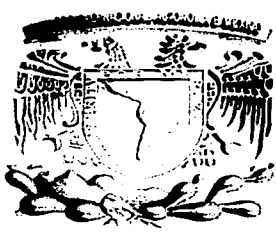


00521
75



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE LA HIDROCONVERSIÓN
SELECTIVA DE UNA MEZCLA MODELO
DE GASOLINA FCC CON
CATALIZADORES DE W Y DE Mo SOBRE
HZSM-5/ALÚMINA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

KARINA LEAL HERNÁNDEZ



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

2003



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

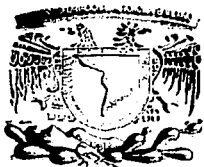
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

encontrar al menos un elemento de A que sea menor que el de B .

PAGINACION

DISCONTINUA

Encontrar al menos un elemento de A que sea menor que el de B .



Jurado asignado:

Presidente	Prof. Luis Cedeño Caero
Vocal	Prof. Rogelio Cuevas García
Secretario	Prof. Horacio González Rodríguez
1er. Suplente	Profa. Aida Gutiérrez Alejandre
2º. Suplente	Prof. Jorge Ramírez Solís

Sitio donde se desarrolló el tema

Unidad de investigación en Catálisis (UNICAT)

Laboratorio 225, conjunto E. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.

Asesor

Dr. Horacio González Rodríguez

Supervisor Técnico

Dr. Jorge Ramírez Solís

Sustentante

Karina Leal Hernández

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DEDICATORIAS

■ *A mis padres, por que la vida me hizo afortunada desde el momento en que nací con ellos, por que siempre me han dado todo su amor y el fruto de su esfuerzo.*

■ *A mi esposo, por recordarme con su llegada que la vida es una dulce fragancia que hay que disfrutar antes de que se esfume. A todos nos envuelve, pero pocos la perciben.*

■ *A mis hermanos, Lore y Dany, por que han compartido conmigo momentos divertidos, alegrías y tristezas.*

■ *A la familia Elorza Barbosa: Sr. Sergio, Sra. Violeta, Waldo y Viole, por estar siempre dispuestos a brindarme su apoyo, su compañía y su corazón.*

AGRADECIMIENTOS

- ❑ *A Adrianita, por ser amiga y acompañarme en esto.*
- ❑ *A Ale e Itzel, por darle un toque de alegría a todo lo que encuentran a su paso.*
- ❑ *A mi asesor, Horacio, por darme la oportunidad de trabajar bajo su tutela, además de compartir sus conocimientos con paciencia.*
- ❑ *Al Dr. Jorge Ramirez por permitirme formar parte del equipo del laboratorio de la UNICAT durante todo este tiempo.*
- ❑ *A mi jurado el Dr. Luis Cedeño y el M. en C. Rogelio Cuevas por sus valiosas observaciones.*
- ❑ *A la Dr. Aida Gutiérrez, por estar siempre dispuesta a ayudar y por su apoyo en las caracterizaciones de Raman, UV e Infrarrojo.*
- ❑ *A Ivan Puente, por su apoyo en la caracterización de Microscopia.*
- ❑ *A la M. en C. Cecilia Salcedo Luna por la caracterización por DRX.*
- ❑ *A todos los académicos, compañeros y laboratoristas de la UNICAT, por hacer mi estancia en el laboratorio más agradable.*

■ *Se agradece el apoyo económico que para la realización de la presente tesis otorgaron:*

- *La Dirección General de Asuntos del Personal Académico (D. E. G. A. P. A.) a través del proyecto IN112802: "Estudio espectroscópico de la interacción de compuestos de azufre e hidrocarburos aromáticos presentes en cortes de petróleo con catalizadores de hidrotratamiento".*
- *IMP-FIES a través del proyecto 98-118-II: "Investigación fundamental para soportar el desarrollo de tecnología de refinación para la reducción de azufre en gasolina".*

"No tenemos derecho de consumir felicidad sin producirla"

-George Bernard Shaw-

ÍNDICE

I. Introducción	1
Objetivo	5
II. Antecedentes	6
II. i. Procesos de refinación.....	6
II. ii. Problemática de la gasolina FCC.....	7
II. iii. Proceso de hidroconversión selectiva (HCS).....	9
II. iv. Componente ácido del catalizador: zeolita.....	9
II. v. Componente metálico.....	12
II. vi. Matriz.....	13
II.vii. Posibles rutas de reacción.....	14
III. Procedimiento experimental	17
III. i. Preparación del catalizador monofuncional.....	17
III. ii. Preparación del catalizador bifuncional.....	18
III. iii. Preparación de los catalizadores bifuncionales de W y P.....	19
III. iv. Caracterización de los catalizadores.....	19
a) Espectroscopia de Raman.....	19
b) Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).....	20
c) Microscopía electrónica de alta resolución (HREM).....	23
d) Difracción de rayos X (DRX).....	24
e) Fisisorción de N ₂ a 77K.....	25

f) Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	26
III. v. Experimentos catalíticos.....	28
III. vi. Caracterización de los productos de reacción.....	30
IV. Resultados y discusión. Estudio de caracterización	33
IV. i. Identificación de especies por medio de su vibración molecular.....	33
IV. ii. Enlaces químicos y coordinación de metales de transición.....	37
IV. iii. Dispersión de las especies MoS ₂ y WS ₂	40
IV. iv. Estructuras cristalinas.....	43
IV. v. Propiedades texturales de los catalizadores.....	45
IV. vi. Grupos hidroxilo de la zeolita HZSM-5.....	47
Discusión de las caracterizaciones.....	51
V. Resultados y discusión. Experimentos de hidroconversión selectiva	53
V. i. Actividad catalítica.....	53
V. ii. Distribución de Productos.....	55
V. iii. Eficiencias de isomerización (gi) y de captación (gc).....	57
V. iv. Relaciones iC ₄ /nC ₄ y 2MC ₆ /3MC ₆	59
V. iv. Comparación del comportamiento de los diferentes catalizadores.....	62
V. v. Pérdida de líquido (ΔRL), Ganancia de número de octano(ΔRON), Ganancia de Barril octano (ΔBO).....	65
V. vi. Discusión de los resultados de hidroconversión selectiva.....	70
VI. Conclusiones	73

Apéndice A	75
Apéndice B	78
Apéndice C	80
Bibliografía	84

I. INTRODUCCIÓN

Entre los diferentes cortes que conforman el pool de gasolina, el corte proveniente de la unidad de desintegración catalítica (FCC), es el que contiene una mayor cantidad de azufre y nitrógeno. Para eliminar estos contaminantes se ha propuesto aplicar un proceso de hidrotreatmento (HDT) utilizando catalizadores de Ni/Mo o Co/Mo soportados en alúmina. Sin embargo, durante la operación de este proceso se produce la hidrogenación de las olefinas, disminuyendo el número de octano del producto final, y por lo tanto el valor de la gasolina [1].

Para la recuperación del número de octano (RON) después del hidrotreatmento, resulta, entonces, necesario aplicar un proceso de hidroconversión selectiva (HCS), en el cual mediante el uso de catalizadores bifuncionales, se logra la recuperación del número de octano a través de la conversión de compuestos de bajo RON a compuestos con alto RON como se muestra en la Figura 1.

Comúnmente el catalizador bifuncional utilizado en el proceso de hidroconversión selectiva consistía de zeolita HZSM-5 soportada en una matriz de alúmina como la función ácida y molibdeno sulfurado como la función metálica [1, 2, 3]. Sin embargo, en la literatura [4, 5] se ha encontrado que en estado sulfurado

sulfurado el tungsteno es más hidrogenante que el molibdeno, lo cual podría modificar la selectividad en el proceso de hidroconversión selectiva. En el presente estudio se propone utilizar W como función hidrogenante para el catalizador empleado en el proceso de hidroconversión, por lo que se espera que la selectividad hacia productos de isomerización se incremente. Esto se puede explicar analizando la transformación de n-heptano y tolueno a través del mecanismo bifuncional. Existen diversos estudios tanto experimentales como teóricos que sirven como base para establecer los mecanismos de reacción presentes en los procesos de reacción bifuncionales, [3, 6].

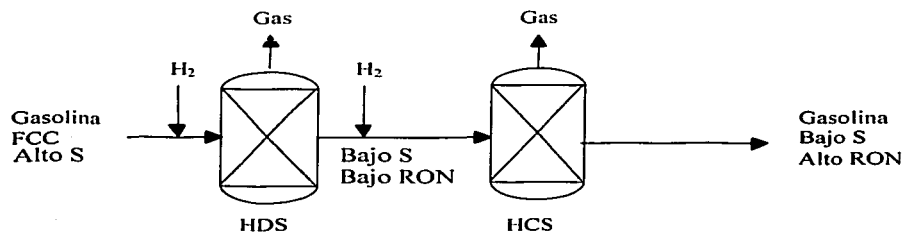
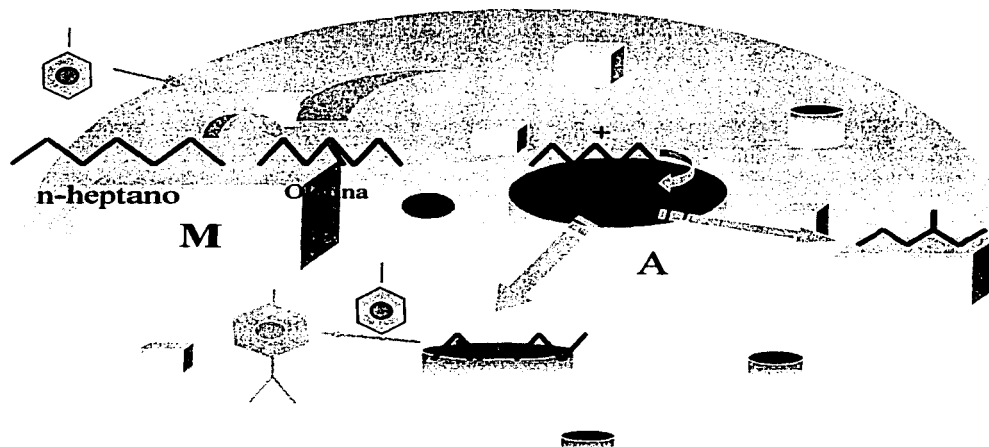


Figura 1. Proceso en serie de hidrot ratamiento-hidroconversión selectiva.

En la etapa inicial el n-heptano es transportado a un sitio metálico, donde se adsorbe y se deshidrogena, formando así una olefina, la cual es desorbida y transportada en la fase gas hacia un sitio ácido. Consecutivamente la olefina es

adsorbida en el sitio ácido, formando un ion carbenio. Este ion carbenio sufre una isomerización, la cual es considerada como el paso lento de la reacción. Posteriormente existen dos posibles rutas de reacción. La primera consiste en la desorción del ion carbenio a la fase gas como una olefina, seguida del transporte hacia un sitio metálico en el cual se hidrogenará para formar una isoparafina (Figura 2).



M = Función Metálica

A = Función Ácida

Figura 2. Hidroconversión bifuncional de una mezcla de n-heptano-tolueno.

En la segunda ruta se lleva a cabo la desintegración del ion carbenio en los sitios ácidos produciendo así un ion carbenio pequeño el cual al reaccionar con el

tolueno propiciará la formación de productos alquilados. Por lo tanto al contar con una función hidrogenante fuerte se facilita el mecanismo de hidrogenación – deshidrogenación, por lo que se agiliza la formación de isómeros, los cuales pueden contribuir de forma importante al incremento de octano.

En este proyecto se analizó el efecto que causa la incorporación de tungsteno como función hidrogenante de catalizadores W/HZSM5-Alúmina, sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión de una mezcla modelo de n-heptano -tolueno-metilciclohexano. Para dicho análisis se tomó como referencia el comportamiento de formulaciones equivalentes de catalizadores de Mo/HZSM5-Alúmina sobre dichos parámetros de caracterización. Para entender el comportamiento de dichos catalizadores en los experimentos de hidroconversión selectiva, resultó necesario conocer las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, por lo tanto se realizaron y analizaron las caracterizaciones de espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectancia difusa, microscopia electrónica de alta resolución, difracción de rayos X, fisorción de N₂ y espectroscopia de infrarrojo.

OBJETIVOS

- Analizar el efecto de la incorporación de tungsteno como función hidrogenante de los catalizadores W/HZSM-5/Al₂O₃, sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión de una mezcla modelo de gasolina FCC (nC₇- Tol- MCH)
- Relacionar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores W/HZSM-5/Al₂O₃ y Mo/HZSM-5/Al₂O₃, con los resultados de actividad catalítica y selectividad de los experimentos de hidroconversión selectiva.

II. ANTECEDENTES

II. i Procesos de refinación.

El crudo es una mezcla de un número virtualmente infinito de diferentes moléculas de hidrocarburos: parafinas, cicloparafinas, aromáticos y moléculas que contienen heteroátomos, principalmente azufre, nitrógeno, vanadio y níquel. Para transformar el petróleo crudo a productos terminados se requiere de una gran variedad de procesos de transformación, [7]. La Figura 3, provee un esquema simplificado de una refinería típica de petróleo donde se destacan los procesos involucrados en la producción de combustible líquido.

Una de las unidades más importante de una refinería de petróleo es la unidad de desintegración catalítica o FCC (Fluid Catalytic Cracking). Esta unidad se alimenta con la corriente proveniente de la destilación al vacío del crudo, llamada VGO (gasóleo de vacío), después de haber sido hidrotratada, y en ocasiones con una parte o toda la fracción de crudo con el punto de ebullición más elevado, llamada residuo. En el proceso de FCC se utiliza un catalizador ácido que cuenta con cristales de aluminosilicatos conocidos como zeolitas. Dicho proceso es muy eficiente para la desintegración de estas corrientes con alto punto de ebullición a productos más ligeros.

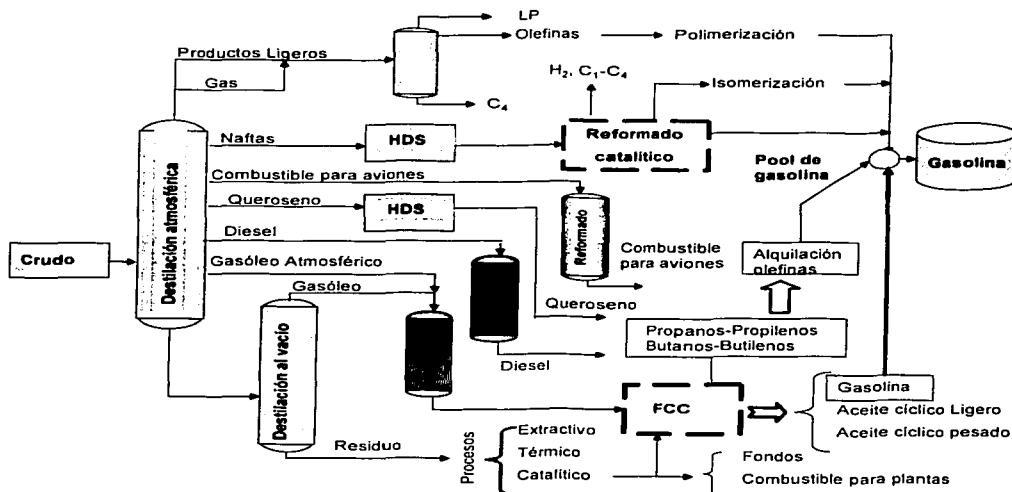


Figura 3. Esquema simplificado de una refinería

II. ii. Problemática de la gasolina FCC.

La corriente proveniente de la unidad de FCC es el principal contribuyente de azufre en la gasolina, aportando cerca de 90% del azufre total. Para reducir el contenido de azufre en la gasolina se aplica un proceso de hidrotratamiento, el cual se considera una opción viable para reducir las emisiones contaminantes de las moléculas no deseadas, (Tabla 1). Durante el hidrotratamiento de la gasolina FCC no se remueve únicamente el azufre, también las olefinas son saturadas, lo cual no es deseable ya que el número de octano (Apéndice A) de la gasolina disminuye, Figura 4.

Tabla 1. Procesos de Hidrotratamiento utilizados en una refinería [1]

Procesos de Hidrotratamiento	
HDS	Hidrodesulfuración de moléculas con azufre, produciendo H ₂ S
HDN	Hidrogenación de moléculas con nitrógeno, produciendo NH ₃
HDO	Hidroxigenación de moléculas con oxígeno, produciendo H ₂ O
HDA	Hidrodearomatización, hidrogenación de anillos aromáticos y cicloparafinas
HDA	Hidrodemetalización, produciendo metales sulfurados
HCR	Hidrodesintegración. Conversión del gas proveniente de la destilación al vacío a combustibles, por medio de hidrogenación, desintegración y procesos de hidroconversión.

Algunos procesos han sido desarrollados para contrarrestar tal efecto, en los que se combina un proceso de HDS y un tratamiento que permita recuperar el número de octano. En el presente trabajo se estudiará el proceso de hidroconversión selectiva, el cual permite recuperar el número de octano de la gasolina [2.8].

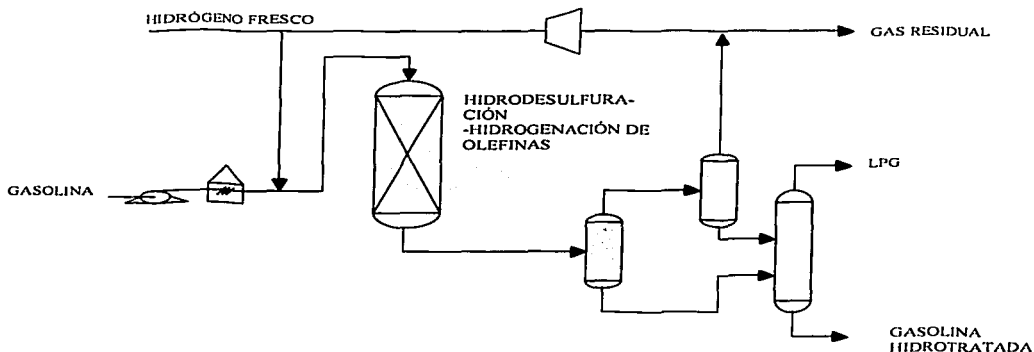


Figura 4. Proceso de hidrotratamiento de la gasolina FCC [1].

II. iii. Proceso de Hidroconversión selectiva (HCS).

Entre las principales reacciones del proceso de hidroconversión selectiva se encuentran la desintegración, isomerización, alquilación, hidrogenación y deshidrogenación, [2, 9], las cuales se llevan a cabo, generalmente, sobre catalizadores bifuncionales.

Los dos principales objetivos del proceso de HCS son la obtención de un alto rendimiento líquido, (RL), así como también que el producto de reacción presente el mayor número de octano posible. El parámetro que engloba estas dos propiedades es el barril octano (BO), el cual es el resultado del producto del RL fraccional por el RON.

En este estudio se propone a la zeolita HZSM-5 como componente ácido del catalizador monofuncional sobre una matriz de γ - alúmina. Como componente metálico se comparará el comportamiento entre el W y el Mo.

II. vi Componente ácido del catalizador: zeolita.

Las zeolitas encontradas en la naturaleza se conocieron por casi 250 años como silicoaluminatos minerales, ejemplo de esto es la mordenita. Hoy en día las estructuras zeolíticas son de gran interés para la catálisis, todavía se encuentran zeolitas en su forma natural pero tienen un valor limitado ya que estas cuentan con impurezas no deseadas, su composición química varía de un depósito a otro o de

una capa a otra en el mismo depósito, por lo que su composición no se puede optimizar para las diferentes aplicaciones catalíticas.

Con la aparición de las zeolitas sintéticas de 1948 a 1955 esta clase de materiales porosos llegaron a jugar un papel importante en la catálisis. Un hecho importante fue la introducción de las zeolitas X y Y a escala industrial en el proceso de FCC de destilados pesados en 1962.

Después del periodo de 1962, los catalizadores zeolíticos se utilizaron en procesos adicionales en el campo de la refinación del petróleo y la petroquímica básica [10]. Dentro de estos procesos uno de los más importantes es aquel destinado a la elevación del número de octano de las gasolinas ligeras a través de reacciones de isomerización [2, 8, 9].

La zeolita utilizada en el presente estudio se emplea principalmente para la alquilación de aromáticos, isomerización de xilenos y desintegración de parafinas lineales. Las propiedades de esta zeolita permiten que el proceso se realice en forma selectiva debido a su tamaño de poro mediano (aprox. 5Å), lo cual le da la característica de presentar selectividad de forma (Apéndice B) hacia las parafinas lineales principalmente [11]. Esta zeolita se caracteriza por su alta resistencia a la desactivación por formación de carbón, además de su resistencia mecánica. En la Figura 5 [12] se presenta la estructura de la zeolita ZSM-5.

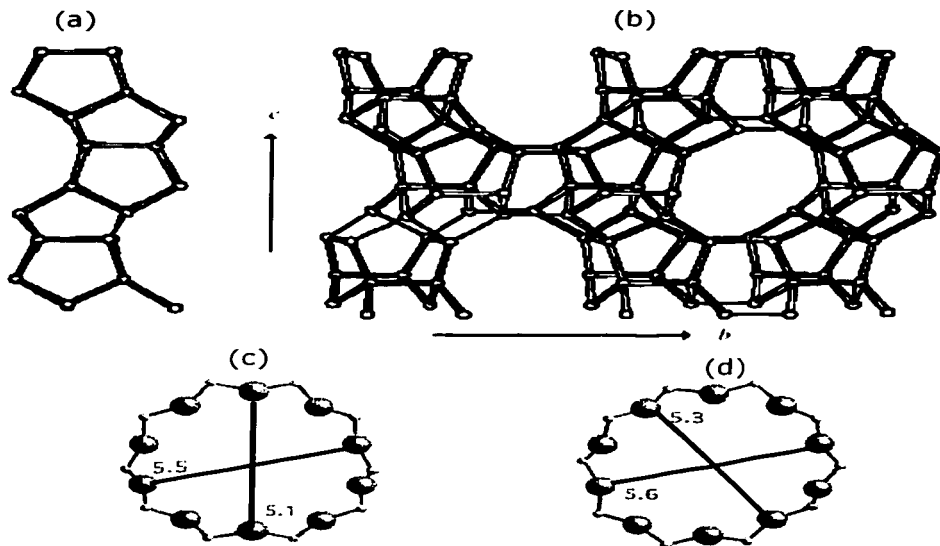


Figura 5. Estructura de la zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 es miembro de la familia "pentasil" (Figura 5a y 5b), con alto contenido de sílice. Su estructura se distingue por poseer dos tipos de canales estructurales formados por diez anillos. Un tipo de canal "zigzag", con cavidades casi circulares con dimensiones de 5.1 x 5.5Å (Figura 5c), y otro tipo de canal recto con cavidades elípticas con dimensiones de 5.3 x 5.6Å (Figura 5d). La intersección de los canales forma una cavidad que tiene un diámetro de aproximadamente 9Å, y es probablemente el lugar donde se encuentran los sitios

ácidos. En la forma hidrogenada esta zeolita, posee acidez de tipo Brönsted y de tipo Lewis, con grupos OH localizados en los canales estructurales [10]. La presencia de los sitios ácidos permite llevar a cabo reacciones de desintegración de las moléculas de hidrocarburos.

II.v. Componente metálico.

La elección del tipo de metal varía de acuerdo con la aplicación y la relación deseada de actividad/ selectividad. En los procesos catalíticos de hidrotratamiento, las combinaciones más comunes de los elementos activos del catalizador son CoMo, NiMo y NiW. Los catalizadores con CoMo son excelentes, para los procesos de hidrodesulfuración, pero son menos activos para la hidrogenación y la hidrogenación de aromáticos. Por otro lado, los catalizadores con NiMo son muy buenos para la hidrogenación. Por lo tanto, los catalizadores con NiMo son generalmente preferidos para el tratamiento de alimentaciones insaturadas. De las tres combinaciones mencionadas, el catalizador con NiW tienen la actividad más alta para la hidrogenación de aromáticos, y también es activo para las reacciones de hidrodesintegración [4].

Existe una gran cantidad de estudios acerca de los catalizadores con Mo (Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃), en cambio, se han realizado pocas investigaciones acerca de las propiedades catalíticas del tungsteno. Por estudios previos se conoce que el tungsteno (VI) es muy estable en medio acuoso, [13] por lo tanto, es más soluble que el Mo, lo que permite mejores condiciones de impregnación.

Por otro lado, la interacción de las especies WO_3 con la alúmina es mayor a la interacción de MoO_3 , por lo tanto, se presentan diferencias en los catalizadores sulfurados de Mo/Al_2O_3 y W/Al_2O_3 , [4].

De estudios recientes [3, 14-20] se sabe que la solubilidad tanto del heptamolibdato de amonio como la del metatungstato de amonio mejora al adicionar fósforo (P) a la solución de impregnación del catalizador, debido a la asociación de molibdatos o tungstos con el fósforo, formando fosfomolibdatos o fosfotungstos respectivamente, mejorando así la dispersión de la fase activa. Estos compuestos soportados en alúmina realizan una excelente función catalítica y se ha encontrado que bien dispersos en el soporte muestran una alta actividad catalítica en la alquilación de aromáticos [14-16].

En el presente estudio, se incorporó fósforo a la solución de impregnación de los catalizadores con tungsteno con el objeto de mejorar la dispersión del dicho metal, así como la actividad y selectividad del catalizador.

II. vi. Matriz

Como su nombre lo indica, la matriz es la base estructural del catalizador, ya que al ser un material poroso, proporciona un área superficial adecuada para la dispersión de la fase activa. En algunos casos este soporte puede presentar también cierta actividad catalítica, aunque en la mayoría de los casos es una fase inactiva. Además la matriz provee una mejor resistencia mecánica al catalizador.

Para esta investigación se decidió utilizar γ -alúmina como matriz, la cual también sirve de medio de dilución para la zeolita.

II. vii. Posibles rutas de reacción.

En el proceso de hidroconversión selectiva con una actividad ácida fuerte, los compuestos intermediarios de reacción son los iones carbenio. Estas especies intermediarias son producidas en un sistema bifuncional mediante la deshidrogenación del n-heptano en los sitios metálicos del catalizador [6], posteriormente la olefina formada se adsorbe en un sitio ácido de Brønsted, y se convierte en el ion carbenio intermediario.

La distribución de productos obtenida en la hidroconversión de la mezcla modelo de gasolina, se puede explicar utilizando el mecanismo clásico para los catalizadores bifuncionales, y la química del ion carbenio, [21].

La etapa de iniciación del mecanismo de hidroconversión selectiva comienza con la deshidrogenación tanto del n-heptano como del metilciclohexano, formando las olefinas correspondientes. Estas especies insaturadas se desorben de los sitios metálicos y se transportan a los sitios ácidos, donde son adsorbidos, produciendo los iones carbenio correspondientes, con los cuales se llevarán a cabo las reacciones de desintegración, isomerización y alquilación.

Los compuestos ligeros ($-C_4$) se obtienen por dos mecanismos diferentes. El primero sigue la ruta de hidrogenólisis en un sitio metálico, que consiste en la

ruptura y saturación de los enlaces C-C de la parafina lineal de la mezcla (n-heptano), produciéndose así hidrocarburos saturados pequeños como C₁-C₂. La segunda ruta es el mecanismo bifuncional clásico, donde una vez formados los iones carbenio en la etapa de iniciación, son desintegrados mediante una escisión β, produciendo un ion carbenio y un olefina pequeña. Esta última puede desorberse y aparecer como producto en la fase gas o bien transportarse a un sitio metálico en donde se saturará produciendo una parafina ligera.

Los iones carbenio pequeños que se producen en la reacción de desintegración pueden ser utilizados como intermediarios en la reacción de alquilación directa del tolueno, para formar parte de los compuestos alquilados del grupo C₈₊.

Una ruta probable para la obtención de los isómeros del grupo C₅-C₇, es la isomerización de los iones carbenio lineales adsorbidos en los sitios ácidos, mediante el mecanismo del ciclopropano protonado [6, 21]. Posteriormente el ion carbenio, producto de la reacción de isomerización, será desorbido y transportado a un sitio metálico donde se formará el producto saturado.

Una segunda ruta en la formación de los compuestos C₅-C₇, puede darse por medio de una reacción de alquilación alifática seguida de desintegración. En este mecanismo una olefina de la fase gas reacciona con un ion carbenio adsorbido en un sitio ácido para formar ion carbenio de mayor peso molecular, el cual puede desintegrarse formando una olefina y un ión carbenio.

La formación de las cicloparafinas puede explicarse mediante la isomerización vía ciclopropano protonado de los iones carbenio cíclicos que se obtienen a partir del metilciclohexano, presente en la mezcla de reacción. Por otro lado, es posible que este tipo de compuestos se produzcan a partir de la ciclización de iones carbenio (C₅-C₇) seguido de una reacción de hidrogenación, [21].

Para finalizar este capítulo cabe mencionar que el diseño adecuado de los catalizadores para el proceso de hidroconversión selectiva permite obtener un mayor rendimiento líquido, así como un incremento del número de octano de la mezcla, por lo tanto es importante analizar con detenimiento las propiedades de cada uno de los componentes del catalizador. La variación del componente metálico (W o Mo), la adición de fósforo a los catalizadores con W y la utilización de la zeolita HZSM-5 permitirá contar con más elementos para el diseño adecuado de un catalizador para el proceso de hidroconversión selectiva.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se describe el procedimiento experimental para la preparación de los catalizadores así como una descripción del equipo y procedimiento utilizado para las pruebas de actividad catalítica.

III. i. Preparación del catalizador monofuncional

Se prepararon 20 gramos de catalizador monofuncional, el cual consiste de 20% de zeolita HZSM-5 y 80% de γ - Alúmina, esta última se obtiene por medio de la calcinación de la Boehmita catapal "B". En estudios previos se comprobó que por cada 5.085 g de Boehmita catapal "B" se obtienen 3.846 g de γ - Alúmina, relación con la cual se calculó la cantidad necesaria de Boehmita para obtener la γ - Alúmina deseada (ver cálculos en el Apéndice C).

Como primer paso se formó el gel por medio de la peptización del 10% de la Boehmita catapal "B", al cual se le agregaron 5 ml de agua desmineralizada y 5 ml de ácido fórmico por cada 0.6 g de boehmita. Una vez formada la mezcla esta se agitó durante 1.5 h aproximadamente y se dejó reposar durante 2 h, obteniendo así el gel. La boehmita restante en polvo se mezcló con la zeolita y se homogeneizó manualmente en un mortero. La mezcla de polvos se añadió al

gel, y la pasta resultante se agitó hasta lograr la consistencia adecuada. Posteriormente, la pasta se colocó en una jeringa para formar los extruídos sobre una placa de vidrio. Los extruídos formados se dejaron secar durante 12 h a temperatura ambiente. Una vez secos estos, se trituraron en un mortero y se tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula de 0.149 -0.25 mm. El catalizador obtenido se secó en una estufa a 120°C y posteriormente se calcinó a una temperatura de 600°C durante 4 h, con una rapidez de calentamiento de 1°C/min.

III. ii. Preparación de los catalizadores bifuncionales con W o Mo

La incorporación del metal sobre el catalizador monofuncional se realizó por el método de impregnación incipiente por volumen de poro. Las sales utilizadas para impregnación de tungsteno (W) y de molibdeno (Mo) fueron las siguientes:

- Metatungstato de Amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
- Heptamolibdato de Amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Antes de la impregnación se determinó el volumen de poro del catalizador monofuncional. Para determinar el volumen de poro se tomaron 3 g del catalizador monofuncional y se impregnó con agua desmineralizada, dando un valor de 0.8 ml/ gcat. Una vez determinado el volumen de poro se realizaron los cálculos para impregnar el catalizador monofuncional con la solución acuosa de los metales correspondientes (ver cálculos en el Apéndice C).

El catalizador impregnado se dejó madurar durante 24 horas con el fin de que

la concentración metálica alcanzará uniformidad en el soporte. Concluido el tiempo de maduración se introdujo a la estufa durante 4 h a 140°C para eliminar el exceso de solvente. Posteriormente los catalizadores fueron calcinados a 500°C durante 4 h para obtener el óxido precursor de catalizador.

III. iii. Preparación de los catalizadores bifuncionales con W y P

El método de impregnación, secado y calcinado de los catalizadores con W-P fue similar al que se describió previamente. Sin embargo, la preparación de la solución impregnante fue diferente. El primer paso fue solubilizar en agua la cantidad correspondiente de H_3PO_4 , para obtener el porcentaje en peso deseado de P (1.5% y 3%). Posteriormente se agregó el Metatungstato de amonio a esta solución. Se prepararon catalizadores de 3%W1.5%P y de 6%W3%P (ver cálculos en el Apéndice C).

III.iv. Caracterización de los catalizadores

La caracterización fisicoquímica de los catalizadores se realizó mediante las siguientes técnicas:

a) Espectroscopia de Raman.

Esta técnica se fundamenta en el efecto RAMAN. Cuando una radiación monocromática de alta energía interacciona con especies químicas, la radiación dispersada ya no será monocromática, sino que contendrá fotones cuya energía es producida por la suma o la substracción de la energía de radiación original con

energías de transición vibracional de las especies [22]. La espectroscopia RAMAN y de infrarrojo son métodos complementarios para el estudio de vibraciones moleculares. Las intensidades de las bandas de absorción del IR dependen del cambio del momento dipolar que se produce por variaciones en la geometría molecular para la vibración específica, mientras que las intensidades de las bandas RAMAN dependen del cambio de polarizabilidad asociado con la vibración. En consecuencia los enlaces que poseen un carácter iónico tienden a dar señales intensas de IR y los enlaces con un carácter covalente producen señales RAMAN intensas [23]. Esta técnica se utilizó para analizar las estructuras superficiales de las especies metálicas en los catalizadores bifuncionales.

Las muestras se analizaron bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente en un espectrómetro FT-RAMAN Nicolet, modelo 950, con un detector de Germanio y un láser Nd: YAG, en la región de frecuencia de 50 a 3500 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} .

b) Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-VIS) es una técnica capaz de caracterizar la superficie y el seno de catalizador. Abarca las regiones de IR (infrarrojo), visible y UV (ultravioleta) del espectro. La absorción de radiación electromagnética en la región UV-visible transfiere la cantidad necesaria de energía ($h\nu$) para provocar transiciones en los niveles de energía electrónicos de los enlaces de las moléculas causando la excitación de los electrones del estado

basal al estado excitado, Figura 6.

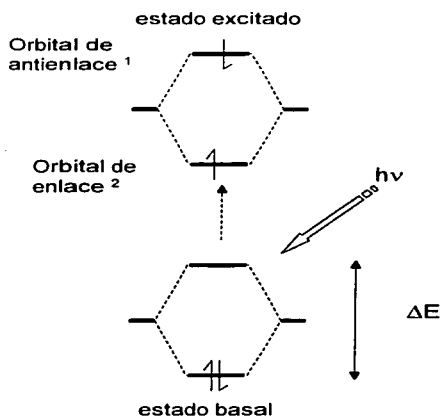


Figura 6. Excitación de los electrones en una muestra debida a la absorción de un fotón.

Las moléculas absorben radiación UV por debajo de 150 nm, donde las longitudes de onda electromagnéticas cuentan con la energía necesaria para causar la excitación de electrones en el enlace σ^3 . Consecuentemente las moléculas en la atmósfera absorben esta radiación, y por lo tanto el análisis en esta región requiere técnicas especiales de vacío.

Los espectrómetros de UV-visible operan sobre el principio de "doble rayo", un

¹ El orbital de mayor energía recibe el nombre de orbital de antienlace.

² El orbital de menor energía se denomina orbital de enlace.

³ Los enlaces σ son enlaces con sección transversal circular que se forman por superposición extremo con extremo de dos orbitales atómicos.

rayo de luz UV pasa a través de la muestra y el otro pasa a través de una celda de referencia. El espectrómetro tiene dos lámparas, una emite luz en el intervalo de 200- 300 nm (UV) y otra en el intervalo de 330 –700 nm (visible). La luz emitida por la primera fuente pasa a través del difractómetro, el cual dispersa la luz en sus longitudes de onda que la componen. Esta luz es dividida por un espejo óptico curvo en dos rayos de la misma intensidad, uno de los cuales pasa a través de la muestra, y otro a través de la referencia. Cada rayo es enfocado a un detector, el cual mide la relación de intensidad de los dos rayos y la diferencia es automáticamente convertida y reportada como absorbancia [42].

En los espectros obtenidos, la reflectancia difusa medida (R_S) en las muestras se relaciona con la reflectancia de la referencia (R_R) como:

$$R_\infty = R_S / R_R$$

El espectro de reflectancia difusa esta constituido por la función de Kubelka – Munk $F(R_\infty)$, [24]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

donde R_∞ se encuentra en función de la longitud de onda. Esta técnica proporciona información de los enlaces químicos, la coordinación y el grado de oxidación de sólidos con iones de metales de transición. Además se puede

obtener información directa de la estructura electrónica y primera esfera de coordinación de los iones examinados. En un estado de oxidación particular, se pueden estudiar también el tipo, número y coordinación de los ligantes.

En este caso, las mediciones de los espectros UV-VIS se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un equipo Cary 5E Varian en los intervalos de UV-VIS-NIR usando politetrafluoroetileno como referencia.

c) Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)

Un microscopio electrónico analítico es un instrumento construido a base de una columna de electrones que puede dividirse en el cañón de electrones o fuente de electrones de alta energía y los 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.

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 μm) con un haz fijo y se adapta un sistema electrónico para la amplificación de la imagen realizada con electrones transmitidos y difractados, esta técnica se conoce como microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes obtenidas con esta técnica pueden ser desde 1000 hasta 400 000 aumentos con resolución detallada de menos de 1nm.

En el presente estudio se hace uso de la microscopía de transmisión para medir la distribución y la morfología de los cristales WS_2 o MoS_2 según sea el caso. La caracterización de las muestras se realizó dispersando la muestra en una solución de n-heptano sobre una rejilla de cobre cubierta con carbón para ser examinadas en un microscopio electrónico Jeol 4000 EX con un a resolución de punto a punto de 0.18 nm.

d) Difracción de rayos X (DRX)

En esta técnica un haz de rayos X ($\lambda \sim 0.5\text{-}2 \text{ \AA}$) se hace incidir sobre una muestra, y como consecuencia se observa una difracción de rayos X monocromáticos, cuyas líneas de difracción son producidas por el arreglo repetitivo de planos cristalinos. Dicha difracción obedece la ley de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) donde d es el espaciamiento entre los planos de la 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 [24]. Esta técnica proporciona información adicional sobre las propiedades estructurales de los catalizadores, cristalinidad, tamaño de cristal, etc. [24, 25].

La estructura cristalina de los diferentes catalizadores fue verificada utilizando difracción de rayos X en polvo. Los difractogramas fueron obtenidos en un rango de $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ en un difractómetro Phillips PW 1050/25, usando una radiación Cu K α con Fe filtrado ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y una velocidad de goniómetro de $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$.

e) Fisisorción de N₂ a 77 K.

Generalmente las propiedades texturales se determinan por medio de experimentos de fisisorción de gases, a condiciones cercanas a su punto de ebullición (para nitrógeno a 77 K). En teoría, haciendo uso de las isothermas generadas en los experimentos de adsorción, se puede determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa, y si además se conoce el área ocupada por cada molécula de adsorbato, entonces es posible estimar, con un modelo adecuado, el área superficial del sólido.

El modelo de BET generalmente aplica para sólidos con macroporos o mesoporos, sin embargo para sólidos como las zeolitas, que contienen microporos, este modelo produce estimaciones imprecisas. Por lo tanto, los catalizadores que

incluyen zeolita en su composición se analizaron en términos de los valores estimados de volumen de poro total y de microporo, empleando el método "t-plot" [26].

Los experimentos de fisisorción de N_2 se realizaron en un equipo ASAP 2100 de Micromeritics a una temperatura de 77 K. Antes de realizar los experimentos de adsorción de N_2 las muestras de catalizador fueron sometidas a un proceso de limpieza por 2 h a 270 °C a condiciones de vacío (presiones menores de 10 μm de Hg). Una vez limpia la superficie del catalizador, se dosificó N_2 a diferentes presiones (P/P_0) y se midió la presión de equilibrio del N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Con esta información se calculó el volumen de N_2 adsorbido, permitiendo construir de esta forma las isotermas de adsorción y desorción.

f) Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La espectroscopia de infrarrojo es una de las herramientas más importantes en la caracterización de catalizadores. La región después de la parte visible del espectro es llamada región infrarroja (IR). En 1800, Hershel observó que al colocar un termómetro en el rayo de luz infrarroja se detectaba una temperatura mayor a la temperatura del ambiente y que al colocar una muestra de agua entre el rayo y el termómetro la temperatura disminuía. Esta diferencia de temperaturas es una medida de la absorción de la luz infrarroja. La absorción varía con la longitud de onda de la luz infrarroja en la que se coloque la muestra. La espectroscopia de infrarrojo es la medida de la absorción de luz infrarroja en una

muestra.

Cuando una molécula absorbe luz esta comienza a vibrar. La radiación en la región media ($\sim 4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) del infrarrojo corresponde a la vibración de las moléculas. Para medir la absorción de luz infrarroja en la muestra esta es comparada con la absorción de luz infrarroja del medio sin la muestra (referencia). El haz de luz infrarroja es alternado de la muestra a la referencia. Este es reenfocado con un espejo y reflejado dentro de un dispersor de la luz. La dispersión de la luz es reenfocada y enviada al detector. Este genera una señal eléctrica proporcional a la cantidad de luz que brilla sobre él. Alternando el haz de luz de la referencia a la muestra se genera una corriente oscilante. La amplitud de esta señal oscilante indica la cantidad de luz infrarroja absorbida por la muestra. La frecuencia del haz se cambia para generar así el espectro que será interpretado, el cual es construido con la respuesta del detector contra la frecuencia.

La espectroscopia de IR y la espectroscopia de Raman son herramientas muy valiosas en las investigaciones de inorgánicos en el estado sólido [27, 28, 29]. Tanto los métodos de espectroscopia vibracional de IR y los de Raman son útiles para determinar: la fuerza de los enlaces en las unidades moleculares, en particular de los enlaces de hidrógeno; enlaces intermoleculares característicos; distorsión de unidades moleculares en varios sitios del arreglo; la estructura de unidades moleculares en sólidos; la coordinación de los iones metálicos; el espacio entre

grupos simétricos; y muchas otras propiedades físicas [26, 27, 34].

En el presente estudio se hizo uso de esta técnica de caracterización, para conocer la interacción de los componentes metálicos del catalizador con los grupos hidroxilo de la zeolita HZSM-5.

III. v. Experimentos catalíticos

El equipo utilizado para las pruebas de actividad catalítica consta de una tubería de $\frac{1}{4}$ de pulgada a través de la cual es transportada la mezcla de reacción por una bomba de alta presión XPER- CHROM modelo 400, hasta el reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 1cm y 30 cm de longitud. El reactor cuenta con un controlador de temperatura para mantener condiciones de operación isotérmicas. Las mezclas de sulfuración y de reacción son precalentadas antes de llegar al reactor por una resistencia adicional instalada en la línea de alimentación al reactor. La presión del sistema es controlada por una válvula controladora de presión tipo "back pressure". Una vez realizada la reacción el producto resultante es transportado a través de una serie de condensadores para evitar perdidas del líquido por evaporación. El muestreo de la fase gaseosa se realiza en el venteo del sistema de reacción. En la Figura 7 se muestra un diagrama del equipo de reacción.

Como primer paso se carga el reactor con 1g (aprox.1.2 ml) de catalizador poniendo una cama de material inerte (carborondum) en la parte inferior del catalizador, así como en la parte superior del mismo. Este soporte proporciona

una mejor distribución del flujo de la mezcla de reacción antes de reaccionar con el catalizador, además de mantener fijas las partículas de catalizador en la base del reactor tubular. Posteriormente se sella el reactor y se presuriza con un flujo de N_2 de 200 ml/min hasta alcanzar la presión de 400lb/in², y se realiza la prueba de hermeticidad.

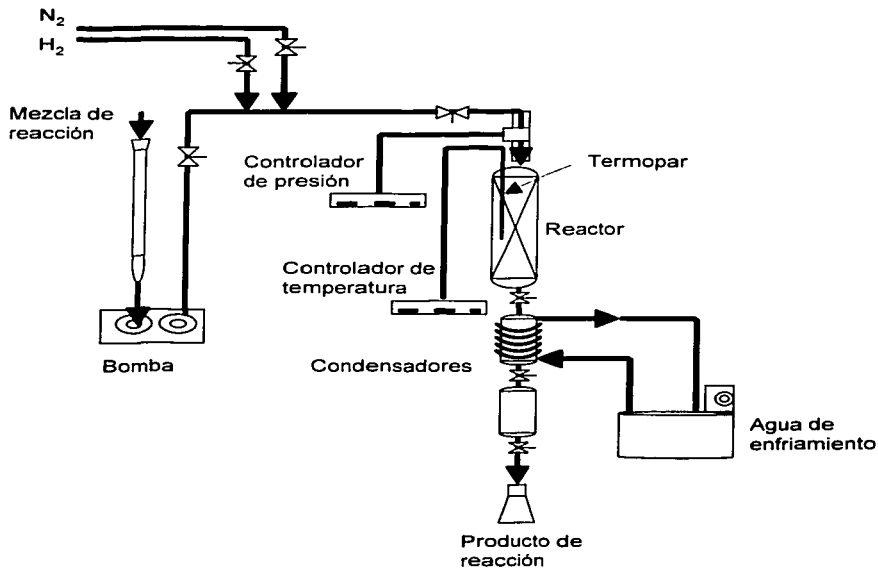


Figura 7. Equipo de reacción

Cuando se ha comprobado que no hay fugas se inicia la activación del catalizador, alimentando N_2 con un flujo de 200ml/min, calentando a 2.5°C/min hasta alcanzar los 150°C, temperatura a la cual se mantendrá durante 1h. Durante este periodo

se retira el exceso de humedad presente en el catalizador.

Después del tratamiento con N_2 los catalizadores bifuncionales son sometidos a un proceso de sulfuración para obtener el sulfuro del metal correspondiente antes de iniciar la reacción. Para sulfurar el catalizador se utiliza una mezcla de CS_2 (3.1% peso)/ciclohexano alimentada con un flujo de 0.1 ml/min y se mezcla con un flujo de H_2 de 120 ml/min. Este pre-tratamiento se lleva a cabo durante un período de 4h a una temperatura de $400^\circ C$. Concluido el pre-tratamiento se procede a la etapa de reacción, para lo cual se ajustan las condiciones de operación ($315^\circ C$ y $400lb/in^2$) y se purga la bomba de líquido con la carga correspondiente.

En el caso del catalizador monofuncional no es necesario el proceso de sulfuración, por lo tanto después de la prueba de hermeticidad, se alimenta H_2 (120 ml/min) y se calienta hasta la temperatura de reacción.

La mezcla de reacción esta compuesta con un 70% vol. de n-heptano (C7), 20% vol. de tolueno, 10% vol. de metilciclohexano (MCHA) y 150 ppm de S como CS_2 , la cual se alimenta mezclada con una bomba de alta presión a un flujo de 0.3 ml/min. Las muestras líquidas se tomaron a intervalos de una hora durante 3 horas.

III. vi. Caracterización de los productos de reacción

El producto líquido se analizó en un cromatógrafo marca Hewlett Packard 5890 serie II, el cual esta equipado por un inyector automático (modelo 7673 GC / SFC)

y un detector de ionización de flama. Las muestra gaseosas se inyectaron manualmente utilizando una jeringa especial para el muestreo de gases. Para el análisis de las muestras modelo se empleó una columna HP-PONA de 0.2 mm de diámetro y 50m de longitud. Esta columna ofrece el número de platos teóricos suficientes para separar con buena resolución los componentes de cortes de gasolina.

La identificación de los productos de reacción se realizó utilizando estándares cromatográficos y espectroscopia de masas.

En el método de estándares se inyecta un componente puro o mezclas de componentes conocidos bajo el mismo programa de análisis de las muestras problema, posteriormente se determina su tiempo de retención y se genera una base de datos. De esta forma, las muestras problema se comparan contra la base de datos, de acuerdo a los tiempos de retención. En el presente trabajo se utilizó un estándar certificado PIONA constituido por n-parafinas, olefinas, isoparafinas, cicloparafinas y aromáticos que se encuentran en el intervalo de puntos de ebullición de la gasolina.

Por otro lado, se empleo la técnica de espectrometría de masas para corroborar la identificación de los compuestos desconocidos e identificar a otros que no se encontraban en la base de datos generada con estándares cromatográficos . Para este análisis se utilizó un equipo HP GCD plus GI800B compuesto por un cromatógrafo de gases acoplado con un detector de ionización de electrones. En

dicho cromatógrafo se separan los componentes de la mezcla 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 ion basándose en su señal.

La interpretación del espectro de masas permite regularmente la identificación directa 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 asigna una determinada estructura química al compuesto desconocido.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN

IV. i. Identificación de especies metálicas por medio de su vibración molecular.

Espectroscopia de Raman

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de espectroscopia Raman con la finalidad de contar con información estructural de las especies metálicas en los catalizadores con W , Mo y W-P sobre HZSM-5/ Al_2O_3 . En la gráfica 1 se presentan los espectros Raman de las muestras de los catalizadores con 3% y 6% de Mo, y 3% y 6% de W .

En el espectro del catalizador con 6%Mo se pueden apreciar bandas intensas en 955, 910 y 821 cm^{-1} , en tanto que para el catalizador con 3%Mo se localizaron bandas en 940, 922 y 825 cm^{-1} En la literatura se reporta que las bandas más intensas para los enlaces Mo-O se localizan en 996, 821, 667, y 285 cm^{-1} , siendo más intensa la banda localizada en 821 cm^{-1} [36]. La banda correspondiente a los enlaces Mo=O se reporta en 940 cm^{-1} [30], (Tabla 2). Basandose en estos antecedentes y en las bandas encontradas en los espectros Raman para los catalizadores con Mo se puede deducir que en ambos catalizadores con 3%Mo y

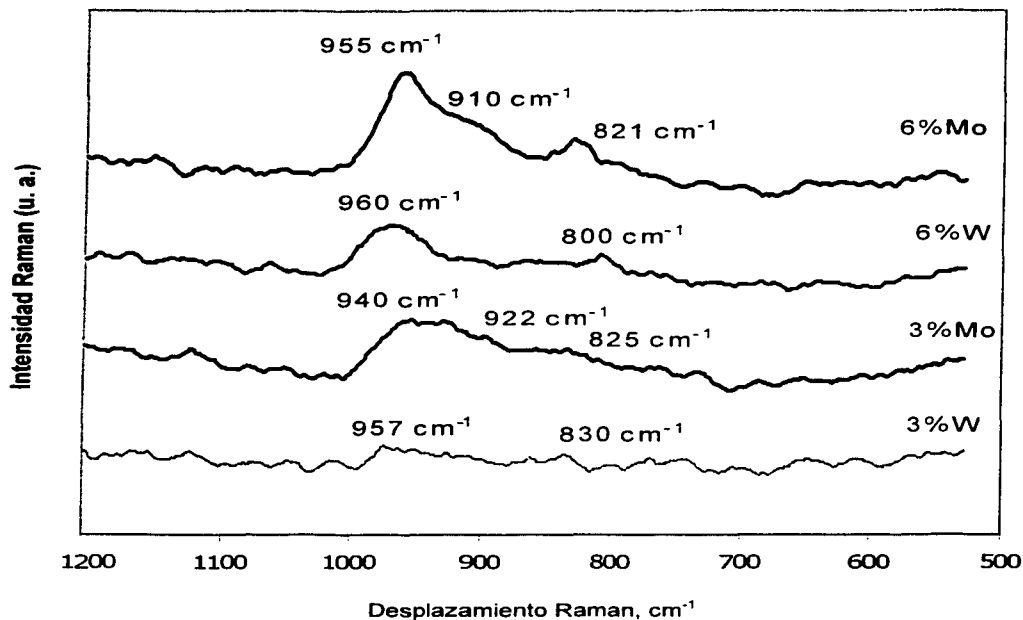
con 6%Mo se presentaron los dos tipos de enlaces antes mencionados. Los enlaces Mo-O indican la presencia de especies de molibdeno en coordinación octaédrica (955 y 821 cm^{-1} muestra con 6%Mo, y 940 y 825 cm^{-1} muestra con 3%Mo) y los enlaces Mo=O corresponden a especies de molibdeno en coordinación tetraédrica (910 cm^{-1} muestra con 6%Mo y 922 cm^{-1} muestra con 3%Mo).

Tabla 2. Asignación de las bandas reportadas para las especies de Mo o W por espectroscopia Raman.

Especie	Bandas asignadas a esta especie
Mo-O	930-970 cm^{-1} , [30], 996, 821,667,285 cm^{-1} , [36]
Mo=O	940 cm^{-1} , [30]
W-O	740-980 cm^{-1} , [17, 37, 40]
W=O	913-1060 cm^{-1} , [17, 37, 40]

En el caso de los catalizadores con tungsteno la localización de las bandas correspondientes a los enlaces W-O y W=O es similar a la de las bandas para las especies de Mo. La banda en el intervalo de 740 a 980 cm^{-1} es asignada a enlaces W-O en la coordinación octaédrica y la banda entre 913 y 1060 cm^{-1} se asocia a los enlaces terminales W=O, [17, 37, 40]. En la gráfica 1 se puede apreciar que el espectro del catalizador con 6%W presentó bandas en 960 y 800 cm^{-1} , en tanto que en el espectro del catalizador con 3%W se localizaron bandas en 957 , 908 y 830 cm^{-1} . La banda en 960 cm^{-1} sugiere la presencia de enlaces W=O sobre el soporte del catalizador con 6%W , y la banda en 800 cm^{-1} indica la presencia de

enlaces W-O.

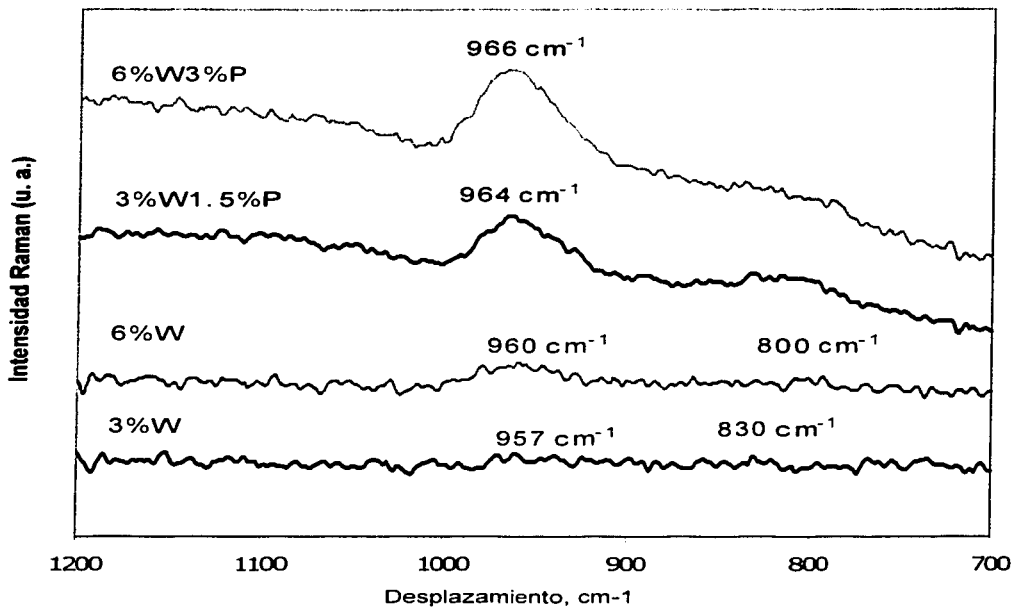


Gráfica 1. Espectros Raman de los catalizadores bifuncionales con W o Mo sobre HZSM-5/Al₂O₃.

En el catalizador con 3%W, los enlaces W=O se asocian a la banda centrada en 957cm⁻¹, y los enlaces W-O a la banda localizada en 830 cm⁻¹.

Los resultados obtenidos con la espectroscopia de Raman se pueden relacionar con la aglomeración de las especies metálicas sobre el soporte del catalizador analizado. En los espectros de los catalizadores con W se puede apreciar claramente, que las intensidades de las bandas correspondientes a las especies metálicas que interaccionan con el soporte ($W=O$) son más intensas que las especies octaédricas de tungsteno, lo cual se puede relacionar con una baja aglomeración del W sobre el soporte HZSM-5/ Al_2O_3 . En el caso del de molibdeno, por estudios previos [36] se ha encontrado que el espectro Raman de la especie cristalina MoO_3 presenta una banda intensa alrededor de 821 cm^{-1} , por lo tanto, las bandas encontradas en 821 cm^{-1} y 825 cm^{-1} en los espectros Raman de los catalizadores con Mo analizados en este estudio se pueden relacionar con dicha especie. Por lo tanto, estos resultados se pueden relacionar con la aglomeración de especies metálicas, en los catalizadores con Mo.

En la gráfica 2 se observa que los espectros Raman de los catalizadores con 3%W1.5%P y con 6%W3%P presentaron bandas intensas en 966 y 964 cm^{-1} respectivamente. Basándose en las referencias encontradas en la literatura [17, 37], estas bandas se asocian a los enlaces terminales $W=O$. En los espectros de dichas muestras no se aprecia la banda correspondiente a los enlaces $W-O$, por lo tanto, la ausencia de esta banda sugiere una buena dispersión de las especies de tungsteno en el soporte HZSM-5/ Al_2O_3 .



Gráfica 2. Espectros Raman de los catalizadores bifuncionales con W y W-P sobre HZSM-5/Al₂O₃

IV. ii. Enlaces químicos y coordinación de iones de metales de transición.

Espectroscopia de reflectancia difusa, DRS-UV-visible.

En la gráfica 3 se presentan los espectros DRS UV-vis, $F(R_{\infty})$, contra la longitud de onda (nm), correspondientes a las muestras de los catalizadores con 1,3 y 6% Mo o W, y con 3%W1.5%P y 6%W3%P.

Los espectros correspondientes a los catalizadores con 1%Mo y 3%Mo

presentaron dos bandas, en 242 nm y 290 nm, mientras el catalizador con 6%Mo presentó sólo una banda en 242 nm. En la literatura, la banda en el intervalo de absorción de 200 – 300 nm es atribuida a la coordinación tetraédrica de Mo^{6+} , mientras que la coordinación octaédrica de Mo^{6+} desarrolla una banda alrededor de 260-400 nm, [30, 32, 33]. (Tabla 3).

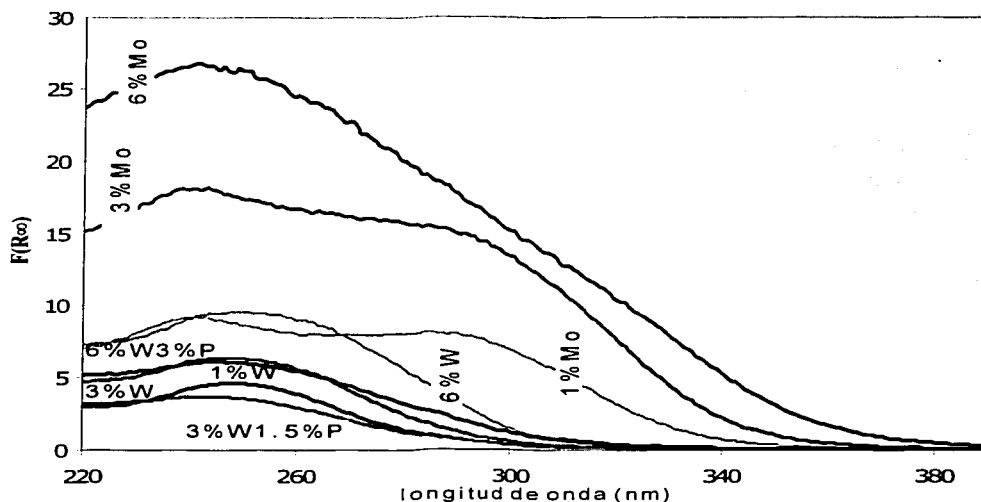
Tabla 3. Asignación de las bandas reportadas para las especies de Mo o W con espectroscopia de reflectancia difusa, UV.

Especie	Bandas asignadas a esta especie
Mo^{6+} , coordinación octaédrica	260-400, [30, 32, 33]
Mo^{6+} , coordinación tetraédrica ⁻	200 –300 nm, [30, 32, 33]
WO_3	250-350nm y 350-440nm, [31]
WO_4^{2-}	205-225nm y 254 nm , [31]

Las dos bandas en los espectros UV de los catalizadores con 1 y 3% de Mo, se pueden atribuir tanto a las especies de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica como octaédrica. En cambio, en la muestra de catalizador con 6%Mo, la presencia de una sola banda ancha centrada en 240nm, se puede atribuir a que la concentración de especies tetraédricas fue más pronunciada comparada con las especies octaédricas de Mo.

Analizando los espectros UV correspondientes a los catalizadores con 1, 3 y 6 %W, se observó una banda en la región de 240 –270 nm. En la literatura la región asignada a la coordinación tetraédrica de W^{6+} con oxígeno, WO_4^{2-} , se

localiza en 205-225nm y 254 nm [31], en donde la banda de absorción de esta especie es máxima.



Gráfica 3. Espectros UV de los catalizadores de Mo, W y W-P sobre HZSM5/AL₂O₃.

La presencia de la coordinación octaédrica de W^{6+} , en las especies WO_3 es representada por una banda de absorción que se extiende de la región de 250 a 350 nm a la región de 350 a 440 nm [31] con una absorción máxima para esta especie en el intervalo de 380-400 nm [34, 37]. De acuerdo con estos datos, la banda localizada en la región de 240-270 nm, en los espectros UV de los catalizadores con W, corresponde a la coordinación tetraédrica de W^{6+} (WO_4^{2-}).

Sin embargo, no se observó la presencia de las bandas asociadas a las especies WO_3 , por lo tanto, se puede considerar que la formación de las especies WO_3 en los catalizadores con W es poco significativa. Estos resultados indican que existe una mejor dispersión de dicho metal en comparación con la dispersión del Mo sobre el soporte HZSM-5/ Al_2O_3 , debido a la formación prácticamente nula de especies cristalinas de WO_3 .

En los espectros de los catalizadores que contienen W-P se observó la misma banda que en los espectros de los catalizadores con W sin fósforo (240-270nm), por lo tanto, la especie predominante en estos catalizadores fue W^{6+} en coordinación tetraédrica (WO_4^{2-}), lo cual coincide con los resultados obtenidos en los espectros Raman para los catalizadores con 3%W1.5%P y con 6%W3%P, en donde se aprecia que predominaron las especies de tungsteno disperso.

IV.iii. Dispersión de las especies MoS_2 y WS_2 .

Microscopía Electrónica de alta Resolución (HREM).

El uso de la técnica de microscopía electrónica de alta resolución permitió obtener información más clara de la dispersión y tamaño de las fases MoS_2 y WS_2 . Se tomaron micrografías de los catalizadores con 6%Mo, 6%W, sobre zeolita HZSM-5 y sobre el soporte HZSM-5/ Al_2O_3 . También se tomaron micrografías del catalizador con 3%W1.5%P / HZSM-5 / Al_2O_3 . Para poder contar con más elementos para el análisis cualitativo de las micrografías se midieron 50 cristales

de WS_2 o MoS_2 , por cada muestra analizada.

En general se observó una buena dispersión de la fase metálica en las micrografías de las diferentes muestras de catalizador (Figuras 8), sin embargo, la dispersión de dichas fases fue menor en la muestra de catalizador con HZSM-5 como soporte. Para poder apreciar los cambios en la dispersión relativa de MoS_2 o WS_2 , se midió la longitud y el número de capas de los cristales de MoS_2 y WS_2 en los diferentes catalizadores. En el catalizador con 6%Mo / HZSM-5 la mayoría de los cristales de MoS_2 tuvieron una longitud entre 47 y 62 Å, la mayor parte de estos apilados en 4 capas. En la muestra 6%Mo/HZSM-5/ Al_2O_3 se observó que los cristales de MoS_2 tuvieron menores dimensiones (47- 52 Å) y se encontraban apilados en 2 y 3.

Para la muestra 6%W/HZSM-5 la longitud predominante de los cristales de WS_2 se encontró entre 20 y 41Å, apilados en 2 y 3 capas. En tanto, que en el catalizador con 6%W/HZSM-5/ Al_2O_3 la mayoría de los cristales de WS_2 presentaron longitudes entre 24 y 41Å y se encontraban menos apilados (2 capas) que en la muestra 6%W / HZSM-5.

En las micrografías de la muestra 3%W1.5%P/ HZSM-5/ Al_2O_3 se encontraron cristales de WS_2 hasta de 82Å aunque la mayoría presentaron longitudes de entre 30 - 60 Å. En esta muestra la mayoría de los cristales se encontraban bien dispersos, aunque algunos cristales presentaron apilamiento de dos capas.

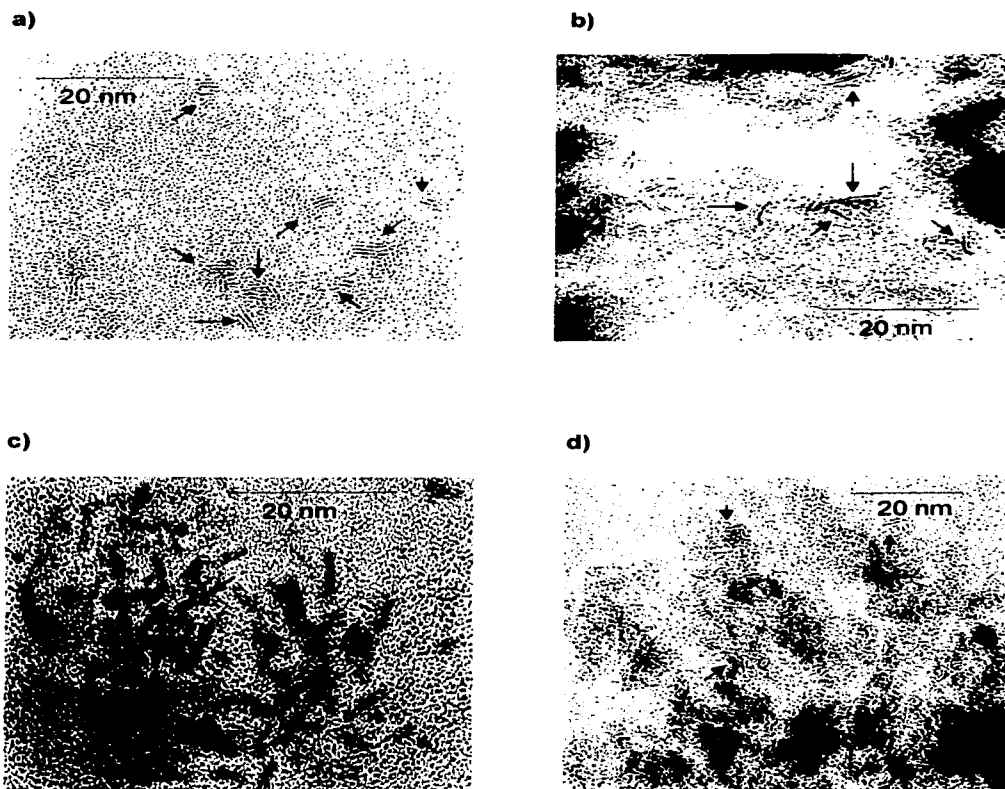


Figura 7. Micrografía de HREM para los catalizadores a) 6%W / HZSM-5 b) 6%W / HZSM-5/ Al₂O₃ c)6%Mo / HZSM-5 d)6%Mo / HZSM-5 / Al₂O₃. Las flechas indican los cristales WS₂ o MoS₂ según sea el caso.

Los resultados obtenidos de esta caracterización muestran que al incorporar la alúmina al soporte, los cristales de MoS_2 o WS_2 se dispersaron mejor. Este comportamiento se debe a que la interacción de las especies de W o Mo con la alúmina es más fuerte comparada con la HZSM-5, por lo tanto, se dificulta el apilamiento de las especies sulfuradas y mejora la dispersión.

Se observó que los cristales de MoS_2 presentaron mayor apilamiento sobre el soporte que los cristales de WS_2 , lo cual deja ver que la dispersión del tungsteno sobre el soporte fue mejor comparado con el Mo.

IV. iv. Estructuras cristalinas.

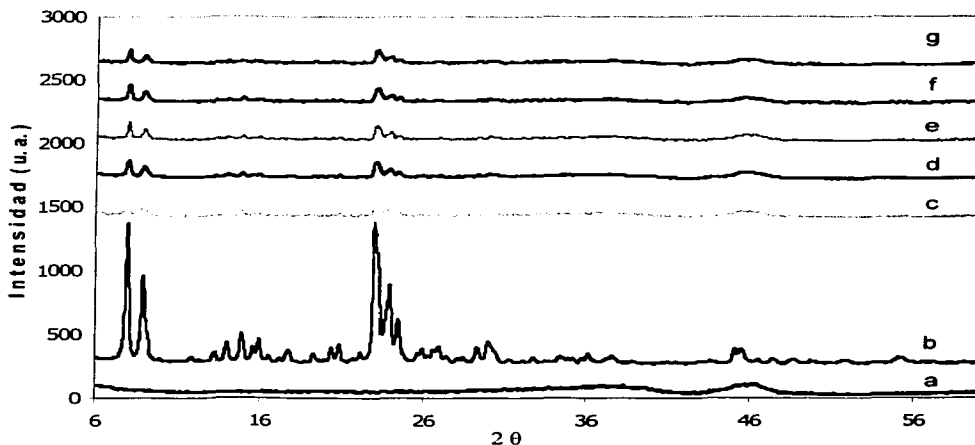
Difracción de rayos X (DRX).

En la gráfica 4 se muestran los difractogramas resultantes de la caracterización por difracción de rayos X para las muestras de catalizador monofuncional y para los catalizadores bifuncionales con Mo, W y W-P.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta bandas en 37.93 , 44.95 y 67° [34] y la zeolita presenta bandas más intensas en 8.9 , 9.8 , 15.84 , 24.12 , 28 , 31° [32, 38]. El difractograma de la muestra de catalizador monofuncional fue el resultado de la combinación de los difractogramas de la alúmina y zeolita HZSM-5.

Se encuentra en la literatura que las bandas desarrolladas por las especies cristalinas MoO_3 , se localizan en $2\theta = 12.8$, 39.1 y 25.8° [32, 38]. Sin embargo, en el difractograma del catalizador con 3%Mo no se detectaron bandas relacionadas

con las especies de MoO_3 , únicamente se observó la disminución en las intensidades de las bandas correspondientes al catalizador monofuncional. Este resultado coincide con lo reportado por Chen L. et al. [32] y López Agudo A. et al. [38], los cuales encontraron que para bajas cargas de Mo no se detectaban cristales de MoO_3 , en cambio cuando la carga de molibdeno excede el 10% se observaba la presencia de estas especies.



Gráfica 4. Difractogramas de los catalizadores: (a) Al_2O_3 , (b) HZSM-5, (c) HZSM-5/ Al_2O_3 , (d) 3%Mo/HZSM-5/ Al_2O_3 , (e) 3%W/HZSM-5/ Al_2O_3 , (f) 3%W1.5%P/HZSM-5/ Al_2O_3 , (g) 6%W/ HZSM-5/ Al_2O_3 .

Las bandas en los difractogramas de DRX sólo confirman la presencia de cristales largos ($> 40\text{\AA}$) y no provee información acerca de la presencia o ausencia de los cristales de óxidos metálicos pequeños. Como se observó en los resultados de DRS-UV-vis, las especies de MoO_3 se encontraban presentes en los

catalizadores con Mo, por lo tanto, los resultados de DRX nos sugieren que los cristales de MoO_3 tienen dimensiones menores a 40\AA o su concentración es baja.

Las bandas asociadas a las especies cristalinas WO_3 se reportan en 23.12 , 23.60 y 24.38° [17, 34]. Karakonstantis et al. [34] encontró que las especies cristalinas de WO_3 se pueden apreciar en los espectros DRX cuando la carga de WO_3 es mayor al 18% en peso, sobre el soporte. En los difractogramas de los catalizadores con W analizados en el presente estudio, no fue posible observar las bandas relacionadas a las especies cristalinas de WO_3 . En los difractogramas de los catalizadores con W-P, no se observaron las bandas relacionadas con la presencia de especies cristalinas WO_3 , por lo tanto los cristales de WO_3 en dichos catalizadores son pequeños.

En general, para los difractogramas de las diferentes muestras de catalizador Metal / HZSM-5- Al_2O_3 analizadas, se apreció la disminución de intensidad de las bandas correspondientes al catalizador HZSM-5- Al_2O_3 , lo cual se debe a un posible efecto de dilución provocado por la adición de los metales (Mo, W o W-P).

IV. iv Propiedades texturales de los catalizadores.

Fisorción de N_2 .

La caracterización textural se realizó por el método de fisorción de N_2 . Los resultados de la Fisorción de N_2 para los catalizadores con Mo, W y W-P, se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de fisiorción de N₂ para diferentes muestras de catalizador.

Catalizador	Área especifica m ² /g cat	Volumen de poro cm ³ /g	Volumen microporo cm ³ /g	Diámetro promedio de poro (Å ^o)
HZSM-5	425.0 ⁴	0.129	0.106	-
Al ₂ O ₃	264.1	0.461	0.002	44.3
HZSM-5(20)-Al ₂ O ₃	275.3	0.408	0.019	-
Mo(3)/ HZSM-5(20)-Al ₂ O ₃	271.3	0.398	0.017	-
Mo(6)/ HZSM-5(20)-Al ₂ O ₃	261.1	0.382	0.015	-
W(3)/ HZSM-5(20)-Al ₂ O ₃	273.2	0.402	0.018	-
W(6)/ HZSM-5(20)-Al ₂ O ₃	270.0	0.400	0.017	-
3%W1.5%P/ HZSM-5	386.1	0.117	0.084	-
6%W3%P/ HZSM-5	316.7	0.112	0.080	-

El área específica del catalizador monofuncional no sufrió cambios significativos al incorporar 3% de W o Mo. Para el catalizador con 6% Mo, se observó un decremento del 5% en el área específica. En tanto, que para la carga más alta de W (6%) el decremento en el área específica fue de tan sólo 2%. En general, para los catalizadores con W o Mo el decremento en el área específica no fue significativo. La disminución del volumen de microporo para el catalizador con 3%Mo fue de 11%, mientras que el catalizador con 3%W presentó una disminución de 5%. Para los catalizadores con 6% de W o Mo, se observó una

⁴ área especificada por el fabricante de la zeolita.

disminución en el volumen de microporo de 11% y 21% respectivamente.

Las muestras de catalizador con 3%W1.5%W y 6%W3%P sobre zeolita presentaron una disminución en el área específica de la zeolita de 9% y 26% respectivamente. Estas muestras también presentaron una disminución del volumen de microporo de 21% para el catalizador con 3%W1.5%P y de 25% para el catalizador con 6%W3%P. Estos resultados coinciden con estudios previos [15, 16], en los cuales la disminución del área específica y volumen de poro se relacionó con la deposición del fósforo en las cavidades de la zeolita.

IV.v. Grupos hidroxilo de la zeolita HZSM-5

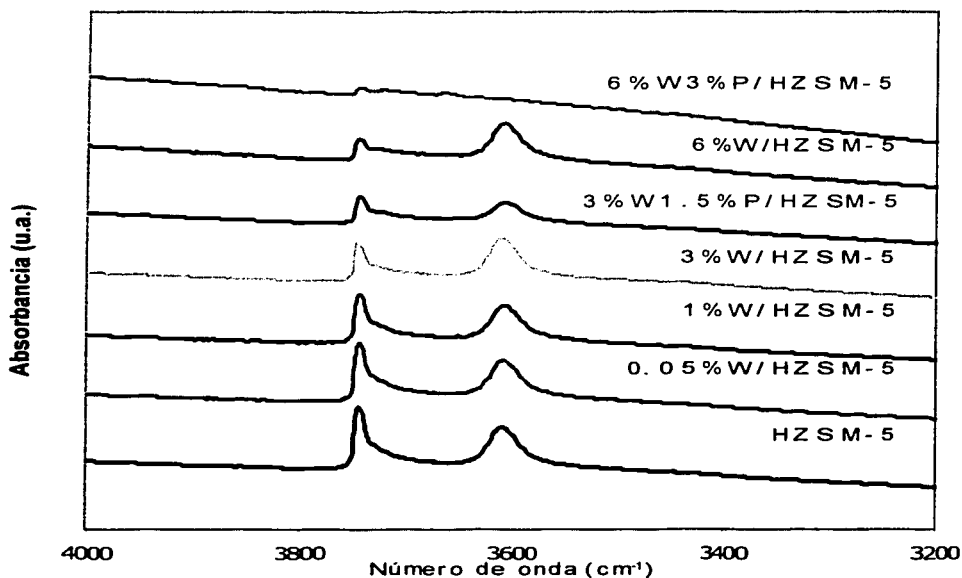
Espectroscopia de infrarrojo (IR)

En la gráfica 5 se presentan los espectros IR para los catalizadores con diferente contenido de W y para los catalizadores 3%W1.5%P y 6%W3%P sobre zeolita HZSM-5. Para el presente estudio, dicha caracterización tiene como objetivo conocer la localización del W sobre la zeolita.

En concordancia con los resultados de estudios reportados en la literatura para catalizadores con zeolita HZSM-5 como soporte, el espectro de la zeolita HZSM-5 mostró una banda centrada en 3744 cm^{-1} que es atribuida a la vibración de los grupos SiOH (grupos silanol) terminales expuestos en la superficie externa de la zeolita [35]. También, se observó una banda ancha en la región de 3620 a 3600 cm^{-1} , la cual se asocia a los grupos hidroxilo enlazados con la coordinación tetraédrica de aluminio Si-OH-Al localizados en las cavidades internas de la

zeolita [41].

En los espectros IR de los catalizadores se puede apreciar que con cargas de tungsteno mayores a 1%, la intensidad de la banda de los grupos silanol disminuyó apreciablemente, indicando que una parte importante de las especies de W se ubica en la superficie externa de la zeolita HZSM-5.



Gráfica 5. Espectros IR de los catalizadores con W y W-P sobre zeolita HZSM-5

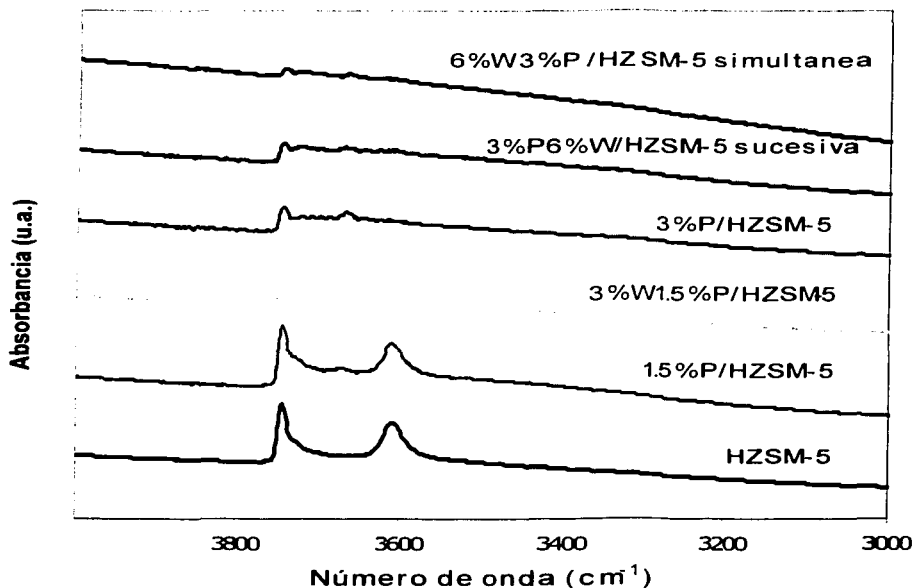
En el caso de los catalizadores que contienen fósforo, se apreció una disminución de la intensidad para ambas bandas, debidas a los grupos OH

internos y externos. Se observó un abatimiento total de los grupos OH internos en el catalizador con 6%W3%P. Sin embargo, en el espectro del catalizador con 6%W no se apreció una disminución significativa de los OH internos, por lo tanto, los fosfotungstatos y el fósforo son los responsables del decremento en la intensidad de la banda asociada a los grupos OH internos de la zeolita.

En la gráfica 6 se observan los espectros de catalizadores de zeolita HZSM-5 con fósforo y los espectros de catalizadores con tungsteno y fósforo, impregnados de forma secuencial y sucesiva. En los catalizadores que contienen únicamente P, se observó una banda en 3670cm^{-1} asociada a los grupos P-OH [15]. Se puede apreciar que en el catalizador con un contenido de 3% P los OH internos no fueron completamente abatidos como sucede con el catalizador con 6% W 3% P.

Este resultado indica que el fósforo interacciona con los sitios ácidos internos de la zeolita, sin embargo, también sugiere que las especies de W-P interaccionan de manera diferente a las especies de fósforo. Comparando el espectro del catalizador que se impregnó primero con 3%P y después con 6%W (3%P6%W) con el del catalizador que fue impregnado de manera simultánea sobre la zeolita, se puede apreciar que no se presentó gran diferencia entre los espectros de ambos. Sin embargo, en el catalizador impregnado de forma sucesiva la intensidad de la banda de los OH externos es mayor a la intensidad de dicha banda en el espectro del catalizador impregnado de manera simultánea. Además, la banda asociada a los OH internos no es abatida por completo. La

formación de los fosfotungstatos depende de la relación P/W en la solución de impregnación, por lo tanto, con la impregnación sucesiva la formación de dichos compuestos no se vio favorecida.



Gráfica 6. Espectros IR de los catalizadores con W-P, P y W-P de impregnación sucesiva sobre HZSM-5.

Discusión de los resultados de caracterización

En los resultados de espectroscopia de Raman se pudo apreciar que las bandas correspondientes a los enlaces W-O fueron menos intensas comparadas con las bandas correspondientes a las especies de Mo-O. En tanto, que los resultados de DRS-UV-vis mostraron que la formación de especies cristalinas de WO_3 sobre el soporte de los catalizadores con W, fue poco significativa. En cambio, la formación de las especies de MO_3 en los catalizadores con Mo fue más notable. Tales resultados se pueden relacionar con la dispersión de las especies metálicas, de esta forma se deduce que el tungsteno se dispersa mejor que el molibdeno sobre el soporte HZSM-5/ Al_2O_3 . Este resultado fue confirmado con los resultados de la caracterización de Microscopía de alta resolución, en los cuales se pudo apreciar que el W se dispersó mejor sobre el soporte que el Mo, ya que se encontró que los cristales de las especies sulfuradas de tungsteno se encontraban menos apilados que los cristales de las especies sulfuradas de molibdeno. Una de las causas de la mejor dispersión del W es su mejor solubilidad y estabilidad en soluciones acuosas en comparación con el Mo, como lo menciona Iwamoto et al. [15] en un estudio realizado sobre catalizadores de hidrot ratamiento con fósforo. Este autor presenta la secuencia de estabilidad de un grupo de aniones de la siguiente forma: $W > Mo > V$. También los autores Baes y Mesmer [13] confirman que el tungsteno es más estable en soluciones acuosas. En el catalizador con 3%W1.5%P se observó una mejor dispersión que en el catalizador con 3%W sin fósforo, coincidiendo con investigaciones encontradas en la literatura [14-20], en

las cuales se menciona que el fósforo propicia la dispersión de las sales metálicas. En los resultados de la caracterización por difracción de rayos X no fue posible apreciar las estructuras cristalinas de los metales (W, Mo o W-P), por lo tanto puede ser que la dimensión de dichos cristales fue menor de 40Å o su concentración fue muy baja. Las propiedades texturales de los catalizadores con W o Mo no sufrieron cambios significativos, en cambio, los catalizadores con fósforo presentaron una disminución significativa en el volumen de microporo al aumentar la carga de fósforo del 1.5% a 3%. Además, el catalizador con 3%P presentó también una disminución importante en su área específica. Estos resultados coinciden con lo observado por Iwamoto y Grimblot [15] sobre la disminución del área específica al incrementar la carga de fósforo en los catalizadores.

Respecto a los grupos hidroxilo de la zeolita HZSM-5, se pudo apreciar, gracias a la espectroscopia de IR, que la ubicación de las especies de W fue principalmente en la superficie externa de la zeolita. En tanto, que los fosfotungstatos y el fósforo interaccionaron con los grupos OH internos y externos de la zeolita.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EXPERIMENTOS DE HIDROCONVERSIÓN SELECTIVA

En la Tabla 5 se presenta la distribución de productos, sus números de octano (RON), la conversión de reactivos y los parámetros que caracterizan la selectividad del sistema (g_i y g_c)⁴, para la hidroconversión de la mezcla de n-heptano-MCH⁵-tolueno. En esta tabla se compara el comportamiento catalítico de los catalizadores bifuncionales con Mo y W tomando como referencia al catalizador monofuncional.

V.i Actividad Catalítica

Como se puede apreciar en la Tabla 5 el componente más reactivo de la mezcla modelo fue el n-heptano. Este resultado se debe tanto a la mayor actividad intrínseca del n-heptano como a su transporte más eficiente en las cavidades de la zeolita, comparado con el MCH o Tolueno [3]. La conversión de esta molécula sobre el catalizador monofuncional fue de 17%, la cual prácticamente se duplicó sobre los catalizadores con 3 y 6 %Mo. Para los catalizadores con W la conversión aumentó de 32% sobre el catalizador con 3%W a 42% sobre el catalizador con 6% de dicho metal. Este resultado pone en evidencia que al aumentar la cantidad de sitios metálicos en el catalizador se facilita el mecanismo de hidrogenación/

⁴ g_i y g_c son las eficiencias de isomerización y de captación definidas en el apartado V.iii.

⁵ MCH: metilciclohexano

deshidrogenación propiciando un aumento de la actividad catalítica. Sin embargo, para los catalizadores con Mo al incrementar la carga de metal sobre el soporte, la generación de sitios metálicos no es tan efectiva, debido a la aglomeración del metal. Este resultado se corroboró con el estudio de caracterización, el cual aportó información sobre la coordinación del metal y el tipo de especies metálicas presentes (espectroscopia Raman y reflectancia difusa UV) y la dispersión de los cristales de WS_2 y MoS_2 (HREM) presentado en el capítulo IV. En estudios previos realizados por los investigadores Jeziorowski y Knözinger [30], con catalizadores de molibdeno sobre alúmina se reportó que al incrementar la carga de metal la cantidad de especies cristalinas MoO_3 presentes en el catalizador aumenta considerablemente.

La actividad catalítica del catalizador con 3%W 1.5%P fue menor a la actividad del catalizador con 3%W sin fósforo. En la literatura se reporta [3] que en los catalizadores bifuncionales soportados sobre SiO_2 y Al_2O_3 , la fuerza de acidez decrece al incorporar fósforo.

La conversión del metilciclohexano (MCH) presentó un incremento aproximado de 187% al incorporar molibdeno en 3 y 6 % en peso al catalizador monofuncional. Para los catalizadores con W, se obtuvo una conversión máxima del MCH con el catalizador con 6% W, la cual aumentó 237% comparada la conversión obtenida con el catalizador monofuncional. En el caso del tolueno, la conversión se incrementó 50% al incorporar el Mo al soporte HZSM-5/ Al_2O_3 , logrando una conversión de 23% con los catalizadores con 3% y 6% Mo. En el caso de los

catalizadores con W, (3% W) la conversión del tolueno fue de 25% y con el catalizador con 6%W se alcanzó un 32% de conversión. Al incorporar fósforo al catalizador con 3%W, tanto la conversión del MCH como la del tolueno fueron menores comparada con la obtenida con el catalizador con 3%W sin fósforo.

V.ii Distribución de productos

En la Tabla 5 se puede apreciar la distribución de los productos de las reacciones de hidroconversión. Los productos se dividieron para su análisis en tres grupos: ligeros (C_4^-), isómeros (C_5-C_7) y alquilados (C_8+). La composición de la mezcla modelo de gasolina alimentada para todos los casos fue de 63% de n-heptano, 11% de MCH y 25% mol de tolueno.

Dentro de los ligeros más importantes se encontraron el propano, el i-butano y el n-butano, siendo el primero el de mayor abundancia (14.73% mol sobre el catalizador con 6%W). En el grupo de los isómeros C_5-C_7 se encontraron en mayor porcentaje el n-pentano, el n-hexano, el 2-metilpentano, el 3-metilpentano, el 2-metilhexano, el 3-metilhexano y el dimetilciclopentano. Debido a la baja producción de hidrocarburos $C_1 - C_2$ la aparición de los productos C_5 y C_6 se puede explicar por una reacción consecutiva de dimerización-desintegración [39]. Como resultado de este mecanismo, además de los productos C_5 y C_6 , se obtienen fragmentos C_3 y C_4 .

Tabla 5. Distribución de productos para los experimentos de Hidroconversión Selectiva⁶

Productos	RON	Monofuncional	3%Mo	6%Mo	3%W	6%W	3%W1.5%P
Propano	1.184	6.17	11.82	11.51	11.02	14.73	9.43
i-butano	1.345	2.90	4.84	5.29	4.69	6.34	4.29
1-buteno+isobutileno	1.041	0.27	0.23	0.21	0.29	0.40	0.26
n-butano	1.184	3.29	4.80	4.78	4.37	6.60	4.56
i-pentano	1.076	0.69	0.98	1.04	0.83	1.10	1.06
Pentenos		0.05	----	----	----	0.05	----
n-pentano	0.717	1.76	2.07	2.26	1.81	2.53	2.20
2,3 dimetil butano	1.032	----	----	----	----	----	----
2 metil pentano	0.828	0.35	0.48	0.47	0.43	0.54	0.51
3 metil pentano	0.816	0.11	0.18	0.17	0.16	0.19	0.20
n-hexano	0.271	0.76	0.92	1.00	0.92	1.07	0.97
2,2 dimetil pentano	0.989	----	----	----	----	----	----
2,4 dimetil pentano	0.989	----	----	----	0.05	----	----
Benceno	0.915	----	0.05	----	0.05	0.05	0.06
3,3 dimetil pentano	0.989	----	----	----	----	----	----
2 metil hexano	0.5	0.23	0.30	0.34	0.28	0.33	0.32
2,3 dimetil pentano	0.989	----	0.05	0.05	0.04	0.04	0.06
3 metil hexano	0.522	0.19	0.26	0.27	0.26	0.27	0.28
Dimetilclopentanos		0.10	0.17	0.16	0.20	0.15	0.18
3 etil pentano	0.875	0.04	0.05	0.04	0.06	0.06	0.05
Heptenos		0.05	0.07	0.06	0.09	0.06	0.08
n-heptano	0	31.18	35.19	36.45	37.68	30.76	39.84
Metilciclohexano	0.682	6.22	7.16	7.62	7.52	6.47	8.00
2,2 dimetil hexano	0.754	----	0.05	----	0.04	0.05	0.05
2,3,4 trimetil pentano	0.989	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05
Tolueno	1.011	14.74	17.76	18.44	17.75	15.95	19.45
Isoparafinas C ₆		0.04	0.05	0.05	0.06	0.09	0.05
Cicloparafinas C ₆		----	----	0.07	----	0.08	----
Octenos		----	0.03	----	0.10	0.07	0.04
n-octano	0	0.07	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11
Etilbenceno	0.833	----	----	----	----	----	----
m-xileno	1	0.09	0.07	0.04	0.07	0.08	0.09
p-xileno	1	0.21	0.07	0.05	0.10	0.10	0.11
o-xileno	0.846	0.09	----	----	----	----	----
n-propil benceno	0.6	----	----	----	----	----	----
m-etil tolueno	0.75	0.15	0.16	0.08	0.19	0.26	0.25
p-etil tolueno	0.579	0.20	0.17	0.12	0.26	0.43	0.27
1,3,5 trimetil benceno	0.585	----	----	----	0.04	----	----
o-etil tolueno	0.5	----	----	----	0.04	----	----
1,3 dietil benceno	0.666	----	----	----	----	----	----
1 metil 3 propilbenceno	0.595	0.72	0.79	0.76	0.77	0.92	0.90
1 metil 4 propilbenceno	0.604	0.58	0.70	0.69	0.75	0.73	0.76
No identificado (suma)		0.42	0.46	0.52	0.56	0.58	0.50

⁶ Todos los resultados se encuentran en % mol.

Tabla 5. Continuación

	Monofuncional	3%Mo	6%Mo	3%W	6%W	3%W1.5%P
Conversión C7	17.46	35.24	33.44	32.35	42.68	31.45
Conversión MCH	8.62	23.56	20.69	21.72	27.87	18.94
Conversión Tolueno	16.04	23.22	22.14	25.75	32.00	21.41
gi	26.09	24.51	26.15	25.21	23.50	29.95
gc	16.33	8.17	8.06	10.31	7.85	11.18
iC ₄ /nC ₄ ⁷		1.01	1.11	1.07	0.96	0.94
2MC ₆ /3MC ₆ ⁸		1.16	1.25	1.10	1.21	1.13

Por último, dentro de los alquilados más importantes se encontraron al m-xileno, p-xileno, m-etiltolueno, p-etiltolueno, 1-metil-3-propilbenceno y 1-metil- 4-propilbenceno. Los alquilados que se encontraron en mayor proporción fueron el 1-metil- 3 propilbenceno (0.72% mol) y el 1-metil- 4- propilbenceno. (0.58% mol).

V.iii. Eficiencias de isomerización (gi) y de captación (gc).

Las eficiencias de isomerización y de captación son una medida de la selectividad del catalizador hacia productos de isomerización y alquilados [3]. La eficiencia de isomerización esta definida como las moles de átomos de carbono (C) de n- heptano (C₇) transformadas a productos C₅-C₇:

$$g_i = \frac{\text{moles de C de isómeros}}{\text{moles de C de C}_7 \text{ transformadas}}$$

y la eficiencia de captación se define como las moles de átomos de carbono (C) de n-heptano transformadas a grupos alquilo:

⁷ iC₄/nC₄ : isobutano/ n-butano

⁸ 2MC₆/3MC₆: 2-metilhexano/ 3-metilhexano

$$g_c = \frac{\text{moles de C de grupos alquilo}}{\text{moles de C de C}_7 \text{ transformadas}}$$

En la Tabla 5 se puede apreciar que para los catalizadores con W la g_i disminuyó 7% al incrementar la carga de 3%W a 6%W. En cambio, con los catalizadores con Mo la g_i aumentó 7% al incrementar la carga de dicho metal de 3 a 6%. Estos resultados están fuertemente ligados a la actividad catalítica reportada en la sección *i* del presente capítulo. En el caso de los catalizadores con W al aumentar la carga de metal del 3 al 6% la actividad catalítica aumenta provocando que predominaran las reacciones de desintegración sobre las reacciones de isomerización y alquilación. Para los catalizadores con Mo la actividad catalítica disminuyó al incrementar la carga metálica de 3 a 6% lo cual favoreció la producción de isómeros C₅-C₇.

Al incorporar fósforo al catalizador con 3%W la eficiencia de isomerización aumentó 19% favoreciendo la selectividad hacia productos C₅-C₇. Tal resultado coincide con lo reportado por los autores Iwamoto y Grimblot en un estudio con catalizadores MoP/Al₂O₃, en el que se resalta el efecto positivo del fósforo sobre los productos de isomerización [15].

En cuanto a la eficiencia de captación se observó un decremento de 23% al aumentar la carga de tungsteno de 3 a 6 %. En los catalizadores con Mo la g_c , también disminuyó al incrementar la carga de metal, aunque de manera menos

significativa (1.5%). El valor de la gc aumentó al incorporar el fósforo en el catalizador con 3%W, lo que deja ver el efecto benéfico del fósforo, a bajas cargas en las reacciones de hidroconversión.

V.iv. Relaciones iC_4/nC_4 y $2MC_6/3MC_6$


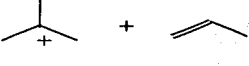

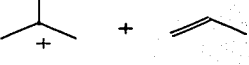




En la Tabla 5 se presentan dos relaciones de productos importantes: la relación entre el % mol de isobutano / n-butano (iC_4/nC_4), y la relación de 2- metilhexano / 3-metilhexano ($2MC_6/3MC_6$). La primera indica la forma en la que se produce la desintegración del n-heptano y la segunda relación sirve para analizar los efectos de selectividad de forma que causa la zeolita HZSM-5 en el proceso.

En el mecanismo clásico de desintegración de n- parafinas, el ion carbenio formado en la etapa de iniciación sufre una escisión en la posición β con respecto a la carga positiva del ion carbenio. La probabilidad de que se formen ciertos tipos de iones depende de la estabilidad de estos, la cual se incrementa de la siguiente forma:



por lo tanto, en el mecanismo de escisión β puede ocurrir únicamente la formación de iones carbenio secundarios y terciarios. Existen diferentes tipos de escisión β , [6]: Tabla 6.

Tabla 6. Tipos de escisión β para iones carbenio secundarios y terciarios.

Tipo	Iones involucrados				
A	terciario	\rightarrow terciario		\rightarrow	
B ₁	secundario	\rightarrow terciario		\rightarrow	
B ₂	terciario	\rightarrow secundario		\rightarrow	
C	secundario	\rightarrow secundario		\rightarrow	

La relación iC_4/nC_4 indica la forma en que se produce la desintegración de la molécula de $n-C_7$ sobre un sitio ácido. Para que la formación de n -butano sea factible se propone la escisión β tipo C en la molécula de $n-C_7$:



En tanto que la formación del iso-butano se lleva a cabo por medio de una escisión β tipo B₂:



Por lo tanto cuando la relación iC_4/nC_4 tiene un valor muy cercano a uno, indica que ambos tipos de escisión β B₂ y C, juegan un papel importante en el proceso de hidroconversión selectiva. Se puede apreciar en la Tabla 5, que dicha relación es próxima a uno, para todos los casos, por lo tanto, los dos tipos de escisión β B₂ y β C, son importantes en los experimentos de hidroconversión selectiva a las condiciones de reacción utilizadas en el presente estudio (véase el capítulo III).

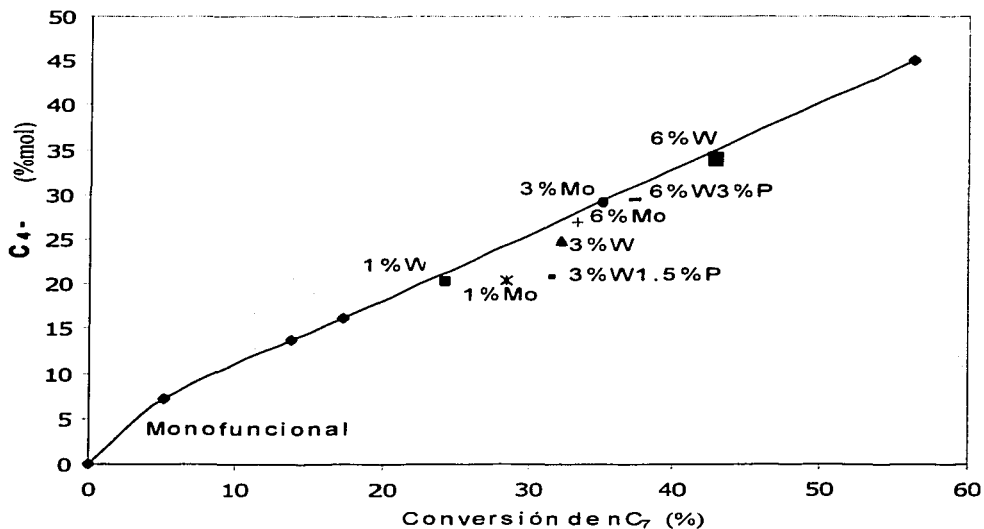
La difusión de las moléculas de 2- metilhexano y del 3-metilhexano en los canales de la zeolita HZSM-5 puede verse afectada debido a su radio molecular. El 2MC₆ tiene un radio crítico menor que el 3MC₆, por lo tanto, la difusión del 3-metilhexano a través de los canales de la zeolita es más lenta a la difusión del 2-metilhexano dentro de la zeolita. El tiempo de residencia del 3-metilhexano dentro de la zeolita es por lo tanto mayor dando como resultado una menor producción de 3MC₆ en los productos de reacción. Si no hubiese efectos de selectividad de forma en el catalizador, el valor de la relación 2MC₆/3MC₆ sería igual a uno, lo cual es la relación de equilibrio. Se puede apreciar en la Tabla 5 que el valor de dicha relación obtenido con cada uno de los catalizadores utilizados fue mayor a 1. Este resultado corrobora que los efectos de selectividad de forma de la

zeolita ZSM-5 son importantes en las reacciones de hidroconversión selectiva.

V. v. Comparación del comportamiento de los diferentes catalizadores

Con el fin de realizar una comparación del comportamiento de los diferentes catalizadores Metal / HZSM-5- Al_2O_3 sintetizados en el presente trabajo, se llevaron a cabo reacciones con el catalizador monofuncional HZSM-5- Al_2O_3 a diferentes tiempos de residencia (modificando la cantidad de catalizador) para obtener diferentes niveles de conversión. Los resultados se presentan en las gráficas 7, 8 y 9, las cuales muestran los principales grupos de productos de la reacción de hidroconversión selectiva (ligeros, C4-, isómeros, C5-C7, y aromáticos C8+)

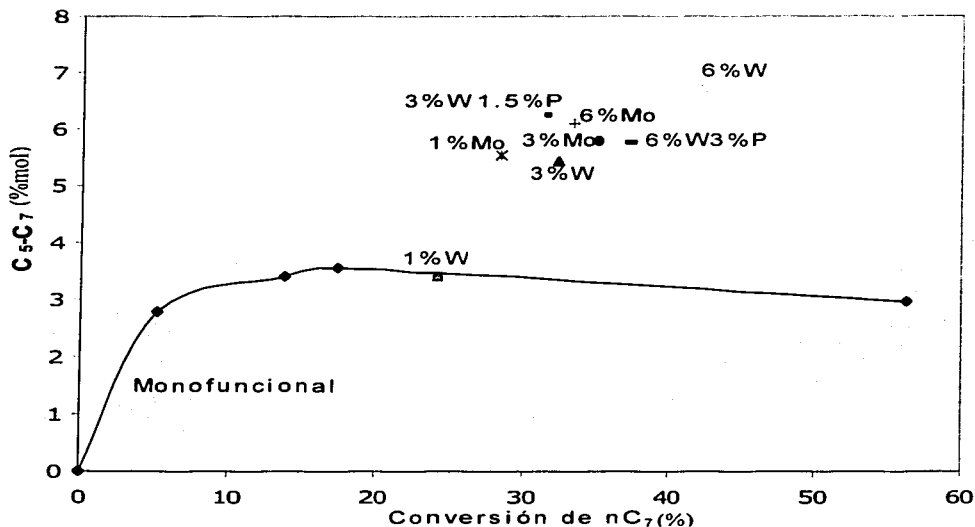
En la gráfica 7 se puede apreciar que la cantidad de productos ligeros se incrementó al aumentar el tiempo de contacto en el reactor. Con los catalizadores con W la producción de ligeros siguió la misma tendencia que con el catalizador monofuncional, de esta forma, con el catalizador con la carga más alta de W (6%) se obtuvo la mayor cantidad de productos ligeros. Por otro lado, los catalizadores con 1 y 3% de Mo mostraron un incremento en la cantidad de ligeros, sin embargo, al aumentar la carga de este metal a 6% sobre el soporte, la cantidad de productos ligeros disminuyó. El aumento de la actividad catalítica provoca un incremento en la conversión y por lo tanto que se favorezcan las reacciones de desintegración secundaria.



Gráfica 7. Productos ligeros C₄- a diferentes conversiones de n-heptano

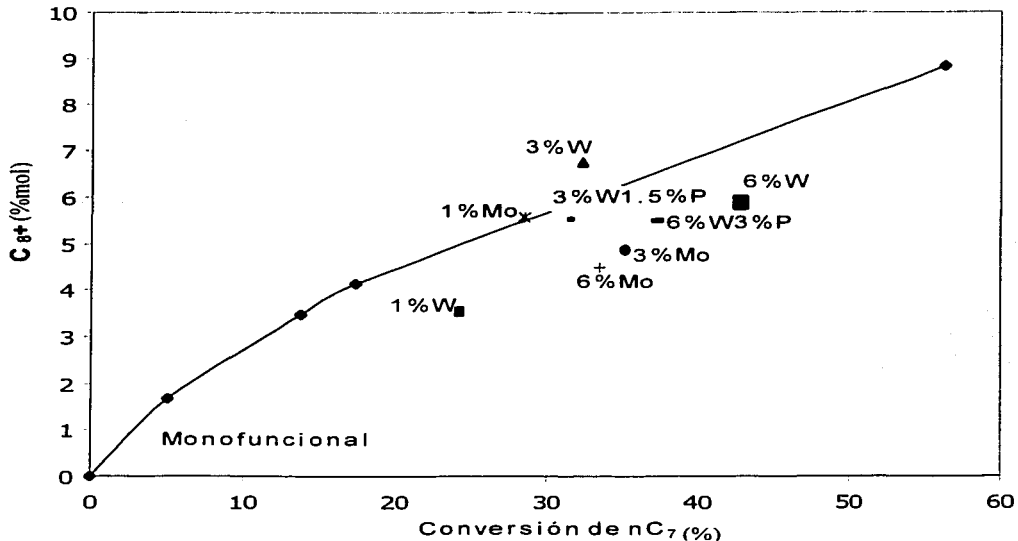
En la Gráfica 8 se observa claramente que el porcentaje de isómeros C₅-C₇ tienden a disminuir con tiempos de residencia largos. Este comportamiento no se mantuvo para los catalizadores con W. La cantidad de isómeros producida aumentó 58% al incrementarse la carga de 1% a 3% de W y 23% al aumentar de 3% a 6% de W. En el caso de los catalizadores con Mo, la cantidad de isómeros aumentó 5% al incrementar la carga metálica de 1% Mo a 3% Mo. El catalizador con 3%W1.5%P produjo una mayor cantidad de isómeros que el catalizador con 3%W sin fósforo. Este resultado coincide con los resultados

de la eficiencia de isomerización analizados en la sección *iii* de este capítulo.



Gráfica 8. Isómeros C_5-C_7 producidos en los experimentos de hidroconversión selectiva

Los catalizadores con 1 y 3 %W presentaron un aumento de aromáticos alquilados de 90%, mientras con el catalizador con 6%W se observó una disminución de 15% (Gráfica 9). En el caso de los catalizadores con Mo se observó que al incrementar la carga de metal en el soporte, la cantidad de alquilados disminuyó. Para el caso de los catalizadores con P, la cantidad de alquilados no presentó diferencias apreciables entre ambos catalizadores: 3%W1.5%P y 6%W3%P.



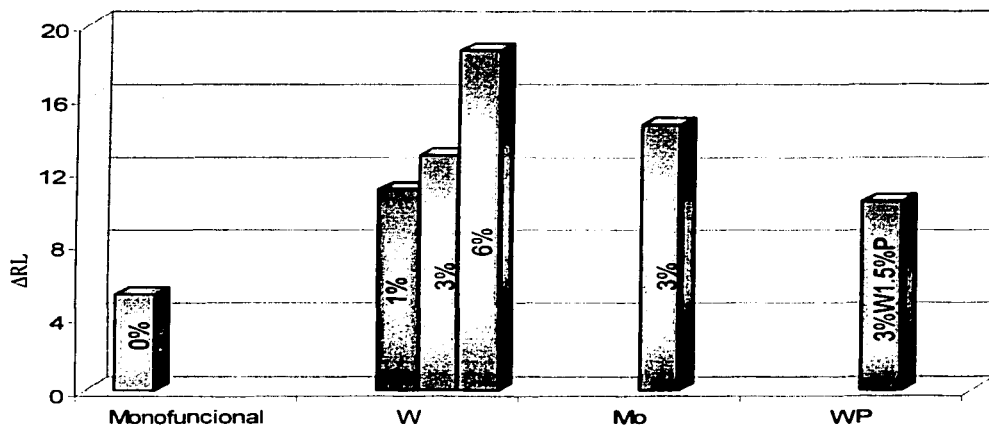
Gráfica 9. Aromáticos alquilados C₈₊ producidos en los experimentos de hidroconversión selectiva

V.vi. Pérdida de rendimiento líquido (Δ RL), Ganancia de número de octano (Δ RON) y Ganancia de barril -octano, (Δ BO).

A continuación se presentan los resultados de la pérdida de líquido (Δ RL), la ganancia del número de octano (Δ RON), y la ganancia de Barril Octano (Δ BO) obtenidos de las reacciones de hidroconversión selectiva de la mezcla modelo de gasolina, con los catalizadores con Mo, W, y W-P sobre HZSM-5/ Al₂O₃ (Gráficas 10, 11 y 12).

Pérdida de Líquido, ΔRL

En la gráfica 10 este parámetro se representa como la pérdida de rendimiento líquido (ΔRL) que es el % en peso de líquido que se transformó en productos ligeros C_4^- .



Gráfica 10. Pérdida de rendimiento líquido, ΔRL para diferentes catalizadores.

Se puede apreciar que la pérdida de rendimiento líquido de los catalizadores con W aumentó al incrementar la carga de metal en el soporte, siendo el catalizador con 6%W el que presenta la mayor pérdida de líquido. Como era de esperarse, la ΔRL del catalizador con 3% Mo fue 13% mayor a la ΔRL obtenida

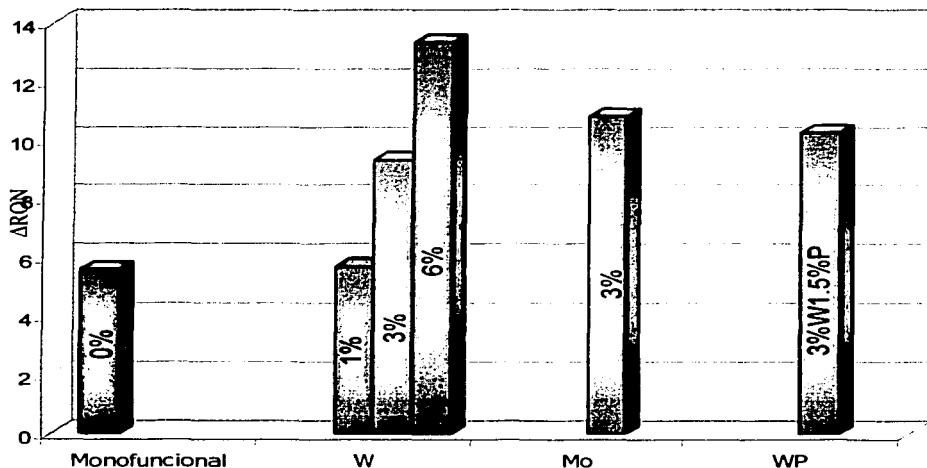
con el catalizador con 3% W , ya que la actividad catalítica del catalizador con 3% Mo fue mayor a la actividad del catalizador con 3% W, por lo cual la cantidad reacciones de desintegración aumentó ocasionando que una mayor cantidad de producto pasara a la fase gas. Los catalizadores con fósforo presentaron una menor pérdida de rendimiento líquido, comparados con los catalizadores con tungsteno sin fósforo. Este comportamiento está probablemente relacionado con la disminución de acidez de los catalizadores al incorporar fósforo, [3, 19].

Ganancia de Número de Octano, Δ RON.

La ganancia de número de octano es la diferencia entre el número de octano de la mezcla de reacción y el número de octano del producto.

En la gráfica 11 se puede apreciar claramente el comportamiento de cada uno de los catalizadores Metal / HZSM-5- Al_2O_3 . En el caso de los catalizadores con tungsteno se observó que la Δ RON aumentó 63% al incrementar la carga de metal de 1% a 3% y cuando la carga de dicho metal se incrementó de 3% a 6% la Δ RON aumentó 23%. Este resultado permite apreciar como aumenta la actividad catalítica conforme se incrementa la carga de tungsteno sobre el soporte. La Δ RON obtenida con el catalizador con 3% W fue 16% menor a la Δ RON obtenida con el catalizador con 3%Mo, lo cual puede estar asociado con la mayor actividad de este catalizador. Con el catalizador 3%W1.5%P se obtuvo un Δ RON 10% mayor que el correspondiente al catalizador con 3%W. Este comportamiento

puede estar relacionado con la disminución de la acidez causada por la incorporación de P, provocando que la producción de ligeros disminuya y que la cantidad de productos C₅-C₇ aumente, lo que provocó que la ganancia de número de octano aumentara en comparación con la muestra equivalente sin fósforo.



Gráfica 11. Ganancia de número de octano, Δ RON para diferentes catalizadores.

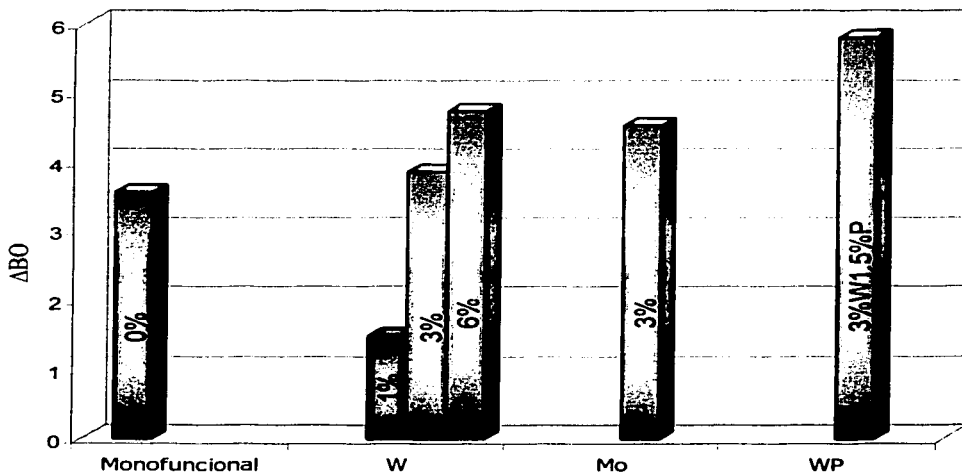
Ganancia de Barril Octano (Δ BO)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El barril octano (BO) es un parámetro que engloba a los dos principales objetivos del proceso de HCS, esto es, se busca obtener un alto rendimiento líquido, así como también se requiere que el producto de reacción presente el mayor número

de octano posible. El BO se obtiene del producto del rendimiento líquido fraccional y el número de octano. En la Gráfica 12 se aprecia claramente que la ganancia de barril octano en el caso de los catalizadores con W aumentó al incrementar la carga de este metal en el soporte. Con el catalizador con 1%W se obtuvo una ΔBO de 1.48, la cual se incrementó 220% con el catalizador con 6%W.

La ganancia de barril octano obtenida con el catalizador con 3%Mo fue mayor comparada con la ΔBO del catalizador con 3%W. Esto es debido al mayor número de octano obtenido con el catalizador con 3%Mo, comparado con el catalizador con 3%W.



Gráfica 12. Ganancia de Barril Octano, ΔBO

Con el catalizador con 3%W1.5%P se obtuvo una ΔBO de 5.81, la cual fue 50% mayor a la obtenida con el catalizador con 3%W. Este resultado es debido a la disminución de la acidez de los catalizadores con tungsteno al incorporar fósforo, lo cual provocó que la producción de ligeros disminuyera y por lo tanto el rendimiento líquido aumentara. Esto también provocó que la producción de C₅-C₇ aumentara, elevando así el número de octano de la mezcla obtenida de la hidroconversión. Debido a estas modificaciones la ΔBO del catalizador con fósforo se incrementó comparada con el catalizador con 3% de tungsteno sin fósforo.

Discusión de resultados de hidroconversión selectiva

El análisis de la actividad catalítica muestra que para los catalizadores con W la actividad se incrementa de forma continua al aumentar la carga metálica sobre el soporte HZSM-5/Al₂O₃. Este comportamiento es diferente al que presentaron los catalizadores con Mo. En este caso la actividad catalítica aumentó al incrementar la carga metálica de 1% a 3% y disminuyó al aumentar la carga metálica de 3% a 6%. Este resultado se debe a la aglomeración de las especies de Mo al incrementar la carga metálica sobre el soporte, ocasionando que la actividad catalítica disminuyera.

Para el caso del catalizador 3%W 1.5%P la actividad catalítica fue menor, comparado con el catalizador de tungsteno equivalente sin fósforo. Este comportamiento puede estar relacionado con la disminución de la acidez

ocasionada por la incorporación de fósforo al catalizador [3, 19].

El análisis de la relación iC_4/nC_4 muestra que los dos tipos de escisión βB_2 y βC , son importantes en la hidroconversión selectiva de la mezcla modelo. Por otra parte, el valor mayor a uno de la relación $2MC_6/3MC_6$ permitió confirmar que los efectos de selectividad de forma en el catalizador fueron importantes en el proceso de hidroconversión.

La eficiencia de isomerización (g_i) y la eficiencia de captación (g_c) de los catalizadores con W se redujeron al aumentar la carga metálica de 3 a 6 %, debido al incremento de la actividad catalítica, lo que provocó un aumento de la selectividad hacia productos de desintegración. Esto ocasionó una disminución en la cantidad de isómeros C_5-C_7 , así como en la cantidad de aromáticos alquilados C_8+ . En el caso de los catalizadores con Mo el comportamiento fue inverso, ya que al aumentar la carga metálica de 3 a 6 %, la actividad disminuyó, provocando una mayor selectividad hacia productos C_5-C_7 y C_8+ . En el caso del catalizador con 3%W1.5%P la g_i y la g_c fueron mayores, comparado con el catalizador con 3%W, lo cual está relacionado con la disminución de la acidez, por lo que se incrementa la selectividad hacia productos C_5-C_7 y C_8+ .

Los resultados anteriores guardan una estrecha relación con el rendimiento líquido (RL), número de octano (RON) y barril-octano (BO). En general, para los catalizadores que mostraron un incremento en la actividad catalítica, a su vez presentaron una mayor pérdida de rendimiento líquido (ΔRL), debido al aumento

de los productos de desintegración. En el caso de la ganancia del número de octano (Δ RON) los catalizadores con W mostraron un incremento de este parámetro al aumentar la carga metálica sobre el soporte. El catalizador 3%W1.5%P tuvo una ganancia de número de octano más grande, comparado con el catalizador con 3%W sin fósforo.

Debido a resultados anteriormente descritos la Δ BO para los catalizadores con tungsteno aumentó conforme se incrementó la carga metálica sobre el soporte. Al incorporar fósforo al catalizador con 3%W la Δ BO aumentó, esto puede estar relacionado con la disminución de la acidez del catalizador, favoreciendo la producción de hidrocarburos C_5 - C_7 , y C_8 +.

VI. CONCLUSIONES

- ◆ El análisis de la distribución de productos permite concluir que las rutas de reacción principales en la hidroconversión selectiva de la mezcla modelo de n-heptano, metilciclohexano y tolueno sobre catalizadores bifuncionales Metal (W o Mo)/HZSM-5/Al₂O₃ son: a) la desintegración de parafinas y cicloparafinas b) la isomerización de parafinas y cicloparafinas y c) la alquilación aromática. Siendo las rutas b y c, las que aportan hidrocarburos de alto número de octano sobre dichos catalizadores.
- ◆ La mejor dispersión del tungsteno con la adición de fósforo sobre el soporte HZSM-5/Al₂O₃, favorece la ruta bifuncional de hidroconversión, lo cual se refleja en la mayor selectividad hacia productos de isomerización y, por lo tanto, en una mayor ganancia de Barril-octano de la mezcla modelo de gasolina.
- ◆ El valor aproximado a uno de la relación isobutano/n-butano indica que en las reacciones de desintegración, tanto la escisión β tipo B₂ como la escisión β tipo C se llevan a cabo en igual importancia en el proceso de hidroconversión selectiva a las condiciones de reacción utilizadas en el presente trabajo.
- ◆ La relación 2-metilhexano/3-metilhexano, que fue mayor a uno para todos los experimentos de hidroconversión selectiva realizados en el presentes trabajo, indica que los efectos de selectividad de forma de la zeolita HZSM-5 son importantes en el proceso de hidroconversión selectiva.

-
- ◆ Los resultados de HREM muestran un menor apilamiento de los cristales de WS_2 sobre el soporte HZSM-5/ Al_2O_3 en comparación con los cristales de MoS_2 . Este resultado indica que la fase sulfurada de W se dispersó mejor en el soporte de zeolita HZSM-5/ Al_2O_3 que la fase sulfurada de Mo en dicho soporte.
 - ◆ En los espectros Raman de los catalizadores calcinados con W o Mo, la intensidad de las bandas asociadas al tungsteno aglomerado (W-O) es menor comparada a la intensidad de las bandas correspondientes al Mo aglomerado sobre el soporte HZSM-5/ Al_2O_3 . En tanto, los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores con 1, 3, 6% W presentan únicamente la banda asociada a la coordinación tetraédrica de W^{6+} con oxígeno. Estos resultados indican que los óxidos de tungsteno se dispersan mejor sobre el soporte HZSM-5/ Al_2O_3 en comparación con los óxidos de Mo.
 - Los resultados de HREM muestran que los catalizadores co-impregnados con tungsteno y fósforo presentan un menor apilamiento de las especies cristalinas de WS_2 , comparados con los catalizadores sin fósforo, lo cual indica que la incorporación de fósforo a los catalizadores con tungsteno origina una mejor dispersión de la fase metálica sobre el soporte HZSM5/ Al_2O_3 .
-

APÉNDICE A

Número de octano

El número de octano es una forma común de expresar el poder antidetonante de una gasolina al ser comprimida en un motor de combustión interna. Se puede definir el número de octano como el porcentaje de isooctano (2, 2,4-trimetilpentano) en una mezcla de isooctano y n-heptano que iguala la detonación de un combustible bajo ensayo cuando ambos combustibles operan a las mismas condiciones. De forma arbitraria, se ha asignado el octanaje de cero al n-heptano, el cual trabaja muy mal en los motores de combustión, y un número de octano de cien al 2, 2,4- trimetilpentano (isómero del octano $C_8 H_{18}$). La mayoría de los hidrocarburos poseen un número de octano entre cero y cien, pero hay casos de números de octano negativos (peores que el n- heptano) o mayores a cien (mejores que el 2, 2,4- trimetilpentano). Los números de octano se pueden calcular a través de dos métodos estándar, el método del motor y el método de investigación. El método del motor utiliza una alta velocidad de la máquina con la que se mide el octano, para simular operaciones cruciales y es usado para poner a prueba mezclas de combustible con bajo octano. El método de investigación es una prueba menos severa que utiliza una velocidad de máquina más baja y un gran torque de operación. El número de octano es muy complejo y varía bajo diferentes condiciones de operación, por esta razón se realizan las dos pruebas

antes mencionadas.

El número de octano utilizado en el presente trabajo es el medido por el método de investigación: el RON, "Research Octane Number".

Las diferencias en las velocidades de combustión están relacionadas directamente con la estabilidad de los compuestos que integran una mezcla particular de gasolina. Entre más estable sea una mezcla más alto será el número de octano asignado a la misma y contendrá grandes cantidades de aromáticos y alcanos ramificados. Estos compuestos son estables a alta temperatura y presión lo cual propicia una combustión lenta, mientras los alcanos no ramificados son inestables a estas condiciones.

RELACIÓN ENTRE EL NÚMERO DE OCTANO Y LA ESTRUCTURA QUÍMICA:

alcano 1° < alcano 2° < alcano 3° < cicloparafinas < aromáticos
incremento de la estabilidad \longrightarrow

- 1) Aromáticos y parafinas altamente ramificadas producen números de octano altos.
 - 2) Al incrementar la longitud de una cadena el número de octano de las olefinas y las parafinas decrece.
 - 3) Cuando el doble enlace de una olefina ramificada se encuentra cerca del centro, el número de octano se incrementa.
 - 4) Para aromáticos, los grupos alquilo mayores a 3 carbonos incrementan el número de octano, pero grupos alquilo largos hacen decrecer el número de
-

octano.

- 5) Los cicloparafinas tienen un número de octano más bajo que los aromáticos del mismo número de carbonos.
- 6) Las cicloparafinas, de cadenas largas y anillos grandes poseen números de octano bajos.
- 7) Las olefinas tienen un número de octano más alto que las parafinas de la misma estructura.[45]

El número de octano de la mezcla obtenida del proceso de hidroconversión selectiva se calculó utilizando un método cromatográfico reportado en la literatura, [43, 44]. en este método el cromatograma del producto líquido se divide en 32 grupos, cada uno integrado por componentes que poseen características similares de ignición. A continuación se realiza un análisis de regresión múltiple utilizando un polinomio de la forma:

$$RON = \sum_{i=1}^{32} (b_i) \times (\%W_i)$$

Los coeficiente $b_1, b_2, b_3, \dots, b_i$, se calcularon mediante un análisis de regresión sobre un gran número de muestras de gasolina, a las cuales se les determinó el RON por un método estándar en un motor de combustión interna.

APÉNDICE B

Selectividad de forma

La selectividad de forma se presenta cuando el tamaño de poro de la zeolita utilizada y el de las moléculas que interactúan en la superficie de la zeolita tienen dimensiones del mismo orden de magnitud. La catálisis con selectividad de forma abarca todos los efectos en los cuales la selectividad y las reacciones de catálisis heterogénea dependen del diámetro de poro o la estructura de poro del catalizador [10].

Los efectos de selectividad de forma pueden ser clasificados en las siguientes categorías:

(i) *Selectividad de forma hacia reactivos.*

En una mezcla de reacción existen por lo menos dos reactivos con dimensiones moleculares diferentes. Si la difusión de las moléculas del reactivo más voluminoso dentro de los poros es lenta, las moléculas menos voluminosas se difundirán a su interior y reaccionarán preferentemente. La limitante es la exclusión completa de uno de los reactivos, el cual no reaccionará en el interior del catalizador.

(ii) Selectividad de forma hacia productos

En reacciones paralelas o consecutivas, por lo menos dos productos con diferencias marcadas en sus dimensiones moleculares pueden formarse en el interior del catalizador. Si la difusión del producto más voluminoso dentro de los poros es lenta, la molécula menos voluminosa se difundirá rápidamente a la fase gas. La limitante en este caso es una ausencia completa en la formación de las moléculas más voluminosas.

(iii) Selectividad de forma del estado de transición

En este caso las moléculas de reactivos y las de productos no experimentan dificultades para difundirse, sin embargo al menos se presentan dos reacciones (paralelas o consecutivas), una de ellas involucra a un intermediario voluminoso (estado de transición) el cual no puede ser acomodado dentro de los poros de la zeolita. En situaciones favorables, esta reacción es completamente suprimida. La oportunidad de llevar a cabo reacciones con selectividad del estado de transición en una zeolita convenientemente seleccionada es muy buena, si el mismo reactivo experimenta una reacción monomolecular y una reacción bimolecular.

APÉNDICE C

Cálculos para la preparación de los catalizadores.

- *Catalizador Monofuncional*

Se prepararon 20 gramos de catalizador al 20% (4 g de zeolita HZSM-5 y 16 g de γ -alúmina):

Por estudios previos realizados en la UNICAT se conoce que por 5.085 g de bohemia catapal B se obtienen 3.846 g de γ -alúmina:

$$X \text{ g de bohemia} = \frac{5.085 \text{ g bohemia} \bullet 16 \text{ g de } \gamma\text{-alúmina}}{3.846 \text{ g de } \gamma\text{-alúmina}} = 21.154 \text{ g}$$

Para formar el gel para peptizar se utilizó el 10% de la bohemia, ácido fórmico al 5% y agua desmineralizada. De agua y ácido se agregan la misma cantidad, 5 ml de por 0.6 g de bohemia catapal B:

$$X \text{ ml de ácido fórmico o agua} = \frac{2.1154 \text{ g de bohemia} \bullet 5 \text{ ml de ácido fórmico}}{0.6 \text{ g de bohemia}}$$

$$= 17.63 \text{ ml de ácido fórmico o agua}$$

El 90% de la bohemita se mezcló con los 4g de zeolita:

$$90\% \text{ de } 21.154 \text{ g de bohemita} = 19.0386$$

- *Catalizador bifuncional*

Para la preparación de los catalizadores bifuncionales se calculó un volumen de poro de 85 ml/g de catalizador monofuncional. Se prepararon catalizadores con 1,3 y 6 % de W o Mo.

Ejemplo de la preparación del catalizador con 3%W:

Para prepara 3 g de catalizador con 3% de metal:

2.19 g de soporte (catalizador monofuncional)

0.09 g de tungsteno

Como precursor de W se utilizó el metatungstato de amonio (MTA), $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\text{XH}_2\text{O}$, con un peso molecular de 2956.42 g/gmol:

$$0.09 \text{ g W} \left(\frac{1 \text{ mol W}}{183.84 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol W}} \right) \left(\frac{2956.42 \text{ g}}{1 \text{ mol MTA}} \right) = 0.12061 \text{ g de MTA}$$

Por lo tanto se utilizaron 0.12061 g de metatungstato de amonio para obtener 0.09 g de W.

Con el volumen de poro (VP) se obtiene la cantidad de la solución de impregnación necesaria para la cantidad de soporte:

$$VP_{TOTAL} = 2.91 \text{ g de soporte}(0.85 \text{ ml/g de soporte}) = 2.4725 \text{ ml}$$

La solución de impregnación se preparó de acuerdo a los ml necesarios, en este caso el MTA se diluyó a 10 ml.

Para los catalizadores con 1, 3 y 6% de W o Mo se siguió el mismo procedimiento.

- *Catalizador con W y P*

Tomando como ejemplo la preparación de 3 g de catalizador con 3%W1.5%P se realizaron lo siguientes cálculos:

Soporte HZSM-5/alúmina = 2.865 g

W = 0.09 g

P = 0.045 g

Del cálculo anterior, para obtener 0.09 g de W se necesitaron 0.012 g de MTA.

Para obtener la cantidad de ácido orto-fosfórico (H₃PO₄) necesaria para obtener 0.045 g se realizaron los siguientes cálculos:

$$0.045 \text{ g P} \left(\frac{1 \text{ mol P}}{30.97 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol W}} \right) \left(\frac{97.97 \text{ g}}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} \right) = 0.14235 \text{ g de H}_3\text{PO}_4$$

Para obtener el volumen de poro total se realizó el siguiente cálculo:

$$VP_{TOTAL} = 2.865 \text{ g de soporte} (0.85 \text{ ml / g de soporte}) = 2.44 \text{ ml}$$

La solución de impregnación se preparó de acuerdo a los ml necesarios, en este caso el MTA y el H_3PO_4 se diluyeron a 10 ml.

Bibliografía

- [1] Gosselink J. W., Sulfide catalysts in refineries, Cat. Thec., vol. 02, No. 2, 1998, p. 127-142.
- [2] Trombetta M., Armaroli T., Gutiérrez A., Gonzalez H., Ramirez J., Busca G., Conversion and hydrconversion of hydrocarbons on zeolite-based catalysts: FT-IR study, Catalysis Today, vol. 65, 2001, p. 285-292.
- [3] González Rodríguez Horacio, Tesis Doctoral, Análisis de la hidroconversión selectiva de mezclas modelo de gasolina sobre catalizadores metal/HZSM-5-alúmina, Facultad de Química, UNAM, México D. F., 2003.
- [4] Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating Catalysis, Berlin, Germany, 1996, p.5-18 ,22-23, 37-39.
- [5] Katrib A., Mey D., Molybdenum and tungsten dioxides, XO_2 ($X=Mo, W$), as reforming catalysts for hydrocarbon compounds, Catalysis Today, vol. 65, 2001, p. 179-183.
- [6] Scherzer J., Gruia A.J. Hydrocracking Science and Technology Ed. Marcel Dekker, Inc. New York 1996, p.73-93.
- [7] Gary J. H., Handwerk G. E., Petroleum Refining, Technology and Economics, Chem. Process. Eng., vol. 5, Ed. Marcel Dekker, New York 1975.
- [8] Kaufmann T. G., Kaldor A. , Stuntz G. F., Kerby M.C., Ansell L.L., Catalysis science and technology for cleaner transportation fuel, Catalysis Today, vol. 62, 2000, 77-90.
-

-
- [9] Lugstein A., Jentys A., Vinek H., *Hydroconversion de n-heptane over bifunctional HZSM5 zeolites. Influence of the metal concentration and distribution on the activity and selectivity.*, Applied Catalysis A, vol. 166, 1998, p. 29-38
- [10] Weitkamp J. , *Zeolites and Catalysis.* Solid State Ionics, vol. 131, 2000, p. 175-188.
- [11] Chen, N.Y., Garwood, W.E. *Shape Selective Catálisis in Industrial Application.* 2nd Edición, Marcel and Dekker, Inc. 1996, p.5-31.
- [12] Meier W. M. , Olson, D. H., Baerlocher C. , *Atlas of zeolite structure types,* 4th revised edition, Elsevier 1996.
- [13] Baes C. F. Jr., Mesmer R. E., *The Hydrolysis of Cation,* ed. Krieger Publishing Company, Florida 1986, p. 252-260.
- [14] Okuhara T., Mizuno N., Misono M. , *Catálisis by heteropoly compounds-recent developments,* Appl. Cat. A: General. Vol. 222, 2001, p. 63-77.
- [15] Iwamoto R. , Grimblot J., *Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina-Based Hydrotreating Catalysts,* Advances in catalysis, vol. 44, 2001, p. 417-503.
- [16] Gao S., Moffat J.B., *The conversion of isobutene on silica-supported 12-tungstophosphoric and 12 -molybdophosphoric acids: a reflection of their acidities,* Appl. Cat. A. vol. 229, 2002, p. 245-250.
- [17] Cruz J., López Agudo A., et. al., *Influence of pH impregnation solution on the phosphorus promotion in W/AI₂O₃ hydrotreating catalysts,* Applied Catalysis A: general, vol. 224, 2002, p. 97-110.
-

-
- [18]** Clark P., Wang X., Oyama, *Characterization of Silica – Suported Molybden and Tungsten Phosphide Hydroprocessing Catalysts by Nuclear Magnetic resonance Spectroscopy*, Journal of Catalysis, vol. 207, 2002, p. 256-265
- [19]** Okuhara T., Mizuno N., Misono M., *Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds*, Advances in Catalysis, vol 41, 1998 edit. Academic Press E.U., p.113-165.
- [20]** Pérez R. P., Potvin C., Manoli J.-M., Djéga- Mariadassou G., *Phosphorus-Doped Tungsten Oxytrides: Síntesis, Characterization, and Catalytic Behavoir In Propene Hydrogenation and n- Heptane Isomerization*, J. Catal., vol. 205, 2002, p. 191.
- [21]** Martens J. A., Jacobs P. A., *Conceptual Background for the Conversion of Hydrocarbons on heterogeneous Acid Catalysts*, Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis, p.52-108.
- [22]** Busca, G. *The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction*, Catalysis Today, vol. 27,1996, p.323-352.
- [23]** Wachs., I.E., *Characterization of Catalytic Materials*, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [24]** Delannay F., *Characterization of heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984, p.125-156, 324-328.
- [25]** Van Hoof, J. H. C, Roelofsen J.W., *Techniques of zeolite characterization, en. Introduction to zeolite science and practice*, Stud. Surf. Sci. vol. 58, 1991.
-

- [26]** Lippens, B. C., de Boer, J. H., *J. Catal*, vol. 4, 1965, p. 314.
- [27]** Ryczkowski J., *IR spectroscopy in catalysis*, *Catalysis Today*, vol 68 (2001) p. 263–381.
- [28]** Smith B.C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.
- [29]** Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Edition, Wiley, New York, 1997.
- [30]** Jeziorowski H., Knözinger H., *Raman and Ultraviolet Spectroscopic Characterization of Molybdena on Alumina Catalysts*, *J. Phys. Chem*, vol 83, 1979, p. 1166-1173.
- [31]** Sheffer B., et. al., *An Electron Spectroscopy and Xray Diffraction study of NiO/Al₂O₃ and NiO-WO₃//Al₂O₃ Catalysts*, *J. Phys. Chem*, vol. 91, 1987, p. 4752-4759.
- [32]** Chen Laiyuan, Lin Liwu, Xu Zhusheng, Li Xinsheng, Zhang Tao, *Dehydro-oligomerazation of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst*, *Journal of Catalysis*, vol. 157, 1995, p. 190-200.
- [33]** Weber R. S., *Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides*. *Journal of Catalysis*, vol. 151, 1995, p. 470-474.
- [34]** Karakonstantis L., Matralis H., et. al., *Tungsten-Oxo-Species Depositen on Alumina. II. Characterization and Catalytic Activity of Unpromoted W^(VI)/(- Al₂O₃) Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration (EDF) at Various pH's and Non-Dry Impregnation (NDI)*, *Journal of Catalysis*, vol. 162, 1996, p.306-319.

-
- [35]** Lercher J. A., Gründling C., Eder- Mirth G., *Infrared studies of surface acidity of xides and zeolites using absorbed probe molecules* , Catalysis Today, vol. 27, 1996, p. 353-376.
- [36]** Wachs I., *Raman spectroscopy of Catalysts*, Handbook of Raman Spectroscopy, cap. 20, New York 2001,p. 802-807.
- [37]** Barton David G., Shtein Max, Wilson Ryan D., Soled S.L., Iglesia E. *Structure and Electronic properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures*, J. Phys. Chem. B, vol. 103, 1999, p. 630-640.
- [38]** López Agudo A., Benítez A. , Fierro J. L. G., Palacios J. M., *Surface Properties of Molybdenum-impregnated ZSM-5 Catalysts*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol. 88, 1992, p. 385-390.
- [39]** Blomsma E., Martens , Jacobs P. A., *Reaction Mechanisms of Isomerization and Cracking of Heptane on Pd/ H-Beta Zeolite*, Journal of Catalysis, vol. 155, 1995, p. 141-147.
- [40]** Engweiler J., Harf J., Baiker A., *WO_x/ TiO₂ Catalysis Prepared by Grafting of Tungsten Alkoxides Morfological Properties and Catalytic Behavoir in the Selective Reduction of NO by NH₃*, J. Catal. vol. 159, 1996, 259-269.
- [41]** Datka J. , Gil B. *The study of heterogeneity of OH groups in zeolites by comparing the half-width of IR band of hydroxyls ineracting whit absorbed molecules*, Cat. Today vol. 70, 2001, p. 131-138.
- [42]** Harwood L. M., Claridge Timothy D. W., *Introduction to Organic Spectroscopy*, Oxdord University Press, 2000, p.13-22.
-

[43] Walsh R. P., Mortimer J. V., *New way to test product quality*, Hydrocarbon Processing, 1971, p. 153.

[44] Durand, J. P., Boshier Y., Petroff N., *Automatic gas Chromatographic determination of gasoline components. Application to octane number determination*. Journal of Chromatography, 1971, p. 395, 229- 240.

[45] Corbin J., *The Octane Number and the refining Processes. Used to Meet Today's Standards*.