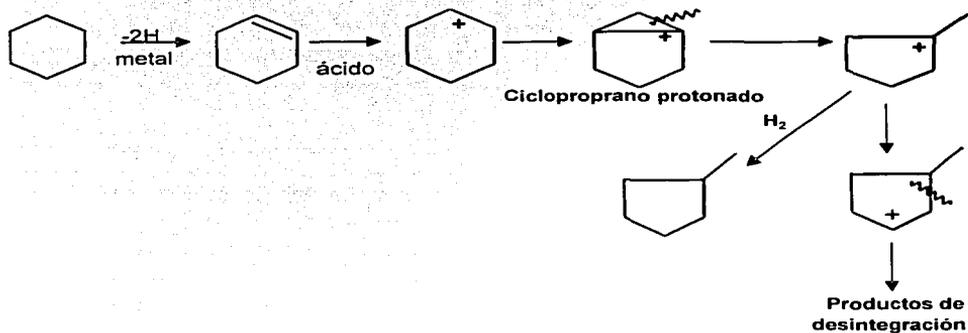


Figura 5-4 Rutas de reacción para la isomerización y desintegración de ciclohexano.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 5.2 HIDROCONVERSIÓN DE TOLUENO

La distribución detallada de productos para la hidroconversión de Tolueno se presenta en la Tabla 5-2.

**Tabla 5-2 Distribución de productos de la reacción del tolueno sobre los catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina.**

Compuesto	HIDROCONVERSIÓN DE TOLUENO					
	315°C		355°C		405°C	
	H-ZSM5	Mordenita	H-ZSM5	Mordenita	H-ZSM5	Mordenita
etano	0.01				0.03	0.03
propano	0.12		0.36	0.05	1.50	0.28
isobutano	0.02	0.05	0.10	0.37	0.61	1.11
n-butano	0.06		0.32		3.21	0.33
2-metil-1-buteno					0.04	
2,2-dimetilbutano						0.06
n-pentano	0.06		0.23		2.22	0.24
isopentano			0.09		1.25	1.34
3-etil-2,2-dimetil-pentano				0.11		
olefinaC5					0.07	0.38
n-hexano	0.07		0.28		0.68	0.34
isoparafinasC6	0.08	0.09	0.36	0.19	1.10	1.26
olefinasC6					0.08	
n-heptano	0.47		0.38	0.35	0.62	0.25
isoparafinasC7					0.16	0.05
ciclopentano					0.45	
metilciclopentano	1.48	19.98	3.62	34.44	5.34	38.65
cis/trans1,1-dimetilciclopentano					0.18	
cis/trans1,3-dimetilciclopentano		0.05		0.31	0.51	0.41
trans1,2-dimetilciclopentano				0.10	0.11	0.31
etilciclopentano		0.02		0.10	0.24	0.38
1,2,4-trimetilciclopentano		0.01		0.06	0.02	0.24
1,2,3-trimetilciclopentano						0.06
cis1-etil-3-metilciclopentano					0.08	0.52
trans1-etil-3-metilciclopentano				0.06	0.07	
1-etil-1-metilciclopentano						0.04
4,4-dimetilciclopentano					0.24	
1,2,3-trimetilciclopenteno					0.08	
ciclohexeno					0.05	
metilciclohexano	0.12	0.19	0.21	0.78	0.84	1.66
metilciclohexeno						0.04
trans1,3-dimetilciclohexano					0.25	
cis1,3-dimetilciclohexano		0.11		0.41		0.47
1,1-dimetilciclohexano						0.11
cis1,2-dimetilciclohexano				0.03		0.10

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

HIDROCONVERSIÓN DE TOLUENO						
Compuesto	315°C		355°C		405°C	
	% en peso		% en peso		% en peso	
	H-ZSM5	Mordenita	H-ZSM5	Mordenita	H-ZSM5	Mordenita
etilciclohexano		0.03		0.14	0.11	0.32
1,3,5-trimetilciclohexano						0.02
cis1-etil-4-metil-ciclohexano						0.05
cis1-etil-3-metil-ciclohexano					0.02	0.03
propilciclohexano					0.02	0.02
cicloheptano		0.02				
benceno					1.49	
tolueno	5.75	9.39	7.06	8.25	11.00	7.81
etilbenceno		0.01	0.16	0.08	2.48	0.37
p-xileno		2.30	0.36	1.82	9.29	0.69
1,2-dimetilbenceno	0.03					
1,3-dimetilbenceno		0.51	0.48			2.22
propilbenceno		0.010			0.24	0.11
1-etil,2-metilbenceno	0.07	0.040	0.25	0.08	7.77	
1-etil,3-metilbenceno		0.020			0.09	0.68
1-etil,4-metilbenceno			0.40	0.20		0.26
1,2,4-trimetilbenceno		0.04	0.05	0.22	0.04	
1,3,5-trimetilbenceno					2.18	0.79
1-metilpropilbenceno						0.03
1-metil-4-(1-metiletil)benceno					0.14	0.09
1-metil-3-(1-metiletil)benceno					0.10	
1,3-dietilbenceno			0.11		0.65	
1,4-dietilbenceno						0.05
1-metil,3-propilbenceno		0.01			0.51	0.11
1,2-dietilbenceno					0.63	0.03
1-metil-2-propilbenceno					0.04	0.12
2-etil-1,3dimetilbenceno				0.03	0.06	0.02
1-metil-2-(1-metiletil)benceno						0.11
2-etil-1,4dimetilbenceno					0.02	
1-etil-2,4dimetilbenceno				0.04	0.38	0.17
4-etil-1,2-dimetilbenceno		0.01			0.04	0.06
1,2,4,5-tetrametilbenceno					0.01	0.11
1-metil-1-propenilbenceno						0.05
1,1-dimetilpropilbenceno					0.04	0.01
indano					0.09	0.04
octahidro-1H-indeno						0.03
2,3-dihidro-4-metil,1H-indeno					0.63	0.06
2,3-dihidro-4,7-dimetil,1H-indeno					0.26	
2,3-dihidro-1,6dimetil,1H-indeno					0.18	0.04
2,3-dihidro-4,5,7-trimetil,1H-indeno					0.04	0.02
naftaleno					0.04	
1-metilnaftaleno					0.10	0.29
1,5-dimetilnaftaleno					0.13	
2,7-dimetilnaftaleno						0.08
2,6-dimetilnaftaleno						0.08
1,6-dimetilnaftaleno						0.13
1,7-dimetilnaftaleno						0.03
1,8-dimetiltetralina						0.04
6-metiltetralina					0.09	
6-etiltetralina					0.05	
1,4-dimetiltetralina						0.01
2,7-dimetiltetralina						0.04
(%)Conversión del tolueno	2.35	-20.11	-19.88	-5.48	-86.75	0.12

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Las reacciones químicas que tienen lugar en el reactor, de acuerdo a los datos observados, son las siguientes:

1. Ciclización-aromatización de los fragmentos de desintegración del ciclohexano formando metilciclohexano y dimetilciclopentano así como una cantidad considerable de productos aromáticos C6-C7.
2. Alquilación del tolueno con olefinas pequeñas formando productos aromáticos C8-C10.

Con el objetivo de comparar los dos diferentes catalizadores, los productos se han clasificado en 3 familias: (1) hidrocarburos monocíclicos provenientes de la reacción de alquilación del tolueno, (2) hidrocarburos ligeros y (3) hidrocarburos bicíclicos (Tabla 5-3).

**Tabla 5-3 Distribución de productos por grupos para la hidroconversión de tolueno sobre los catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina**

HIDROCONVERSIÓN DE TOLUENO						
Temperatura de reacción (°C)	315		355		405	
Catalizador	HZSM5	HMordenita	HZSM5	HMordenita	HZSM5	HMordenita
Conversión (%)	2.4	-20.11*	-19.88*	-5.48*	-86.75*	0.12
Hidrocarburos monocíclicos (%en peso)	7.45	32.67	12.69	46.99	46.24	57.05
Hidrocarburos ligeros (%en peso)	0.89	0.14	2.11	1.07	11.56	5.69
Hidrocarburos bicíclicos (%en peso)					1.60	0.90

\*Conversión aparente que indica una producción de tolueno

### CICLIZACIÓN-AROMATIZACIÓN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La hidrogenación del tolueno no se favoreció, debido a la dificultad para hidrogenar moléculas monoaromáticas (Tabla 3-1). Lo cual se puede explicar por la estabilidad de resonancia que presenta el anillo monoaromático [36]. De estudios anteriores [37] se

conoce que los productos principales de la hidrogenación del tolueno, son el metilciclohexano (MCH) y el dimetilciclopentano (DMCP). Sin embargo, el porcentaje del MCH y de los compuestos cis/trans dimetilciclopentanos (Tabla 5-2) para ambas zeolitas, aumentó con la temperatura. Lo que resultó contrario a lo que se esperaba, ya que al ser la hidrogenación una reacción exotérmica se ve favorecida a bajas temperaturas. Por lo tanto el mayor porcentaje de estos productos, probablemente proviene de las reacciones de ciclización de los fragmentos olefinicos formados durante la desintegración del ciclohexano (Figura 5-5).

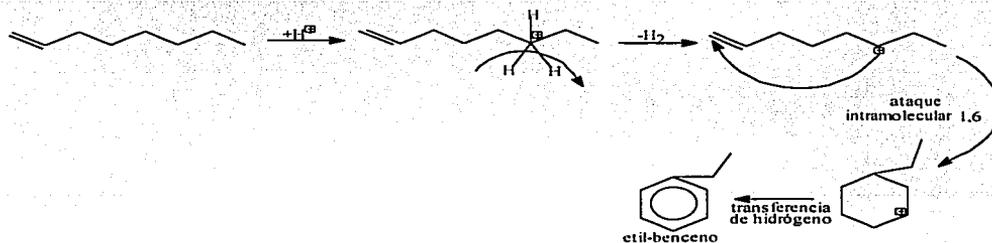


Figura 5-5 Reacciones de ciclización de los fragmentos olefinicos formados durante la desintegración del ciclohexano.

### 5.2.1 HIDROCARBUROS MONOCÍCLICOS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La zeolita HZSM5 inhibe la formación de bencenos polialquilados, formados durante la alquilación de tolueno, ya que esta es una reacción estéricamente difícil de llevarse a cabo sobre zeolitas de tamaño de poro mediano [13]. Sin embargo a la temperatura más elevada de reacción, se favorecen otras reacciones como la ciclización-aromatización y la dismutación de tolueno. De tal forma que con la zeolita HZSM5 a la temperatura de 405°C se observa que existe una producción de tolueno de 86.75% acompañada de una formación considerable de productos aromáticos C8-C10 (Tabla 5-2).

La formación de los productos aromáticos C<sub>10</sub>, se puede explicar por la desintegración del ciclohexano a parafinas ligeras C<sub>3</sub> y olefinas, las cuales posteriormente alquilan al tolueno. Ya que como se había mencionado anteriormente, la molécula aromática del tolueno rápidamente capta las olefinas C<sub>3</sub> [1]. Además de que el tolueno lleva a cabo reacciones de transalquilación produciendo una mezcla de xilenos y benceno [8]. Los productos resultantes llevan a cabo reacciones secundarias como la dealquilación de aromáticos, isomerización/transmutación de olefinas, así como reacciones de dismutación que tienen lugar entre dos etilbencenos o un etilbenceno y un xileno produciendo una mezcla de bencenos, trimetilbencenos, etil-metilbencenos, dietilbencenos y etil-dimetilbencenos. Obteniendo con la zeolita HZSM5 a la temperatura de 405°C, 23.3% más aromáticos C<sub>8</sub>+ (p-xileno, dietilbencenos y 1,4-dimetil-2-etil-benceno) que en el caso en que se utilizó la zeolita HMordenita. Las diferencias observadas se atribuyen a las diferencias de la geometría de poros de la zeolita. Mientras la zeolita HZSM5 tiene una red de poros tridimensional que facilita la difusión de los reactivos y productos, la zeolita HMordenita tiene poros unidimensionales. Estos poros pueden ser bloqueados fácilmente por carbón, reduciendo la actividad catalítica y produciendo una rápida desactivación del catalizador [13]. Por lo tanto con la zeolita HMordenita a la temperatura más elevada de reacción, se obtuvieron como productos principales los hidrocarburos monocíclicos: alquil-ciclohexanos y alquil-ciclopentanos, provenientes de la reacción del ciclohexano.

Con respecto al incremento en el porcentaje de tolueno, éste puede originarse probablemente por reacciones de ciclización-aromatización de los fragmentos olefinicos formados durante la desintegración del ciclohexano.

## 5.2.2 HIDROCARBUROS BICÍCLICOS

Con la zeolita HMordenita a 405°C, existe la formación de trazas de compuestos más pesados que la molécula de tolueno. Entre estos compuestos se encuentran hidrocarburos bicíclicos con dos anillos aromáticos como son los metil-naftalenos y dimetil-naftalenos. Los cuales no se observan con la zeolita HZSM5, ya que la zeolita HZSM5 no tiene espacio suficiente para acomodar los isómeros del 1-metilnaftaleno con el grupo  $\alpha$ -metilo [13]. Como se ha mencionado anteriormente [38] la posición  $\alpha$  del naftaleno es más reactiva que la posición  $\beta$ , debido a su mayor densidad de electrones. De tal manera que inicialmente se forma el isómero  $\alpha$  (1-alquilnaftaleno), para después rearreglarse en el isómero  $\beta$  (2-alquilnaftaleno), el cual es termodinámicamente más estable.

Otros compuestos que se observaron en la distribución de productos a la temperatura más elevada de reacción, fueron los hidrocarburos bicíclicos como son las alquil-tetralinas. Esto se puede explicar por medio del análisis conformacional de compuestos que contienen anillos de 6 miembros. La conformación silla, la más estable del ciclohexano, presenta interconversión de formas, lo cual se conoce como inversión conformacional. Y ocurre por rotaciones de enlaces C-C. Existe una diferencia enorme entre los sistemas ciclohexano y tetralina con respecto a su flexibilidad conformacional. Por un lado la tetralina, por la naturaleza del anillo aromático, es incapaz de presentar inversión en el anillo, ya que está establecido que los átomos que tienen electrones deslocalizados se encuentran en un plano [36]. Por el otro, el ciclohexano es conformacionalmente móvil y experimenta inversión de anillo [39]. Sin embargo la molécula de tetralina (Figura 5-6) es un poco más flexible que la molécula de naftaleno

que posee dos anillos aromáticos fusionados. De tal forma que es posible que la molécula de tetralina se forme y se difunda en la red de poros de la zeolita HZSM5 a la temperatura de 405°C.



**Figura 5-6 Estructura de la tetralina con la conformación más estable del ciclohexano, la silla [39]**

De la distribución de productos también se observa claramente que a la temperatura de 405°C se lleva a cabo la isomerización del anillo saturado de la tetralina formando los compuestos bicíclicos dihidros-metil-Indenos. Estos últimos también fueron detectados únicamente utilizando la zeolita HZSM5. Una explicación similar se puede dar en términos de la flexibilidad de las moléculas, lo que les permite a los dihidros-metil-Indenos formarse y difundirse en el sistema de poros de la zeolita HZSM5.

### **5.2.3 ESQUEMA DE REACCIÓN PROPUESTO PARA LA HIDROCONVERSIÓN DEL TOLUENO.**

El tolueno puede ser hidrogenado directamente a metilciclohexano o se puede desorber como metilciclohexeno durante la hidrogenación. De acuerdo con el mecanismo de reacción de catalizadores bifuncionales, la isomerización del metilciclohexeno para producir dimetilciclopentano necesita sitios ácidos de Brønsted [40]. La reacción puede ocurrir a través de la ruta representada en la Figura 5-7. Mientras que la formación de los productos aromáticos C8-C10, se explica por la desintegración del ciclohexano a parafinas ligeras C3 y olefinas, las cuales alquilan al tolueno y pueden llevar a cabo reacciones de ciclización-aromatización.

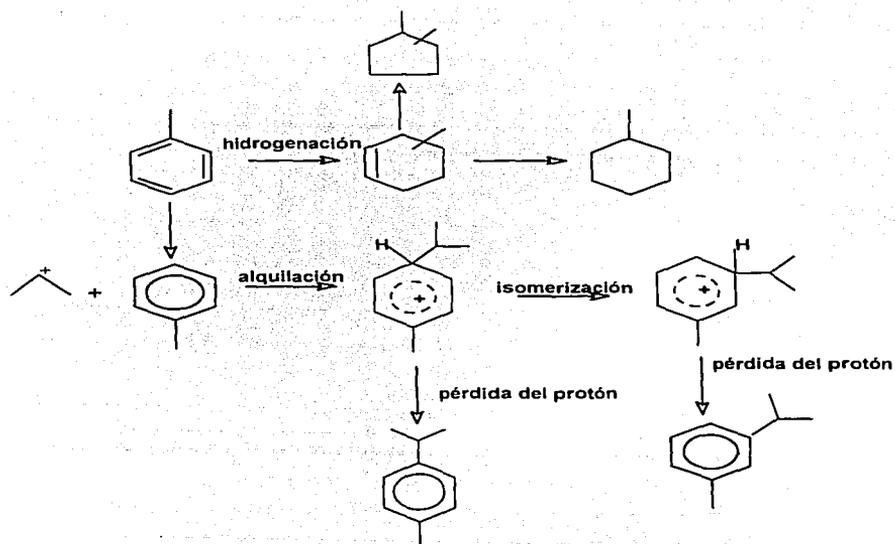


Figura 5-7 Rutas de reacción para la hidroconversión de tolueno.

TESIS CON  
FALTA DE ORIGEN

### 5.3 HIDROCONVERSIÓN DE NAFTALENO

La distribución detallada de productos para la hidroconversión de Naftaleno se presenta en la Tabla 5-4.

**Tabla 5-4 Distribución de productos de la reacción del naftaleno sobre los catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina.**

HIDROCONVERSIÓN DE NAFTALENO						
Compuesto	315°C % en peso		355°C % en peso		405°C % en peso	
	H-ZSM5	Mordenita	H-ZSM5	Mordenita	H-ZSM5	Mordenita
etano			0.24	0.05	0.03	0.01
propano	0.04		0.06	0.11	1.08	0.16
isobutano			0.18		0.43	0.44
n-butano			0.06		2.11	
isopentano			0.15		0.86	0.55
n-pentano			0.27		1.64	0.10
isoparafinasC6			0.21		0.91	0.28
n-hexano			0.29		0.59	
n-heptano	0.32				1.41	
3-metilciclolefinaC5					0.09	0.34
1,5-dimetilciclolefinaC5					0.13	
1,2,3-trimetilciclolefinaC5					0.10	
ciclopentano					0.34	
metilciclopentano	0.93	5.12	2.61	16.51	5.06	25.95
cis1,3-dimetilciclopentano					0.22	
trans1,3-dimetilciclopentano						0.22
trans1,2-dimetilciclopentano					0.10	
etilciclopentano					0.24	
metilciclohexano	0.09		0.14	0.24	0.95	0.78
etilciclohexano					0.11	
benceno					1.28	
tolueno	0.22		0.40	0.10	6.03	0.36
etilbenceno					2.14	
1,3-dimetilbenceno		1.07		0.98	1.36	1.19
p-xileno				0.22	6.10	0.35
propilbenceno					0.23	
1-etil-2-metil-benceno					5.63	0.15
1-etil-3-metil-benceno			0.10			
1,2,4-trimetilbenceno					1.53	0.21
1,3-dietilbenceno					0.63	
1-metil-3-propil-benceno					0.32	
1,2-dietilbenceno					0.55	
2-metil-1-propenilbenceno				0.22	0.09	0.32
1-etil-2,4-dimetil-benceno					0.32	

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

HIDROCONVERSION DE NAFTALENO						
Compuesto	315°C % en peso		355°C % en peso		405°C % en peso	
	H-ZSM5	Mordenita	H-ZSM5	Mordenita	H-ZSM5	Mordenita
2,3-dihidro-metil1H-indeno					0.39	
2,3-dihidro-1,3-dimetil1H-indeno					0.17	
2,3-dihidro-1,6-dimetil1H-indeno					0.07	
tetralina	0.54	0.72	0.60	0.49	0.29	0.40
6-metiltetralina					0.05	
2,7-dimetiltetralina					0.06	
2-metil-naftaleno				0.13		0.69
1-metil-naftaleno				0.05	0.09	0.28
1-etil-naftaleno				0.05	0.07	0.21
metil-etilnaftaleno					0.09	
(%) Conversión del naftaleno	19.37	14.39	11.47	55.55	12.34	37.54

La hidroconversión del naftaleno al igual que la del fenantreno, procede a través de mecanismos multipasos que involucran reacciones de hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos, cambio en el tamaño del anillo saturado por isomerización, y apertura del anillo saturado del tetrahidronaftaleno [41,44].

De manera que las reacciones químicas que tienen lugar en el reactor de acuerdo a los datos observados son las siguientes:

1. Hidrogenación del naftaleno
2. Desintegración del anillo saturado del tetrahidronaftaleno
3. Alquilación aromática del naftaleno

Con el objetivo de comparar los dos diferentes catalizadores, los productos se han clasificado en 5 familias: (1) productos hidrogenados, (2) hidrocarburos monocíclicos, (3) hidrocarburos ligeros, (4) hidrocarburos bicíclicos y (5) productos alquilados del naftaleno (Tabla 5-5).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Tabla 5-5 Distribución de productos por grupos para la hidroconversión de naftaleno sobre los catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina.**

HIDROCONVERSIÓN DE NAFTALENO						
Temperatura de reacción (°C)	315		355		405	
Catalizador	HZSM5	HMordenita	HZSM5	HMordenita	HZSM5	HMordenita
Conversión (%)	19.4	14.4	11.5	55.6	12.3	37.5
Productos hidrogenados (%en peso)	0.54	0.72	0.37	0.49	0.29	0.40
Hidrocarburos monocíclicos (%en peso)	1.24	6.19	3.26	18.28	33.95	29.88
Hidrocarburos ligeros (%en peso)	0.36		1.46	0.16	9.07	1.54
Hidrocarburos bicíclicos (%en peso)					0.63	
Productos alquilados del naftaleno (%en peso)				0.23	0.36	1.19

### 5.3.1 PRODUCTOS HIDROGENADOS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La reacción más importante durante la hidroconversión de naftaleno a temperaturas bajas, fue la hidrogenación parcial, formando como producto principal el 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralina) [41]. Entre los productos no se observó la decalina, debido a que la hidrogenación del último anillo es más difícil. Se ha reportado [42] que la rapidez de hidrogenación del primer anillo del naftaleno es 20-40 veces mayor que la hidrogenación del último anillo. Lo cual se puede explicar por la estabilidad de resonancia del anillo monoaromático.

La hidrogenación del naftaleno disminuyó al aumentar la temperatura. Debido a que al ser una reacción exotérmica, se ve favorecida a bajas temperaturas. Este comportamiento se observó para ambas zeolitas utilizadas. Sin embargo con la zeolita HMordenita se obtuvo un 0.18% mayor de tetralina que con la zeolita HZSM5. Esto se puede explicar porque la molécula de naftaleno logró penetrar en el interior de los poros de la zeolita HMordenita, siendo esta molécula aromática hidrogenada sobre los sitios metálicos internos, además de los sitios metálicos superficiales (resultados de infrarrojo). Por otro

lado con la zeolita HZSM5, la molécula de naftaleno únicamente es hidrogenada sobre los sitios metálicos localizados en la superficie externa de la zeolita, donde éstos son más abundantes [44].

### 5.3.2 HIDROCARBUROS MONOCÍCLICOS

Una de las reacciones que ocurre en el proceso de hidroconversión del naftaleno, es la saturación y desintegración de uno de los anillos del naftaleno. Formando compuestos aromáticos con menor número de átomos de carbono que la molécula modelo. Con la zeolita HZSM5 esta reacción se ve favorecida a la temperatura más elevada de reacción, resultando entre la variedad de productos el n-butano y el benceno.

Una ruta de reacción posible (Figura 5-8) para la formación de estos compuestos, es la apertura del anillo saturado de la tetralina seguida por la dealquilación del n-butilbenceno [13].

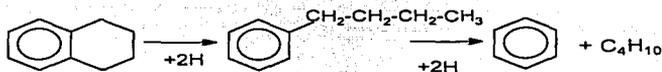
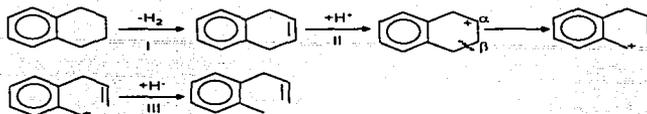


Figura 5-8 Apertura del anillo seguida por dealquilación de butilbenceno

Sin embargo, con la zeolita HMordenita también se observaron trazas del compuesto monocíclico 2-metil-1-propenilbenceno, el cual se cree proviene del siguiente mecanismo de reacción (Figura 5-9): (I) deshidrogenación del anillo saturado de la tetralina, (II) protonación de la ciclo-olefina formada produciendo un carbocation cuya escisión en la posición  $\beta$  forma el propil-metil-benceno, (III) transferencia de un  $+\text{H}^+$  de otra molécula saturada para formar el 2-metil-1-propenilbenceno [13].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura 5-9 Ruta de reacción para la formación del 2-metil-1-propenilbenceno**

Este producto se presenta en mayor porcentaje (0.43%) sobre la zeolita HMordenita que en la zeolita HZSM5. Debido a que la geometría estrecha de la zeolita HZSM5 hace estéricamente difícil la formación de este compuesto bi-ramificado.

Otros productos de la hidroconversión de la tetralina a la temperatura más elevada de reacción, provienen de las reacciones secundarias de isomerización y desintegración. Entre los compuestos monocíclicos que se obtienen, se encuentran compuestos con un anillo aromático, tales como el tolueno, p-xileno, etil-benceno y 1,3-dimetil-benceno. La producción de estos compuestos posiblemente se debe a la isomerización del anillo saturado de la tetralina antes de desintegrarse, lo cual es congruente con la formación de dihidros-metil-Indenos (Tabla 5-4). Los hidrocarburos monocíclicos se presentan en mayor cantidad con la zeolita HZSM5 que con la zeolita HMordenita, ya que con la zeolita HMordenita únicamente se observaron pequeñas trazas de estos hidrocarburos (Tabla 5-4). Esto se debe a que la zeolita HMordenita de tamaño de poro grande, densidad de sitios ácidos alta y estructura de poros produce un incremento en la cantidad de productos pesados ( $C_{14}+$ ), lo que provoca formación rápida de carbón [13,22]. Lo que concuerda con la formación de compuestos más pesados que el naftaleno a la temperatura de  $405^{\circ}C$ , como son los metil-naftalenos y etil-naftalenos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 5.3.3 HIDROCARBUROS BÍCICLICOS

Con la zeolita HMordenita, fue factible la formación de productos más pesados que la molécula de naftaleno [22]. A la temperatura de reacción más alta se obtuvieron compuestos bicíclicos como el 2-metil-naftaleno, el 1-metil-naftaleno y el 1-etil-naftaleno. Esto se debe tanto a la acidez de esta zeolita como a su tamaño de poros lo cual favorece la formación de productos pesados ( $C_{14}^*$ ) [22]. Por otro lado la zeolita HZSM5 no tiene espacio suficiente para acomodar a los isómeros del 1-metilnaftaleno con el grupo  $\alpha$ -metilo [13]. Como se había mencionado anteriormente, la posición  $\alpha$  del naftaleno es más reactiva que la posición  $\beta$ , debido a su alta densidad de electrones [38]. De tal forma que el ión carbonio metilo experimenta un ataque electrofílico en la posición  $\alpha$ , dando 1-metilnaftaleno, el cual después isomeriza a 2-metilnaftaleno bajo las condiciones de reacción [38].

También existe la formación de alquil-tetralinas en la zeolita HZSM5, ya que como la desintegración del ciclohexano se ve favorecida a temperaturas elevadas, paralelamente algunos fragmentos olefinicos sirven para alquilar a la tetralina, formando productos como 6-metil-tetralina y 2,7-dimetiltetralina. Una explicación a la existencia de los compuestos alquil-tetralinas en la zeolita HZSM5, se debe a que los compuestos que contienen anillos de seis miembros como el ciclohexano, presentan interconversión de formas, lo cual se conoce como inversión conformacional [39]. Esto ocurre por rotaciones de enlaces C-C.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

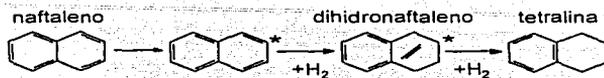
Figura 5-10 Características estructurales de la conformación del ciclohexano

Aunque existe una diferencia muy grande entre el ciclohexano y la tetralina con respecto a su flexibilidad conformacional [39], el anillo saturado de la tetralina, el cual es un ciclohexano le proporciona menor rigidez a la molécula (Figura 5-6). Esto le permite a la molécula difundirse en los poros de la zeolita HZSM5 a las temperaturas más elevadas ya que la movilidad es mayor. Estos compuestos únicamente son detectados cuando se utiliza la zeolita HZSM5 a la temperatura de 405°C, lo cual se debe a que el catalizador HMordenita-alúmina a esa temperatura presenta mayor formación de carbón (0.83%) que la zeolita HZSM5, lo que provoca una reducción en su actividad catalítica. Esto se conoce ya que se realizó un análisis elemental sobre los dos catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina para conocer sus porcentajes de nitrógeno, carbón, hidrógeno y azufre. Este análisis nos indicó que el catalizador Mo/HMordenita-alúmina presenta mayor formación de carbón.

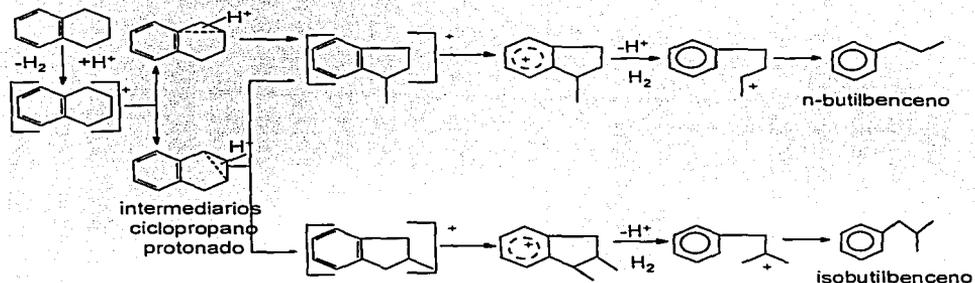
#### **5.3.4 ESQUEMA DE REACCIÓN PROPUESTO PARA LA HIDROCONVERSIÓN DEL NAFTALENO.**

El mecanismo de hidrogenación del naftaleno tiene lugar a través de la adición de dos átomos de  $H_2$  en cada paso, como consecuencia, el mecanismo de reacción incluye la formación de dihidronaftaleno como intermediario, aún cuando no sea detectado experimentalmente (Figura 5-11). Se piensa que la velocidad de hidrogenación del primer anillo de naftaleno es más rápida que la hidrogenación del último anillo, lo cual se puede explicar por la estabilidad de resonancia del anillo monoaromático.

## Hidrogenación



## Reacciones de los productos hidrogenados



**Figura 5-11. Esquema de reacción propuesto para la hidroconversión de naftaleno.**

El paso siguiente es la deshidrogenación ( $-H_2$ ) del anillo saturado de la molécula de tetralina, protonación ( $+H^+$ ) de la olefina formada produciendo un carbocatión, el cual isomeriza y forma los intermediarios ciclopropano protonados. Los intermediarios ciclopropano protonados experimentan escisión y forman los carbocationes secundarios estables de los isómeros de la tetralina. Estos carbocationes originan olefinas por pérdida de  $H^+$ , las cuales después se hidrogenan y forman por desintegración ácida los carbocationes secundarios, teniendo como esqueletos isobutilbenceno, así como butilbenceno.

#### 5.4 HIDROCONVERSIÓN DE FENANTRENO

La hidroconversión del fenantreno procede a través de mecanismos multipasos que involucran reacciones de hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos, cambios en el tamaño de los anillos saturados por isomerización, y apertura de los anillos saturados del dihidro y tetrahydrofenantreno [44]. La distribución detallada de productos para la hidroconversión de Fenantreno se presenta en la Tabla 5-6.

**Tabla 5-6 Distribución de productos de la reacción de fenantreno sobre los catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina.**

HIDROCONVERSIÓN DEL FENANTRENO						
Compuesto	315°C		355°C		405°C	
	% en peso		% en peso		% en peso	
	HZSM5	HMordenita	HZSM5	HMordenita	HZSM5	HMordenita
etano	0.03					0.01
propano	0.20	0.01	0.22	0.08	1.15	0.23
isobutano		0.02	0.05	0.19	0.67	0.72
2-metil-1-propeno					0.06	
n-butano	0.03	0.01	0.19	0.07	3.44	0.26
isopentano	0.02	0.04	0.08	0.22	1.53	0.94
n-pentano	0.03		0.15	0.06	2.62	0.16
olefinaC5					0.17	
isoparafinasC6	0.04	0.05	0.26	0.27	1.39	0.69
n-hexano	0.05		0.21	0.05	0.82	0.21
isoparafinasC7					0.21	
n-heptano	0.19	0.10	0.14	0.17	0.57	0.26
hexadecano		0.02				
ciclobutano					0.04	
ciclopentano					0.51	
metilciclopentano	0.77	8.52	2.18	20.18		32.56
etilciclopentano					0.29	0.20
trans1,1-dimetilciclopentano						0.10
trans1,3-dimetilciclopentano					0.62	0.55
trans1,2-dimetilciclopentano					0.14	0.16
1,1,3-trimetilciclopentano						0.06
1,2,4-trimetilciclopentano						0.08
cis1-etil-3-metilciclopentano					0.10	0.18
trans1-etil-3-metilciclopentano					0.07	
3-metil-ciclolefinaC5			0.21	0.05	0.10	0.44
1,5-dimetil-ciclolefinaC5					0.15	
1,2,3-trimetilciclolefinaC5					0.12	

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

67

HIDROCONVERSION DEL FENANTRENO						
Compuesto	315°C		355°C		405°C	
	% en peso		% en peso		% en peso	
	HZSM5	HMordenita	HZSM5	HMordenita	HZSM5	HMordenita
etilciclohexano					0.13	0.18
metilciclohexano	0.08	0.05	0.11	0.25	0.95	0.99
cis1,3-dimetilciclohexano						0.14
trans1,4-dimetilciclohexano						0.08
trans1,2-dimetilciclohexano						0.09
cis1,4-dimetilciclohexano					0.11	
trans1,3-dimetilciclohexano				0.09		0.16
benceno					1.81	
tolueno	0.11	0.05	0.31	0.12	9.01	0.52
etilbenceno			0.08		3.17	0.13
p-xileno		0.91	0.09	1.22	8.77	
1,3-dimetil-benceno		0.16	0.09	0.94	3.20	2.96
propilbenceno					0.30	
1-etil-3-metil-benceno			0.16		0.36	0.15
1-etil-2-metil-benceno					5.14	
1-etil-4-metil-benceno						0.08
1,3,5-trimetilbenceno				0.04	5.15	0.07
1,2,3-trimetilbenceno						0.22
1-metil-4-(1-metiletil)-benceno					0.65	
1-metil-3-(1-metiletil)-benceno					0.10	
1,3-dietilbenceno					0.87	
1-metil-2-propil-benceno					0.52	0.04
1,2-dietilbenceno					0.72	
1-etil-3,5-dimetilbenceno						0.10
2-etil-1,4-dimetil-benceno					0.03	
1-etil-4-(1-metiletil)-benceno					0.03	
2-etil-1,4-dimetilbenceno						0.03
1,3,5-trietilbenceno					0.05	
indano					0.13	
2,3-dihidro,alquil-1H-indeno					1.42	
naftaleno	0.04	0.01		0.03	0.04	0.04
2-metilnaftaleno					0.19	0.07
etilnaftaleno					0.02	
2,6-dimetilnaftaleno					0.24	
1,5-dimetilnaftaleno						0.03
1,3-dimetilnaftaleno					0.04	
2-(1-metil,etil)naftaleno					0.06	
5-metiltetralina					0.14	
2,7-dimetil-tetralina					0.14	0.05
6,7-dimetil-tetralina					0.04	
3,3-dimetilbifenil		0.03				
9,10-dihidrofenantreno	0.53	0.22	0.36	0.17	0.09	0.07
1,2,3,4-tetrahidrofenantreno	0.16	0.07	0.18	0.06		
3-metilfenantreno				0.03		0.03
2-metilfenantreno						0.13
Conversión del fenantreno (%)	34.23	56.87	3.17	45.13	49.05	49.62

Con el objetivo de comparar los dos diferentes catalizadores, los productos se han clasificado en 5 familias: (1) productos hidrogenados, (2) hidrocarburos bicíclicos, (3) hidrocarburos monocíclicos, (4) hidrocarburos ligeros y (5) productos alquilados del fenantreno.

Los productos principales de la reacción de hidrogenación del fenantreno son dihidro y tetrahidrofenantreno, mientras que las reacciones de desintegración sólo se limitan a la apertura de los anillos saturados [44].

**Tabla 5-7 Distribución de productos por grupos para la hidroconversión de fenantreno sobre los catalizadores Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina.**

HIDROCONVERSIÓN DE FENANTRENO						
Temperatura de reacción (°C)	315		355		405	
Catalizador	HZSM5	HMordenita	HZSM5	HMordenita	HZSM5	HMordenita
Conversión (%)	34.23	56.87	3.17	45.13	49.05	49.62
Productos hidrogenados (%en peso)	0.69	0.29	0.54	0.23	0.09	0.07
Hidrocarburos bicíclicos (%en peso)	0.04	0.04		0.03	2.48	0.19
Hidrocarburos monocíclicos (%en peso)	1.80	17.69	7.96	40.53	66.06	64.40
Hidrocarburos ligeros (%en peso)	0.59	0.25	1.30	1.11	12.64	3.50
Productos alquilados del fenantreno (%en peso)				0.03		0.16

#### 5.4.1 PRODUCTOS HIDROGENADOS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Los resultados presentados en la Tabla 5-6 muestran claramente que la hidrogenación es el primer paso de la hidroconversión del fenantreno. Como se reporta previamente [44] generalmente la hidrogenación de los poli-aromáticos ocurre en serie, anillo por anillo, apareciendo primero el 9,10-dihidrofenantreno, seguido por el 1,2,3,4-tetrahidrofenantreno. A temperaturas bajas la hidrogenación parcial es la reacción más importante del fenantreno, dando como productos principales dihidro y

tetrahidrofenantreno. Como se esperaba, al aumentar la temperatura de reacción la hidrogenación disminuye debido a limitaciones de equilibrio.

Con ambas zeolitas no se produjeron ni octahidro o perhidrofenantreno, debido a que la hidrogenación del último anillo de aromáticos poli-condensados se lleva a cabo con mayor dificultad, comparado con el paso inicial de hidrogenación [44].

La distribución de productos (Tabla 5-7) indica claramente que los porcentajes de los productos hidrogenados tetrahydro y dihidrofenantreno fueron 0.21 y 0.51% respectivamente más altos sobre la zeolita HZSM5 que en el caso de la zeolita HMordenita. Una explicación se ha propuesto en términos de que el tamaño reportado del fenantreno es de 1.1 nm, por lo cual esta molécula no es capaz de entrar en los canales ni de la zeolita HZSM5, ni de la HMordenita. Consecuentemente, el fenantreno, que es hidrogenado en la superficie o en la boca de los poros de ambas zeolitas, presenta un porcentaje mayor de compuestos hidrogenados sobre el catalizador Mo/HZSM5-alúmina. Ya que este catalizador presentó en el resultado de caracterización de infrarrojo, que la mayoría de las especies de molibdeno se encuentran sobre la superficie externa de la zeolita.

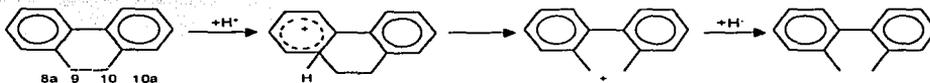
#### 5.4.2 HIDROCARBUROS BICÍCLICOS

De la distribución de productos se puede observar que una de las reacciones que ocurre en el proceso de hidroconversión del fenantreno, es la saturación y desintegración de uno de los anillos terminales del fenantreno. Formando hidrocarburos ligeros e hidrocarburos bicíclicos como la tetralina y el naftaleno [13,44]. El anillo saturado terminal isomeriza por un mecanismo bifuncional en el anillo metilciclopentano, este anillo experimenta escisión en la posición  $\beta$  por un mecanismo ácido para formar pequeñas cantidades de productos

con dos anillos aromáticos como metilnaftalenos, etilnaftalenos y dimetilnaftalenos (Tabla 5-6) [44]. También se obtienen a la temperatura de 405°C, trazas de metil- y -dimetil-tetralinas.

Con el catalizador Mo/HMordenita-alúmina al igual que para el catalizador Mo/HZSM5-alúmina las reacciones de desintegración limitadas a la apertura del anillo terminal saturado del tetrahydrofenantreno no se vieron favorecidas ya que se obtuvieron únicamente pequeñas cantidades de productos de desintegración con dos anillos aromáticos como alquil-naftalenos (0.04%). En el caso de la zeolita HZSM5, esto se puede explicar fácilmente por los efectos de selectividad de forma debido a las restricciones de difusión o inhibición en el tamaño de poro de la zeolita HZSM5. Y para la zeolita HMordenita por formación gradual de material carbónico (hidrocarburos polinucleares) que bloquea la entrada de los poros durante el proceso de hidroconversión [45].

Sin embargo con la zeolita HMordenita se observó la saturación y apertura del anillo central del fenantreno por desintegración del enlace C-C 9-10 (Figura 5-12) produciendo trazas del hidrocarburo bicíclico dimetilbifenilo (Tabla 5-6). Este producto no fue detectado utilizando la zeolita HZSM5, ya que esta reacción no ocurre a través de un mecanismo bifuncional, sino por un mecanismo ácido [44] y las intersecciones de los canales de la zeolita HZSM5 donde se encuentran los sitios ácidos, no proveen un espacio suficiente para la formación de este compuesto (efecto de selectividad de forma) [23].



**Figura 5-12. Desintegración del anillo central del dihydrofenantreno**

Lo anterior indica que la hidroconversión de fenantreno se lleva a cabo en la superficie externa o en la boca de los poros de la zeolita HZSM5.

### 5.4.3 HIDROCARBUROS MONOCÍCLICOS

Como ya se mencionó anteriormente otra de las reacciones que tiene lugar en la hidroconversión de fenantreno, es la saturación y desintegración del anillo central del fenantreno. Produciéndose cantidades considerables de hidrocarburos monocíclicos como son el tolueno, etilbenceno, metilciclohexano y el etilciclohexano [44]. Sin embargo, en este caso se cree, que gran parte de estos productos, son formados por reacciones de ciclización-aromatización de los fragmentos del ciclohexano. De estudios anteriores con cargas sintéticas constituidas en su mayoría por parafinas y en menor cantidad por cicloparafinas [24], se conoce que estos hidrocarburos monocíclicos se ven favorecidos a altas temperaturas sobre la zeolita HZSM5, obteniendo como productos mayoritarios compuestos de ocho átomos de carbono con un anillo aromático tales como etilbenceno, dimetilbenceno y p-xilenos (Tabla 5-6). Para la zeolita HMordenita el porcentaje de estos productos, fue 1.66% menor al obtenido con la zeolita HZSM5, debido a que como se mencionó anteriormente, a altas temperaturas de reacción se producen cantidades considerables de materiales carbónicos sobre la superficie de la zeolita HMordenita, los cuales son en general desactivadores de los sitios ácidos del catalizador. Lo cual es congruente con la formación de hidrocarburos polinucleares más pesados que el fenantreno como son los productos 3-metil-fenantreno y 2-metil-fenantreno (Tabla 5-6), responsables de la formación de carbón. Estos compuestos son prácticamente suprimidos sobre la zeolita HZSM5, debido a su tamaño de poro.



terminal de la molécula de tetrahidrofenantreno. La olefina formada por protonación ( $+H^+$ ) origina un carbocatión, el cual da el intermediario ciclopropano protonado cuya escisión produce carbocationes secundarios estables de metilciclopentano del tetrahidrofenantreno. Propil-metil- o isopropil-naftalenos, así como dietil-naftalenos son formados a partir de estos cationes por escisión en la posición  $\beta$  ( $\beta_s$ ), la transferencia de un  $+H^+$  de otra molécula saturada y por hidrogenación  $+H_2$  de la olefina [44].

## 6. CONCLUSIONES

Los resultados de los experimentos de hidroconversión muestran claramente que mediante el uso de catalizadores como el Mo/HZSM5-alúmina y Mo/HMordenita-alúmina, es posible hidrogenar parcialmente compuestos di- y tri- aromáticos como el naftaleno y el fenantreno, promover reacciones de alquilación e isomerización de las moléculas estudiadas, abriendo una ruta potencial de utilización del corte de ACL mediante un procesamiento previo con catalizadores como los propuestos en este estudio.

Las reacciones químicas más importantes para el ciclohexano, utilizado como solvente en los experimentos de hidroconversión selectiva, son la isomerización y la desintegración. En el caso del ciclohexano, los efectos de selectividad de forma no son importantes ya que no se observaron diferencias en la distribución de productos para ambas zeolitas.

La hidroconversión de tolueno, está asociada principalmente con reacciones de alquilación con olefinas provenientes de la desintegración del ciclohexano. Reacción que se ve favorecida a temperaturas elevadas.

La hidroconversión del naftaleno procede a través de mecanismos multipasos que involucran reacciones de hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos, cambios en el tamaño del anillo saturado por isomerización, y apertura del anillo saturado de la tetralina. Favoreciéndose esta reacción con la zeolita HZSM5 a temperatura alta (405°C).

La hidroconversión del fenantreno al igual que la del naftaleno, procede a través de mecanismos que involucran reacciones de hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos, cambios en el tamaño del anillo saturado por isomerización, y apertura del

anillo saturado del dihidro o tetrahidrofenantreno. Presentándose, la apertura del anillo central (dihidrofenantreno) más favorable utilizando la zeolita HMordenita que con la zeolita HZSM5, debido a que el tamaño de poro de esta zeolita favorece la formación de productos voluminosos.

La acidez de la zeolita y la estructura del poro producen un efecto interesante en la distribución de productos. La zeolita HMordenita con una densidad mayor de sitios ácidos, con red de poros grande y cavidades grandes tiene una alta selectividad hacia hidrocarburos bicíclicos y tricíclicos. También presenta una mayor tendencia a la formación de carbón (análisis elemental) comparado con el catalizador Mo/HZSM5-alúmina. Por otra parte la zeolita HZSM5 con una densidad de sitios ácidos menor y poros pequeños, a la temperatura más elevada de reacción, presenta una alta selectividad hacia hidrocarburos monocíclicos con un anillo aromático  $C_6+$ . Siendo una de las características únicas de la zeolita HZSM5, su selectividad hacia hidrocarburos p-dialquilbencenos.

## 7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Scherzer J.; Gruia A.J. *Hydrocracking Science and Technology*. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York 1996, Capitulo 3, 24, Capitulo 6, 73-93, Capitulo 8, 120.
- [2] Xiao J.; Wei J. *Diffusion Mechanism of hydrocarbons in zeolites-I. Theory*. Chemical Engineering Science. 1992, 47, 1123-1141.
- [3] Gary J.H.; Handwerk G. E. *Petroleum Refining: Technology and economics*. Ed. Marcel. Dekker, New york. 1994, p 465.
- [4] Gosselink J. *Sulfide Catálisis in Refiners*. CatTech. 1998, 02.
- [5] Avidan Amos. *Origin, Development and Scope of FCC Catalysis*. Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Studies in Surface Science and Catálisis. 1993, 76, 1-39.
- [6] Sadeghbeigi Reza. *Fluid catalytic cracking handbook*. Ed. Houston, Texas Gulf, 2000, p 368.
- [7] Brooks B.T.; Boord C.E.; Kurtz S.S. *The Chemistry of Petroleum hydrocarbons*. New york : Reinhold, 1954, Capitulo 27, 137-163, Captulo 29, 293,294,310.
- [8] Odette T.; Kennedy E J. FCC Light Cycle Oil: Liability or Opportunity ? AM-00-28, 1-23.
- [9] Wang J.; Li Q.; Yao J. *The effect of metal-acid balance in Pt-loading dealuminated Y zeolite catalysts on the hydrogenation of benzene*. Applied Catalysis A: General. 1999, 184, 181-188.
- [10] Smart L.; Moore E. *Química del estado sólido*. Addison-Wesley Iberoamericana. 1997, 294.
- [11] Weitkamp J. *Zeolites and catalysis*. Solid State Ionics. 2000, 131, 175 -188.
- [12] Bucko T.; Benco L.; Demuth Th.; Hafner J. *Ab initio density functional investigation of the (001) surface of mordenite*. Journal of Chemical Physics. 2002, 117.
- [13] Chen N. Y.; Garwood W. E.; Dwyer F. G. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. Ed. Marcel Dekker, New York. 1996, Capitulo 2, 5-31, Capitulo 3, 37-58, Capitulo 4, 63-109.
- [14] Derouane E.G.; Vedrine J.C. *On the role of shape selectivity in the catalytic conversion of alcohols and simple hydrocarbons molecules on zeolite ZSM-5*. Journal of Molecular Catalysis. 1980, 8, 479-483.
- [15] Derouane E. G. Journal of Molecular Catalysis. 1985, 33, 137.
- [16] Demuth T., Hafner J., Benco L., Toulhoat H. *Structural and Acidic Properties of Mordenite. An ab Initio Density-Functional Study*. J. Phys. Chem B 2000, 104, 4593-4657.

- [17] Wu E.L.; Landonit G.R. Pore Size and Shape Selective Effects in Zeolite Catalysis. Conf., Tokyo, August 17-22. **1986**.
- [18] Mohanty S.; McCormick A.V. Prospects for principles of size and shape selective separations using zeolites. Chemical Engineering Journal. **1999**, 74, 1-14.
- [19] Hugh E. P.; Ries H. E.; Laidler K. J.; Innes W. B. Catalysis. Ed Reinhold. New York. **1954**. 194-228.
- [20] Haag W.O.; Dwyer F.G. Aromatics Processing with Intermediate Pore Size Zeolite Catalysts, paper presented at the Am. Chem. Soc. Nat. Mtg., Boston, Aug. 19, **1979**.
- [21] Wise, J.J. U.S. Pat.3, 251, 897, May, 17, **1996**.
- [22] Sugi Y.; Toba M. Shape-selective alkylation of polynuclear aromatics. Catalysis Today. **1994**, 19, 187-211.
- [23] Nomura M.; Akagi K.; Murata S.; Matsui H. Hydrocracking of polycyclic aromatic compounds using zeolite catalysts: Explanation of product distribution based on a computer aided molecular design study on the interaction of zeolite and substrates. Catalysis Today. **1996**, 29, 235-240.
- [24] Gonzáles Rodríguez Horacio. Tesis Doctoral Análisis de la hidroconversión selectiva de mezclas modelo de gasolina sobre catalizadores metal/HZSM5-alúmina. Facultad de Química, UNAM. México, 2003, 136.
- [25] Rodríguez, G.M. La difracción de los rayos X. Alhambra, **1982**.
- [26] Delanaay F. Characterization of Heterogeneous Catalysts. Ed. Marcel Dekke, N.Y. **1984**.
- [27] Wachs I.E. Characterization of Catalytic Materials. Ed. Butterworth-Heinemann. **1992**.
- [28] Yacamán M.J.; Reyes J. Microscopía Electrónica. Una visión del microcosmos. Edit. Fondo de Cultura Económica, México, **1995**.
- [29] Busca G. The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction. Catalysis Today, **1996**, 27, 323-352.
- [30] Little L.H. Infrared spectra of adsorbed species. Ed. Marcel Dekker Inc. New York, **1967**.
- [31] Hair M.L. Infrared Spectroscopy in surface chemistry. Ed. Marcel Dekker Inc. New York, **1967**.
- [32] Masucci, Caldwell G.W. Modern Practice of Gas Chromatography. Ed. Wiley-Interscience. Capítulo 6, New York, **1995**.
- [33] Solomons T.W. Química Orgánica. Ed. Limusa. **1988**. Apéndice 1

- [34] Agudo L.A.; Benitez A.; Fierro J.L.; Palacios M.J. Surface Properties of Molybdenum-impregnated ZSM5 catalysts. J. Chem. Soc. Faraday trans, **1992**, 88(3), 385-390.
- [35] Onyestyák G.; Pál Borbély G.; Beyer H.K. Cyclohexane conversion over H-zeolite supported platinum. Applied Catalysis A: General. **2002**, 229, 65-74.
- [36] March J.; Smith M.B. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism, and Structure. Ed. Wiley-Interscience. Capitulo 2, New York, **2001**, 46-50.
- [37] Rautanen P.A.; Aittamaa J.R.; Krause A. O. I. Solvent Effect in liquid phase hydrogenation of Toluene. Ind. Eng. Chem. Res. **2000**, 39, 4032-4039.
- [38] Moreau P., He C.; Liu Z.; Fajula F. Dialkylation of naphthalene with isopropanol over acidic zeolites. Influence of pore structure on selectivity. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical. **2001**, 168, 105-114.
- [39] Carey F.A.; Sundberg R.J. Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms. Ed. Kluwer Academic / Plenum Publishers. **2000**, 136-146.
- [40] Hu L., Xia G.; Qu L.; Li C.; Xin Q.; Li D.; Strong effect of transitional metals on the sulfur resistance of Pd/HY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for aromatic hydrogenation. Journal of Molecular Catalysis: Chemical. **2001**, 171, 169-179.
- [41] Rautanen P.A.; Aittamaa J.R.; Krause A. O. I. Liquid phase hydrogenation of tetralin on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Chemical Engineering Science. **2001**, 56, 1247-1254.
- [42] Moreau P.; Liu Z.; Fajula F.; Joffre J.; Selectivity of large pore zeolites in the alkylation of naphthalene with tert-butyl alcohol: analysis of experimental results by computational modelling. Catalysis Today. **2000**, 60, 235-242.
- [43] Leal H. K. Tesis de Licenciatura en proceso de redacción. Unidad de Investigación en Catálisis, Facultad de Química, UNAM, **2003**.
- [44] Lemberon J.L.; Guisnet M. Phenantrene Hydroconversion as a potential test reaction for the hydrogenating and cracking properties of coal hydroliquefaction catalysts. Applied Catalysis. **1984**, 13, 181-192.
- [45] Sugi Y.; Tawada S.; Sugimura T.; Kubota Y.; Hanaoka T.; Matsuzaki T.; Nakajima K.; Kunimori K. Shape-selective isopropylation of biphenyl over H-mordenites Relationships of bulk products and encapsulated products in the pores. Applied Catalysis A: General. **1999**, 189, 251-261.
- [46] Langlois G.E.; Sullivan R.F. Chemistry of Hydrocracking. Advanced Chemical Serie. **1970**, 97, 38.
- [47] Welters W.J.J.; Vorbeck G.; Zandbergen H.W.; Van de Ven L.J.M; Van Oers E.M.; Haan J.W. Na-Y Supported Molybdenum Sulfide Catalysts. I. Catalysts Prepared via Impregnation with Ammonium Heptamolybdate. Journal of Catalysis. **1996**, 161, 819-828.
- [48] Anderson J.A.; Pawelec B.; Fierro J.L.; Arias P.L.; Duque F. Appl. Catal. **1993**, 99,55.