



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES
NiMo/Al₂O₃ + Pd/HY_x EN REACCIONES DE
APERTURA DE ANILLOS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

DIANA NAHYELI DÍAZ ROMERO



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA

VOCAL: I.Q. RODOLFO RUIZ TREJO

SECRETARIO: DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

1ER. SUPLENTE: DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES VARGAS HERNÁNDEZ

2DO. SUPLENTE: I.Q. JUVENAL FLORES DE LA ROSA

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT)
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, F.Q., UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SUSTENTANTE:

DIANA NAHYELI DÍAZ ROMERO

Agradecimientos

Dedico este presente trabajo a todas las personas que han hecho posible la realización de este trabajo y me han acompañado a lo largo de esta etapa tan importante de mi vida que hoy culmina.

Agradezco a Dios por prestarme vida y dejarme tener esta experiencia. Por haberme colocado en este camino y ser quien soy.

Agradezco a mi Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de cumplir el sueño de poder estudiar dentro de sus aulas y ser parte de su comunidad. De igual forma agradezco a la Facultad de Química por brindarme todos los conocimientos académicos y experiencias de vida invaluable que a lo largo de mi carrera he adquirido.

A mis padres quisiera agradecerles por todo su apoyo incondicional a lo largo de mi vida; por todos aquellos consejos y palabras de aliento, por las llamadas de atención críticas y regaños que me han hecho ser la persona que en este momento soy y de la cual me siento muy orgullosa de ser. No tengo palabras para expresarles toda mi gratitud y cariño.

A mi hermana Talia por ser una persona justa y perseverante, te agradezco todas esas palabras, charlas y risas que has compartido conmigo. A mi hermano Beto por llenarme de alegrías y afectos en cada instante, por recordarme que nunca hay que dejar de ser niños en el corazón. Gracias a ambos.

A toda la familia Romero: a mis tías Juanita y Julia, a mis tíos Braulio y Toño, a mis primas Liss y Ely y a mis primos Jorge y Toñito. Gracias a cada uno de ustedes por abrirme las puertas de su vida y sus corazones. Por compartir su tiempo, por su apoyo incondicional y consejos. Gracias a cada uno de ustedes por hacer de nuestra familia un símbolo de unión y fortaleza.

Un agradecimiento sumamente especial a todos mis amigos, porque cuando me ha dolido mirar hacia atrás y me ha dado miedo mirar adelante, siempre han estado a mi lado ya sea para darme un consejo o simplemente escucharme. Hoy a todos ustedes les agradezco por acompañarme en este camino y hacerlo cada día más ameno. Gracias por hacerme parte de ustedes, por haberme acompañado en esos momentos de reflexión, fragilidad, de crecimiento y madurez, en esas horas de angustia y desesperación, por aminorar la carga de trabajo y por hacer de la risa la mejor filosofía de vida. Por enseñarme que a veces un silencio duele y a la vez

puede ser la mejor respuesta, por mostrarme el valor de una lágrima y un abrazo sincero, por mostrarme que a veces en la vida hay que correr, otras caminar y unas cuantas quedarse quieto, por esas palabras de aliento cuando el corazón y el alma estaban a punto de desfallecer. Por esos ratos inolvidables ya sea en las clases, en los laboratorios, en el café, a la hora de la comida, en las salidas al cine o en las fiestas. Gracias por dejarme aprender de ustedes y sinceramente espero se hayan quedado algo de mi en ustedes, gracias. Gracias a (en orden alfabético): Aneli Chávez, Ángeles Templos, Arturo Juárez, Iván Patiño, Ismael Silva, Javier Rico, Lucero Paola Chávez, Mabel Carranza, Manuel Maldonado, Mariana Ramos, Mónica Rodríguez, Orlando Flores, Perla Estañol, Ricardo Romero, Viridiana Alatorre, y a todos mis amigos que me han acompañado a lo largo de mi carrera, gracias.

Además quisiera agradecer a mi compañero de laboratorio y amigo Manuel Maldonado Herrera por todos sus consejos, experiencias y conocimientos adquiridos en el laboratorio de catálisis, los cuales compartió conmigo. Gracias por tu compañía y charlas, sinceramente sin tu apoyo y el gran trabajo de equipo que logramos realizar este trabajo aún no hubiera estado finalizado.

A mi asesora y profesora Aida Gutiérrez Alejandre por todas sus enseñanzas, confianza y apoyo a lo largo de todo el tiempo que convivimos. Gracias por permitirme ser parte de su grupo de investigación.

Al Dr. Rogelio Cuevas G. por sus consejos y orientación en las dudas surgidas en este proyecto. De igual forma un profundo agradecimiento al Maestro José Roberto Contreras Bárbara por todo su apoyo, guía, consejos y supervisión a lo largo de este proyecto.

A todas las personas que conforman la UNICAT desde el Dr. Jorge Ramírez Solís hasta el señor Hilario Becerril.

Al I.Q. Iván Puente Lee por el apoyo técnico en el trabajo de SEM-EDS.

Al apoyo económico otorgado a través del programa DGAPA-PAPIIT, proyecto IN-101406.

ÍNDICE

1. Introducción	01
2. Antecedentes	07
2.1. <u>Conceptos generales</u>	08
2.1.1. Ecuación de Arrhenius	10
2.2. <u>Catálisis</u>	10
2.2.1. Conversión, rendimiento y selectividad	12
2.2.2. Reacciones en la superficie	14
2.2.2.1. Adsorción Física	16
2.2.2.2. Adsorción Química	16
2.2.3. Isotermas de Adsorción	18
2.3. <u>Zeolitas</u>	22
2.3.1. Composición, estructura de poro y sitios activos de las zeolitas	22
2.3.2. Estructura de la zeolita HY	23
2.3.3. Zeolitas como catalizadores ácidos-sitios activos	27
2.3.3.1. Fluid Catalytic Cracking (FCC)	28
2.3.4. Catálisis bifuncional ácido/hidrogenación	32
2.3.5. Catálisis de selectividad de forma	32
2.3.5.1. Selectividad de forma debido al tamaño molecular	33
2.4. <u>Diesel</u>	35
2.4.1. Propiedades del diesel	35
2.4.2. Incremento del número de cetano	37
2.4.3. Contenido de azufre y reducción en contenido de aromáticos	38
2.5. <u>Hidrotratamiento (HDT) e hidrodesulfurización (HDS)</u>	39
2.6. <u>Composición de los catalizadores</u>	41
2.6.1. Catalizadores de HDS	42

2.7. <u>Catalizadores bifuncionales</u>	43
2.8. <u>Apertura de Anillos (RO)</u>	44
3. Hipótesis	56
4. Objetivos	57
5. Desarrollo Experimental	58
5.1. <u>Preparación de catalizadores</u>	
<u>NiMo/Al₂O₃+Pd/HYx</u>	59
5.1.1. Preparación de catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	59
5.1.2. Preparación de catalizadores Pd/HYx	60
5.1.2.1. Calcinación Pd/HYx	61
5.2. <u>Actividad Catalítica</u>	63
5.2.1. Preparación de la cama catalítica	64
5.2.2. Reducción	65
5.2.3. Reacción con catalizadores	
NiMo/Al ₂ O ₃ +Pd/HYx	65
5.3. <u>Caracterización de los catalizadores sintetizados</u>	66
5.3.1. Propiedades Texturales	66
5.3.2. Medición de área superficial	66
5.3.3. Adsorción de Piridina FT-IR	67
5.3.3.1. Metodología adsorción de piridina	71
5.3.4. Análisis EDS	72
6. Resultados y Discusión	74
6.1. <u>Actividad catalítica</u>	75
6.1.1. Parte I. Catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	78
6.1.2. Parte II. Zeolita HY(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =5.1,30,80)	79
6.1.3. Parte III. Catalizador	
Pd/HY(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =5.1,30,80)	81
6.1.4. Parte IV. Mezclas físicas	
NiMo/Al ₂ O ₃ +Pd/HY(5.1, 30)	83
6.1.5. Parte V. Mezclas físicas	
NiMo/Al ₂ O ₃ +Pd/HY30.	
Efecto de la contribución del metal noble	87

6.1.6. Parte VI. Efecto del arreglo de la cama catalítica en catalizadores de NiMo/Al ₂ O ₃ y Pd/HY30	91
6.2. <u>Composición Química (Análisis EDS)</u>	95
6.3. <u>Propiedades Texturales</u>	96
6.4. <u>Adsorción de piridina FT-IR.</u>	100
7. Conclusiones	109
8. Referencias	111
9. Apéndice	115



1. INTRODUCCIÓN



Los intereses respecto a la salud y la conciencia ambiental han incitado a tomar acciones reguladoras, en todo el mundo, sobre los sistemas de transporte para limitar las emisiones de *contaminantes criterio* (Hidrocarburos, CO, NOx y partículas suspendidas). Además, las preocupaciones concernientes al cambio climático han elevado la necesidad de mejorar la eficiencia de los sistemas de transporte para disminuir las emisiones de CO₂. Estos intereses y regulaciones han aumentado el interés sobre el estudio de nuevas tecnologías para producir una alta calidad en combustibles líquidos y una combustión interna en los motores con una mejor efectividad en la combustión y una mínima emisión de gases [1]. Por lo tanto, la industria del petróleo se enfrenta a tres problemas principales:

1. El incremento en la demanda de combustibles de transporte tales como diesel y kerosina.
2. Disminución de la producción en los pozos petroleros y por ende, un deterioro en la calidad del crudo, ya que las concentraciones de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y aromáticos son cada vez más altas. Esto ha llevado a las refinerías a adaptarse al incremento de pesados y una baja calidad en el crudo [1].
3. Exigencias mucho más severas impuestas por el interés por proteger al medio ambiente [1,2,3].

Las regulaciones ambientales primeramente involucran una reducción en los niveles de azufre, aromáticos (principalmente benceno), olefinas, volatilidad y el uso de oxigenados en la gasolina [1]. Los compuestos de azufre en los combustibles contribuyen a la emisión de sulfatos con partículas suspendidas [4], lo cual tiene un efecto negativo en los motores de los automóviles haciendo que los estándares de emisiones cada vez sean más rigurosos. Los aromáticos en los combustibles provenientes de los destilados medios producen partículas en la emisión de gases, además tienen propiedades de ignición bajas, p.ej. bajo **número de cetano (CN)** en el diesel.

Alrededor del mundo las especificaciones en las gasolinas y el diesel se han hecho más estrictas. En Estados Unidos la EPA (Environment Protection



Agency) en junio del 2006, limitó para el diesel el contenido de azufre en 15 ppm, un CN de 40 y un contenido de aromáticos del 35% en volumen. En Canadá el contenido de azufre se estableció en 15 ppm, mientras que en la Comunidad Europea se redujo a 50 ppm y un CN entre 51-53 [1].

En México la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 que establece las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental la cual se publicó en el Diario Oficial de la Federación el 30 de enero del 2006, establece la reducción en el 2009 de azufre en el diesel para toda la República Mexicana a 15 ppm [5].

Los procesos de hidrogenación e hidrocrqueo son dos tecnologías probadas en refinación para manejar la alta aromaticidad [1,6,7]. Mientras que el proceso de hidrotratamiento preserva el tamaño de las moléculas en el rango del diesel, sin aumentar el CN que se requiere, el hidrocrqueo puede producir compuestos con alto CN, pero éstos son excesivamente reducidos en peso molecular produciendo bajos rendimientos en el rango del diesel [6].

Una interesante alternativa que se ha propuesto para solucionar este disyuntiva es una combinación de hidrogenación profunda y apertura selectiva de anillos (RO) en especial de anillos nafténicos a alcanos. Contrariamente al craqueo no selectivo, la apertura de anillos da productos con un alto CN sin una pérdida en el peso molecular de la molécula reactante (Fig. 1.1) [6,7].

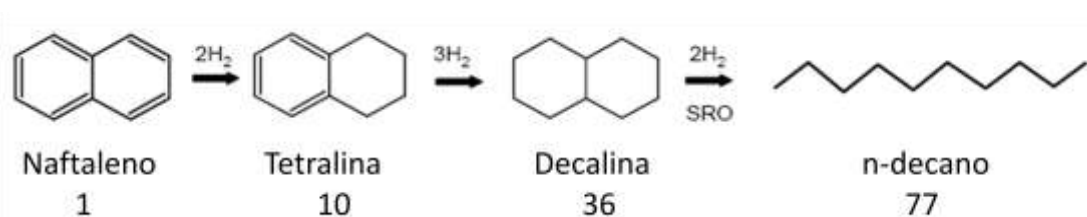


Fig. 1.1. Número de cetano para diferentes moléculas C₁₀

El RO de anillos nafténicos con las ramificaciones menos posibles en las cadenas es muy complejo y representa un reto en la catálisis. Se sabe que la apertura de anillos puede llevarse a cabo en sitios ácidos, p.ej. sitios ácidos de



Brönsted, vía intermediarios carbenios. En la Fig. 1.2 se muestra una lista de los posibles productos por esta vía.

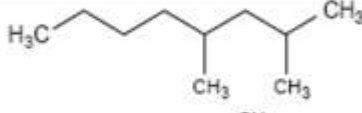
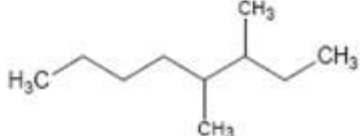
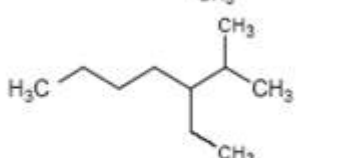
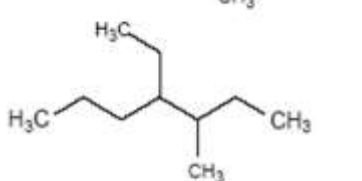
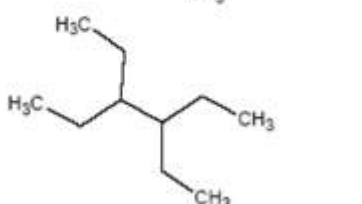
		Número de Cetano
2,4-dimetiloctano		44
3,4-dimetiloctano		39
3-etil-2-metilheptano		39
4-etil-3-metilheptano		37
3,4-dietilhexano		34

Fig. 1.2. Número de cetano para algunos productos obtenidos a través de un catalizador bifuncional metal-ácido a partir de decalina vía ión carbenio.

Desde 1950 se han empleado catalizadores bifuncionales para procesos de hidrotratamiento, hidrocrqueo e hidroisomerización. En general, la actividad y selectividad de catalizadores bifuncionales para apertura de anillos son fuertemente dependientes de las propiedades del metal y del soporte, así como de las condiciones de reacción. Esos parámetros incluyen el tipo de metal, el tamaño de partícula del metal, la acidez y tamaño de poro del soporte, área específica, un balance entre la fuerza ácida del metal y del soporte y las condiciones de operación (temperatura y presión de hidrógeno) [1].

Metales como Ni, Pt y el Pd, son poco resistentes a las cargas contaminadas con azufre, sin embargo existen algunos reportes que indican que la incorporación de estos metales le proporciona mayor resistencia al



catalizador de HDS contra estos venenos [8,9]. De igual manera se ha reportado que tanto el Pd como el Pt soportados en zeolita HY o HM en la hidrogenación de naftaleno aumentan su resistencia al envenenamiento por azufre, así mismo algunos metales nobles soportados en materiales ácidos no tienen la sensibilidad hacia el azufre como se pensaba [10].

Debido al tamaño de las moléculas aromáticas en el diesel, el tamaño de poro del catalizador tiene una fuerte influencia en la difusión y en consecuencia en la actividad y selectividad en la reacción de apertura de anillos [11]. Aunado a lo anterior debe cuidarse que el incremento de acidez proporcionada por el soporte sea suave ya que los catalizadores muy ácidos tienden a envenenarse por la formación de coque en la superficie por lo que se requiere tener un balance adecuado de la función ácida del soporte.

Ante la alta demanda de diesel las refinerías han tenido que usar corrientes que tienen una baja calidad y en particular un alto contenido de aromáticos los cuales son aceptables como mezclas de diesel. Mientras que un severo hidrotratamiento remueve el azufre y el nitrógeno ayudando a reducir los aromáticos en una mezcla aceptable para el diesel, esto no es suficiente para mejorar la calidad de los cortes más pesados que entrarán al pool del diesel. Se ha reportado que el hidrotratamiento en el que se usan catalizadores níquel-molibdeno (proceso de de-aromatización) es considerado una propuesta para mejorar esta mezcla pobre [4].

El RO es un proceso necesario para incrementar el CN para pasar de moléculas nafténicas a parafinas que depende fuertemente de un equilibrio entre la función ácida y metálica en el catalizador. Sin embargo, las investigaciones realizadas hasta el momento señalan que para aumentar efectivamente el CN no sólo es necesario tener sitios ácidos de Brønsted en el catalizador, sino que además esta apertura de anillos debe de hacerse evitando que los productos obtenidos sean altamente ramificados. Además, estas investigaciones hacen hincapié en que es necesaria la apertura del segundo anillo para que de esta forma los productos obtenidos a través de las reacciones de RO tengan un valor más alto en el CN que la alimentación [12].



El presente trabajo forma parte de una investigación la cual plantea utilizar un catalizador en forma de mezcla física que esté formado por un catalizador de HDS ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), para remoción de azufre y un catalizador bifuncional metal/ácido (Pd/HY) para llevar a cabo reacciones de RO en una sola etapa.

Debido a lo anterior, en este trabajo de tesis se plantea evaluar el efecto de la acidez proporcionada por zeolitas tipo Y con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, así como el efecto del metal noble (Pd) en la actividad catalítica de catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Pd}/\text{HY}_x$ como mezcla física, sólo para la reacción de apertura de anillos de moléculas nafténicas. Para tal efecto se evaluaron las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento de los catalizadores con diferente acidez, variando la relación Si/Al de las zeolitas (5.1, 30 y 80). Posteriormente se caracterizaron los diferentes catalizadores mediante fisorción de nitrógeno para conocer las propiedades texturales; y mediante adsorción de piridina y su análisis por espectroscopia de infrarrojo obtener información acerca de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales.



1. ANTECEDENTES



En esta sección se señalarán los temas más relevantes relacionados con la reacción de apertura de anillos nafténicos (**RO** por sus siglas en inglés, Ring-Opening) con la finalidad de ubicar al lector dentro del tema del trabajo de investigación. Se comenzará dando una pequeña introducción de los conceptos generales en los cuales se sustentan tanto la cinética como la catálisis y se adentrará un poco en los fenómenos de adsorción. Posteriormente se dará una breve reseña del proceso de refinación para tocar el tema de la importancia de las zeolitas en el proceso FCC (Fluid Catalytic Process) y en particular en las reacciones de RO. Se hablará de igual forma del proceso de HDS (Hidrodesulfuración) y de los catalizadores empleados. De esta forma se terminará con un resumen acerca del estado del arte del tema de RO.

2.1. Conceptos Generales

Existen muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En la ingeniería de las reacciones químicas, probablemente el método más útil sea dividir las según el número y tipo de fases implicadas, de donde resultan dos grandes grupos [13]:

- *Sistemas Homogéneos*. Reacciones realizadas en una misma fase.
- *Sistemas Heterogéneos*. Reacciones en donde se requieren por lo menos dos fases para que la reacción se efectúe, sin importar dónde se encuentren.

La *cinética química* es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. El *mecanismo de reacción* es la secuencia de etapas elementales que determinan la reacción total. Las etapas individuales que constituyen el mecanismo de reacción reciben el nombre de reacciones elementales [14].

La *velocidad de una reacción homogénea* (Ec.2.1) se define como el cambio de número de moles de un reactante o producto, por unidad de tiempo y unidad de volumen de la mezcla reaccionante [13,14]:

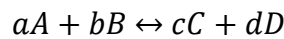


$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad Ec (2.1)$$

Donde n_i y C_i son el número de moles y concentración de la especie química i . Por convención si i es un producto r_i , será positiva; para un reactante, r_i es negativa.

Hay muchas variables que afectan la velocidad de una reacción química. Para los sistemas homogéneos, la temperatura, la presión y la composición son las variables más evidentes, esto es porque en términos estrictos una fase implica uniformidad en estas tres variables antes mencionadas. Sin embargo para sistemas heterogéneos esto se complica porque la velocidad de transferencia de masa entre una fase y otra puede volverse importante [13].

Se encontró que la velocidad de reacción está relacionada con la concentración de los reactantes. Supóngase la siguiente reacción reversible:



La ecuación de velocidad se puede escribir como:

$$-r_A = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta - k_2 C_C^\gamma C_D^\delta \quad Ec (2.2)$$

Donde α , β , γ , y δ son conocidos como órdenes de reacción, se determinan experimentalmente y por lo tanto pueden adoptar cualquier valor dentro de los números reales pero no tienen ningún significado físico. La constante de proporcionalidad k , llamada constante de la velocidad de reacción la cual es independiente de las concentraciones pero no de la temperatura como lo señala la ecuación de Arrhenius.



2.1.1. Ecuación de Arrhenius

Para la mayoría de las reacciones la expresión de velocidad puede escribirse como el producto de un término dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición, o

$$r_i = f_i(\text{temperatura}) \quad Ec (2.3)$$

$$= k \cdot f_2(\text{concentración}) \quad Ec (2.4)$$

Se ha comprobado que la constante de velocidad de reacción está bien representada por la Ley de Arrhenius [13]:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad Ec (2.5)$$

Donde A es denominado factor pre-exponencial o factor de frecuencia, y E_a es la energía de activación de la reacción.

2.2. Catálisis

Además de la clasificación antes dada, estas reacciones también pueden ser reacciones catalíticas cuya velocidad es alterada por materiales que no son reactivos ni productos. Estos materiales ajenos a la reacción, conocidos como *catalizadores*, no se requieren en grandes cantidades y actúan como una especie de intermediarios entre los reactivos para retrasar o acelerar la reacción [13].

El término de catálisis se emplea para describir todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción está influida por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente. Aunque el catalizador permanece sin cambiar al final del proceso, no es indispensable que el material no tome parte de la reacción [14].

Un catalizador es efectivo al aumentar la velocidad de reacción, debido a que hace posible un mecanismo alternativo, cada paso del cual tiene una menor energía libre de activación que la del proceso no catalizado (Figs. 2.1 y 2.2) [14].

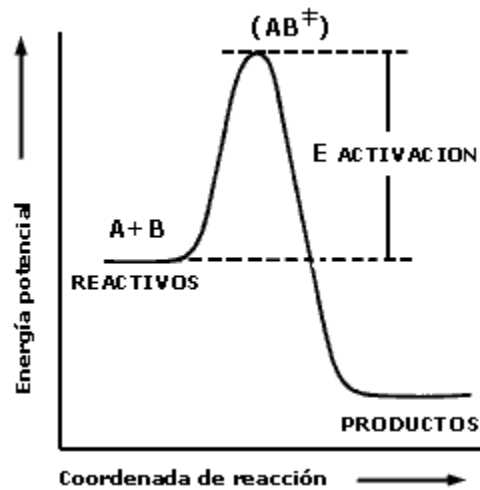


Fig. 2.1. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.

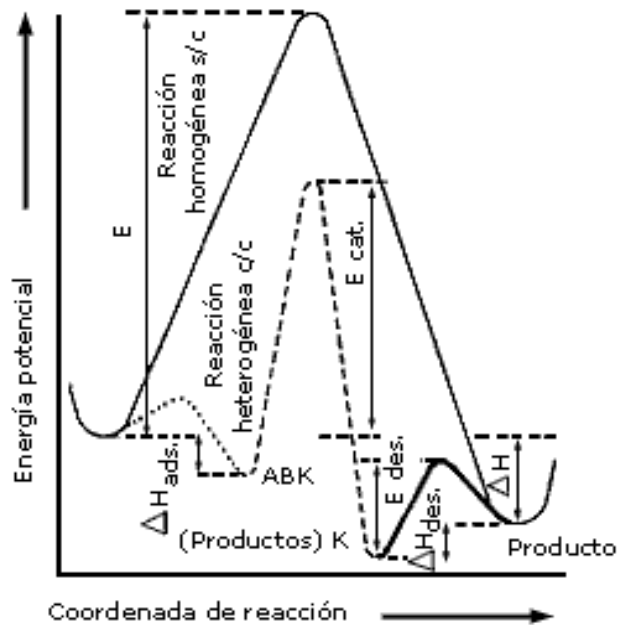


Fig. 2.2. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

Las características generales de los catalizadores pueden resumirse como sigue [14]:

1. Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos, siendo la



- energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de la reacción no catalítica.
2. En el ciclo de reacción, los centros activos del catalizador se combinan cuando menos con un reactante y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo, y así sucesivamente.
 3. Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeñas para formar grandes cantidades de producto.
 4. La conversión al equilibrio no es alterada por el catalizador. Cualquier catalizador que acelere la reacción directa en un sistema de equilibrio también cataliza la reacción inversa.
 5. El catalizador puede afectar radicalmente a la selectividad.

Una buena catálisis tiene tres puntos cardinales: actividad, selectividad y vida del catalizador [15].

- **Actividad:** Es la habilidad de un catalizador de convertir la alimentación a (varios) producto(s).
- **Selectividad:** Es la habilidad de un catalizador para dar un producto deseado sobre los no deseados.
- **Tiempo de vida:** es el tiempo en el cual el catalizador mantiene un nivel suficiente de actividad y/o selectividad.

2.2.1. Conversión, rendimiento y selectividad

El grado de verificación de la reacción está muy relacionado con la *conversión* (x). La conversión se define como la fracción de reactante que reacciona y es una medida adimensional. La conversión se representa de la siguiente manera:



$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad Ec (2.6)$$

Donde n_{A0} son el número de moles iniciales y n_A el número de moles al tiempo t .

Sin embargo, en un sistema reaccionante complejo los productos estables son producidos por más de una reacción. Algunos productos pueden ser más deseables que otros. Para caracterizar este tipo de reacciones se utilizan dos parámetros: rendimiento y selectividad [14].

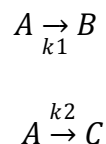
Una de las definiciones más empleada señala al *rendimiento* de un producto específico como la fracción de reactante convertido en dicho producto (Ec 2.7).

$$Rendimiento = \frac{\text{moles de R formados}}{\text{moles de A consumidos}} \quad Ec (2.7)$$

$$\sum_i^n R_i = 1$$

La *selectividad* de punto es la relación de la velocidad de formación de un producto a la de otro. La selectividad total o integrada es la relación de la cantidad formada de un producto a la cantidad de otro. La selectividad y el rendimiento están relacionados entre sí por medio de la conversión total, es decir la fracción total de reactante convertido en todos los productos.

Para ejemplificar estos conceptos considérese el siguiente sistema reaccionante simultáneo [14]:



Supóngase que la conversión total de A es x_t , que consiste en la fracción x_B del reactante A convertido en B, y de la fracción x_C convertida en C. El rendimiento



de B es simplemente x_B y el de C es x_C . La cantidad formada de un producto es proporcional al rendimiento. Por lo tanto, la selectividad total de B es la relación de los rendimientos de B y C:

$$S_0 = \frac{x_B}{x_C} \quad Ec \ (2.8)$$

Otra forma de expresar la selectividad se presenta en la Ec. 2.9

$$S_{D/I} = \frac{x_{DESEADO}}{x_{INDESEADO}} \quad Ec \ (2.9)$$

2.2.2. Reacciones en la superficie.

Aún las superficies más cuidadosamente pulidas desde un punto de vista microscópico no son completamente lisas, sino que presentan irregularidades con hendiduras y protuberancias alternadas. Las superficies irregulares son específicamente susceptibles a los campos de fuerza residuales. En estos puntos, los átomos superficiales del sólido pueden atraer a otros átomos o moléculas de la fase gaseosa o líquida circundante. Análogamente, las superficies de los cristales puros tienen campos de fuerza uniformes debido a la estructura atómica del cristal. Dichas superficies también cuentan con centros activos más susceptibles a la adsorción [14].

Para que una reacción catalizada tenga lugar se requiere que la molécula sea primero quimisorbida en la superficie del sólido catalítico. Si dos moléculas van a reaccionar, al menos una de ellas debe estar quimisorbida.

A continuación se muestran los pasos esenciales y críticas en un proceso catalítico en catálisis heterogénea sólido-gas [15]:

1. Transporte de los reactantes en fase gas a través del catalizador.
2. Transporte de los reactantes a través del sistema de poros del catalizador al sitio activo.



3. Adsorción de los reactantes en el sitio activo.
4. Reacciones químicas entre reactantes y sitios activos.
5. Desorción de productos del sitio activo.
6. Transporte de los productos a través del sistema de poros desde el sitio activo hacia el exterior del catalizador
7. Transporte de productos en fase gas hacia el exterior del catalizador.

Así, una molécula que ha permanecido un tiempo prolongado (cerca de la superficie sólida en estado gaseoso y es sostenida cerca o en el aire) a comparación de aquella que ha colisionado se dice que ha sido adsorbida.

Los diferentes tipos de adsorción se enlistan a la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Tipos de adsorción y características [15].

Tipo de adsorción	Características
Adsorción Física (Fisorción)	No selectiva. Bajas energías de adsorción. El alcance de adsorción se relaciona con el punto de ebullición del gas. No hay rompimiento de cadenas en moléculas y hay cambios insignificantes en las energías de enlace.
Adsorción química asociativa	Selectiva, fuertemente dependiente tanto del gas como de la superficie sólida. Altas energías de adsorción a comparación de la fisorción. Los enlaces de las moléculas adsorbidas cambian en fuerza pero no se rompen.
Adsorción química disociativa	Selectiva, fuertemente dependiente tanto del gas como de la superficie sólida. Altas energías de adsorción a comparación de la fisorción. Los enlaces de las moléculas adsorbidas se rompen.

A continuación se hablará de las primeros dos tipos de adsorción que describe Smith.



2.2.2.1. Adsorción Física o Fisisorción

El primer tipo de adsorción no es específico y es similar al proceso de condensación, por lo tanto las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación (0.5 a 5 kcal/mol). El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños. La energía de activación de la adsorción física es por lo general inferior a 1 kcal/mol. Esto es una consecuencia directa del hecho de que las fuerzas involucradas en la adsorción física son débiles. La adsorción física no puede explicar la actividad catalítica de los sólidos para reacciones entre moléculas relativamente estables, pues no hay la posibilidad de grandes disminuciones de la energía de activación. Además, la adsorción física sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en una superficie [14].

El grado de adsorción física disminuye con la rapidez a medida que la temperatura aumenta. Este tipo de adsorción no depende, de una manera definitiva, de las irregularidades en la naturaleza de la superficie, sino que por lo general, es directamente proporcional a la extensión de la superficie. La cantidad de adsorción no se limita a una monocapa en la superficie del sólido, en especial cerca de la temperatura de condensación. A medida que las capas de moléculas se depositan en la superficie sólida, el proceso se va pareciendo cada vez más a una condensación [14].

2.2.2.2. Adsorción Química o Quimisorción

El segundo tipo de adsorción es específico e involucra fuerzas mucho más potentes que la adsorción física. De acuerdo con el trabajo de Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de



valencia del mismo tipo que las que se presentan entre átomos en las moléculas [14].

Existen dos tipos de adsorción: La de tipo activada y, menos frecuentemente la no activada. La quimisorción activada significa que la velocidad varía con la temperatura, de acuerdo con la energía de activación finita en la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, en algunos sistemas, la quimisorción se verifica con gran rapidez, lo que sugiere una activación cercana a cero. A ésta se le llama quimisorción no activada. Es muy frecuente que para un determinado sistema gas-sólido la quimisorción inicial sea no activada, mientras que las últimas etapas del proceso son lentas y dependen de la temperatura (adsorción activada).

Tabla 2.2 Diferencias entre adsorción Física y Química [14].

Parámetro	Adsorción física	Quimisorción
Adsorbente	Todos los sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Todos son gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos son gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Calor de adsorción	Bajo ($\approx \Delta h_{\text{cond}}$)	Alto, del orden de los calores de reacción
Velocidad (E_a)	Muy rápida, baja E	No activada, baja E ; activada, alta E
Rango de acción	Es posible con capas múltiples	Capa monomolecular
Reversibilidad	Altamente reversible	Generalmente irreversible
Importancia	Para la determinación del área superficial y el tamaño de los poros	Para la determinación del área de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales.



2.2.3. Isotermas de Adsorción

Dado que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador, el conocimiento de la cantidad de moléculas adsorbidas en esta superficie reviste gran importancia.

Por lo tanto Langmuir presenta 4 postulados:

1. Toda la superficie del catalizador tiene la misma actividad para la adsorción (superficie energéticamente uniforme).
2. No hay interacción entre moléculas adsorbidas.
3. Toda la adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo y toda adsorción compleja tiene la misma estructura.
4. El grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular completa en la superficie.

En el sistema de una superficie sólida-gas, las moléculas de éste chocarán continuamente con la superficie y una fracción de ellas se adherirá. Sin embargo, debido a su energía cinética rotacional y vibracional, las moléculas más energéticas se desprenderán continuamente de la superficie. De esta forma, se establecerá un equilibrio entre la rapidez de adsorción y desorción. Para este modelo la adsorción se limita a monocapas, la superficie se puede dividir en dos partes: la fracción θ cubierta por una monocapa de moléculas adsorbidas y la fracción $1 - \theta$. Por lo tanto [14]:

$$r_a = kp(1 - \theta) \quad Ec (2.10)$$

$$r_d = k'\theta \quad Ec (2.11)$$

La cantidad adsorbida en el equilibrio se obtiene igualando ambas rapidezces. Por lo tanto la isoterma de Langmuir es:

$$\theta = \frac{kp}{k' + kp} = \frac{Kp}{1 + Kp} = \frac{v}{v_m} \quad Ec (2.12)$$



Donde $K = k/k'$ es la constante de adsorción, expresada en unidades de presión⁻¹. Por lo tanto la ecuación anterior puede ser considerada como una relación entre la presión del gas y el volumen adsorbido. Esto se indica escribiendo $\theta = v/v_m$, donde v_m es el volumen adsorbido cuando todos los centros activos están cubiertos, esto es, cuando hay una monocapa completa.

Existe una clasificación del tipo de isothermas existentes como se muestra a continuación:

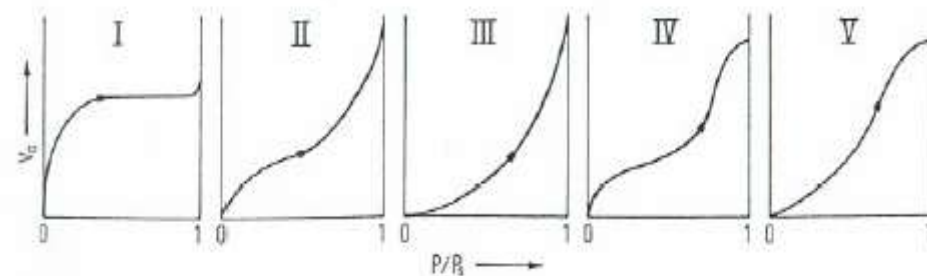


Fig. 2.3. Tipos de isothermas de adsorción física.

El tipo I es la isoterma de Langmuir y se presentan en sólidos microporosos incluyendo zeolitas. El tipo II son sólidos con poros grandes o sin poros. El tipo III implica fuertes interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato, el tipo IV se presenta en sólidos mesoporosos y el tipo V resulta de la combinación de las isothermas tipo III y IV (Fig. 2.3) [16].

La isoterma tipo II es el más común y este se ajusta a la ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller).

Por lo tanto, aunque Langmuir describe un fenómeno de quimisorción, la adsorción que se lleva en sólidos porosos (catalizadores) es la fisisorción. Esta última presenta una adsorción en multicapas (Fig.2.4) y por ende no cumple el cuarto postulado de Langmuir. Ante esta diferencia surge la teoría BET la cual describe la adsorción en multicapas.

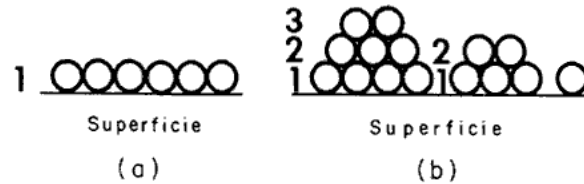


Fig. 2.4. (a) Adsorción de una monocapa. (b) Adsorción en multicapas.

La teoría BET describe la adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos asumiendo que [17]:

- La adsorción se desarrolla sobre sitios bien definidos, todos los sitios tienen la misma energía (superficie homogénea) y en cada uno de ellos se puede acomodar solamente una molécula de adsorbato.
- La adsorción en multicapas ocurre aún a muy baja presión, las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y así sucesivamente, no existe interacción lateral entre las moléculas adsorbidas.
- Un equilibrio de adsorción-desorción ocurre entre las moléculas que llegan y las que abandonan la superficie sólida expuesta.

La Ecuación de BET presenta la siguiente forma [17]:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec (2.13)}$$

Donde v_m es la capacidad de formación de una monocapa. P_0 es la presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe y C es una constante que involucra el calor de adsorción de la primera capa, con el calor liberado al formarse una segunda y subsecuentes capas.

Usualmente la forma de la isoterma sugiere la forma de los poros presentes en un sólido. Sin embargo, en algunos casos, las isotermas no pueden



relacionarse a algún grupo ya definido por la presencia de diferentes tipos de poros en el adsorbente.

Una forma fácil de obtener información acerca de la porosidad de un sólido es a través de las curvas de histéresis. El fenómeno de histéresis ocurre debido a que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurre tan fácilmente como una condensación normal, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva (menisco) tiene mayor probabilidad de recondensar que una molécula que se evapora de una superficie plana. De esta forma el fenómeno de histéresis permite determinar la forma de los poros en sólidos porosos. Este fenómeno generalmente se presenta en isothermas del tipo IV y V y algunas veces en isothermas tipo II y III donde la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción [18].

Existe una clasificación dada por De Boer de los ciclos de histéresis (Fig. 2.5). El tipo A se presenta en los poros cilíndricos, el tipo B es característico de poros de rendija, el tipo C aparece en los poros cuneiformes, el tipo D aparece en los poros cuneiformes con entrada cercana y el tipo E aparece en los poros tipo cuello de botella.

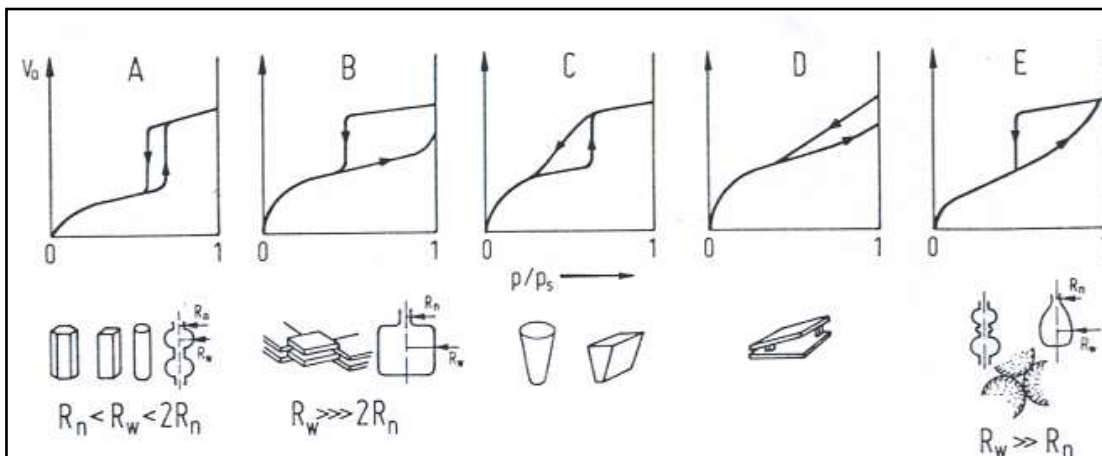


Fig. 2.5. Tipos de curvas de histéresis y formas de poro.



2.3. Zeolitas ^[19]

La historia de las zeolitas se remonta a 250 años atrás con el descubrimiento hecho por el suizo mineralógico Crönsted de un mineral intumesciente cuando se calentaba en la flama. Esta nueva familia de minerales (hidratos de aluminosilicatos) fueron nombrados zeolitas del griego “zeo” y “lithos” que significa “roca hirviente”.

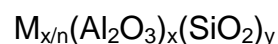
Las primeras zeolitas sintéticas (X,Y,A) rápidamente encontraron aplicaciones en tres principales áreas:

1. Adsorción.
2. Catálisis: con el uso de las zeolitas X y Y en isomerización (1959) y craqueo (1962).
3. Intercambio iónico: en detergentes, la zeolita A remplazo a los polifosfatos contaminantes (1974).

En el caso de estas tres importantes aplicaciones, el tamaño del cristal de la zeolita debe ser pequeño: generalmente 1 μm para adsorción y catálisis, mientras que para intercambio iónico el tamaño óptimo se encuentra entre 3-4 μm .

2.3.1. Composición, estructura de poro y sitios activos de las zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con la fórmula general:



Donde n es la valencia del catión M, x+y es el número total de tetraedros por celda unitaria y y/x la relación atómica Si/Al variando desde un valor mínimo de 1 hasta infinito.

Estructuralmente, las zeolitas son polímeros cristalinos basados en un arreglo tridimensional de TO_4 tetraedro (SiO_4 o AlO_4^-) conectados a través de sus átomos de oxígeno en forma de subunidades y finalmente en largos enrejados repitiéndose idénticamente en componentes básicos (celdas unitarias).



Estructura de poro

Tanto en adsorción como en procesos catalíticos se involucra la difusión de moléculas dentro de los poros de las zeolitas, únicamente aquellas zeolitas con una apertura mínima de 8 átomos tetraédricos (8T) de apertura de poro permiten esta difusión. La mayoría de las zeolitas pueden ser clasificadas dentro de tres categorías:

- Poro pequeño: con anillos de ocho miembros de apertura de poro (8 átomos T átomos y 8 átomos O) teniendo diámetros libres de 0.30-0.45 nm.
- Poro mediano: Apertura de anillos de diez miembros, 0.45-0.60 nm de diámetro libre.
- Poro grande: Apertura de anillos de 12 miembros, 0.6-0.8 nm. de diámetro libre.

Sitios Activos

Cada tipo de zeolita puede obtenerse fácilmente dentro de un amplio rango de composiciones ya sea durante la síntesis de la misma y/o después de varios post-tratamientos. Además, varios compuestos pueden introducirse o inclusive sintetizarse dentro de los poros de las zeolitas. Esto explica por qué las zeolitas pueden utilizarse tanto en catalizadores ácidos, bases, ácido-base, redox y catalizadores bifuncionales.

2.3.2. Estructura de la zeolitas HY

Dado que las zeolitas cuentan con cavidades internas (específica para cada tipo de zeolita) esto provoca que tengan áreas superficiales grandes. La zeolita HY además de poseer un área superficial elevada puede albergar moléculas de un tamaño entre 6.7 a 7.0 Å por ser esta la apertura de su diámetro de poro [20].



La actividad catalítica de esta zeolita en su forma protónica se atribuye a la presencia de los sitios ácidos debido a las unidades tetraédricas de (AlO_4^-) incorporadas en la estructura. Los sitios ácidos pueden ser del tipo Brönsted ó Lewis [20]. Por lo tanto, la adición de la zeolita HY a la formulación catalítica en este presente trabajo se debe principalmente a su tamaño de poro, estructura cristalina y a la presencia de los sitios ácidos del tipo Brönsted.

La zeolita HY (tipo faujasita), presenta 12 átomos de oxígeno en el anillo de la entrada a la cavidad, y su apertura es de aproximadamente 0.74 nm. Este tamaño de poro es el que permite que la molécula entre a sus cavidades, donde se encuentran los sitios activos [20].

Para conocer más sobre la estructura de la zeolita HY, se muestran a continuación una serie de esquemas simplificados. Los tetraedros SiO_4 que forman la red cristalina de la zeolita se representan en la Fig.2.6.

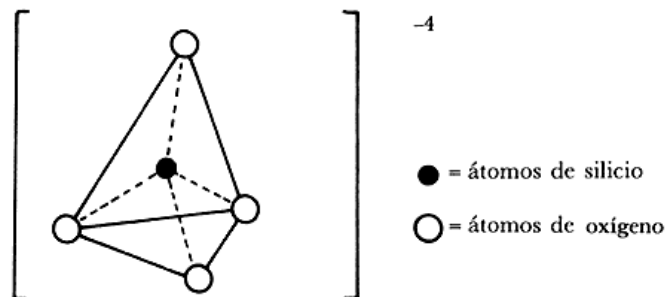


Fig. 2.6. Tetraedro SiO_4 de la red cristalina. [22].

Para simplificar la representación, los tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- se representan en su perspectiva bidimensional en la Fig. 2.7 [22].

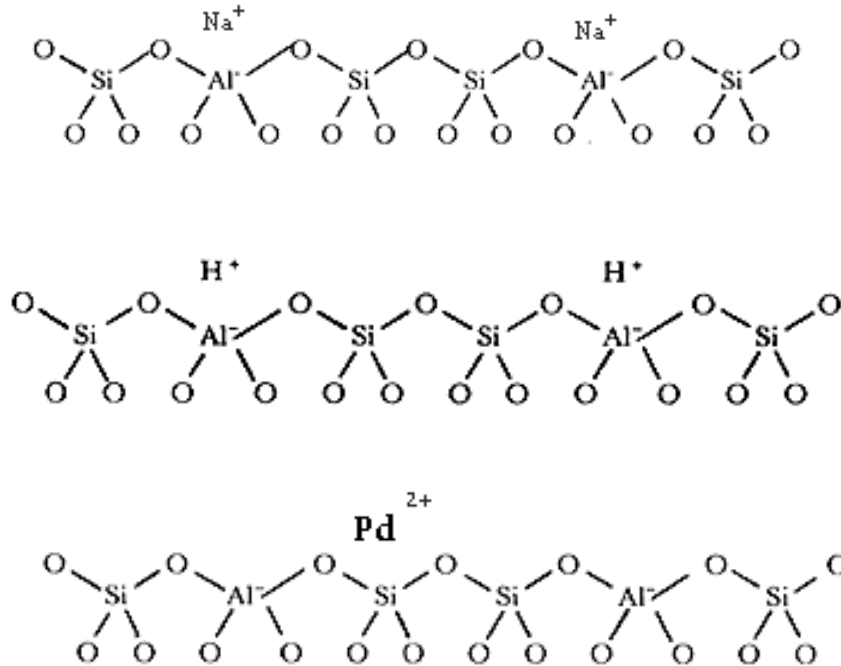


Fig. 2.7. Segmento de la zeolita en la forma sódica, protónica e intercambiada con un metal noble [22].

En el caso de la zeolita HY estos tetraedros se unen formando cadenas, que se van uniendo para formar un octaedro truncado conocido como “sodalita”, el cual está formado por 24 tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- . Estas sodalitas se unen para formar la estructura de la zeolita HY, que tienen la apertura de poro de 0.74 nm (anillos de 12 oxígenos) y una estructura tridimensional con cavidades de 12 Å de diámetro. Cada caja de sodalita está conectada a otras 4 cajas de sodalita, conectadas entre sí por iones oxígeno a través de sus caras hexagonales, estos enlazamientos de oxígeno son llamados prismas hexagonales [20]. La celda unitaria de la zeolita HY se muestra a continuación (Fig. 2.8), en donde los cationes localizados en los sitios indicados como SI, SII, SI' y III pueden cambiarse por otros iones metálicos (Ni^{2+} , Pd^{2+} o Pt^{2+}) para compensar el exceso de carga negativa de la red:

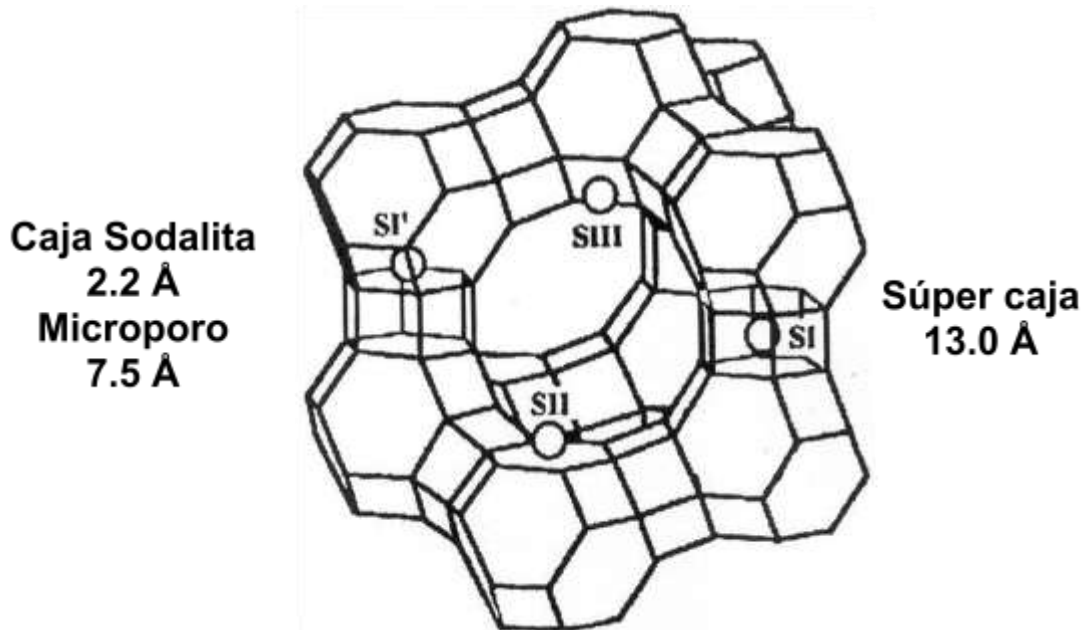


Fig. 2.8. Representación tridimensional de la celda unitaria de la zeolita Y [4,20].

La aparición de los sitios ácidos fuertes de Brönsted en la zeolita HY se asocia con los grupos OH localizados cerca de los tetraedros AlO_4^- . Cuando una zeolita HY protónica se calienta a alta temperatura, el agua es evacuada y se forman sitios Al^{3+} coordinativamente insaturados, que son sitios ácidos de Lewis fuertes. Ambos tipos de sitios se representan esquemáticamente en la Fig. (2.9).

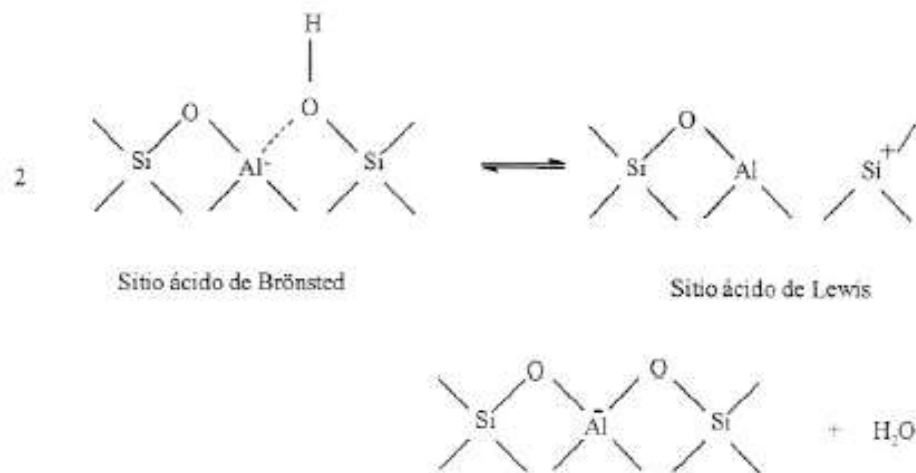


Fig. 2.9. Estructura simplificada de los sitios ácidos, [16].



La presencia de los sitios ácidos en la zeolita HY es muy importante, ya que estos son los responsables de las reacciones de catálisis ácida (rompimiento, isomerización, *trans*-alquilación, etc.).

Los sitios ácidos pueden tener variaciones en cantidad y fuerza, lo que puede cambiar su comportamiento catalítico. Además de que puede afectar la dispersión de los metales que se depositan sobre la zeolita. Por lo tanto es evidente que la adición de la zeolita HY al catalizador convencional de HDS (NiMo/Al₂O₃) aportará al catalizador una función ácida que permitirá abrir nuevas posibilidades en el Ring Opening (apertura del anillo).

2.3.3. Zeolitas como catalizadores ácido-sitios activos ^[19]

El proceso más importante en que está involucrada una zeolita es el FCC (Fluid Catalytic Cracking) el cual usa un catalizador ácido como la zeolita HY.

Muchos de las reacciones de los hidrocarburos así como muchas transformaciones de compuestos funcionales son catalizados únicamente por sitios protonados. En las zeolitas estos se asocian con los enlaces de los grupos hidroxilos cercanos a los enlaces tetraédricos del oxígeno: (Al(OH)Si). El número máximo de sitios protonados es igual al número de átomos de aluminio cercanos. El número (y densidad) de sitios protonados puede ser ajustado durante la síntesis o con un post-tratamiento de la zeolita: dealuminización, intercambio iónico, etc.

Las zeolitas presentan una mayor fuerza ácida comparada contra los aluminosilicatos amorfos. Existe una relación entre los ángulos de enlace de T-O-T y la fuerza ácida del protón asociado a la zeolita. Entre mayor sea el ángulo, mayor será la fuerza de los sitios ácidos. Así, los sitios protonados de la HMOR (143-180°) y HMF1 (133-177°) son más fuertes que los que presenta la HY (138-147°).

La fuerza del sitio protonado también depende del grado de intercambio de los cationes de Na en la zeolita. Un mayor grado de intercambio, no solo significa



una mayor creación de sitios fuertes sino también un incremento en la fuerza de los sitios ya presentes en la zeolita.

La accesibilidad de los sitios protonados también juega un papel importante en la actividad catalítica de las zeolitas. Obviamente esta accesibilidad depende tanto de la localización de los grupos OH dentro de la zeolita como del tamaño de las moléculas reactantes. De esta forma, la porción de sitios protonados de la HY localizados dentro de las súper cajas es accesible a la mayoría de los compuestos orgánicos mientras que aquellos, localizados en los prismas hexagonales, son inaccesibles a todas las moléculas orgánicas.

2.3.3.1. Fluid Catalytic Cracking (FCC) ^[4]

El proceso de FCC ha sido adaptado de acuerdo a las necesidades y avances tecnológicos. A principios de los 60's fueron introducidos catalizadores que contenían zeolitas los cuales se encontró eran mucho más activos y selectivos que los catalizadores anteriores pero requerían de una regeneración continua por la deposición de coque para su óptimo desempeño comercial, esto permitió a las refinerías un aumento en la capacidad de producción de combustibles.

Como se puede notar en la Fig. 2.10. esta unidad es la encargada de procesar las corrientes de gasóleo pesado de la destilación atmosférica y gasóleo ligero proveniente de la destilación a vacío, para obtener principalmente compuestos ligeros como propano, butano y gasolinas. En esta unidad también se obtiene H₂S el cual es posteriormente tratado. Además, también existen corrientes de compuestos pesados que son la nafta pesada, residuos de combustóleo y aceite cíclico ligero. Los últimos dos son enviados a un pool de combustóleo para su posible tratamiento.

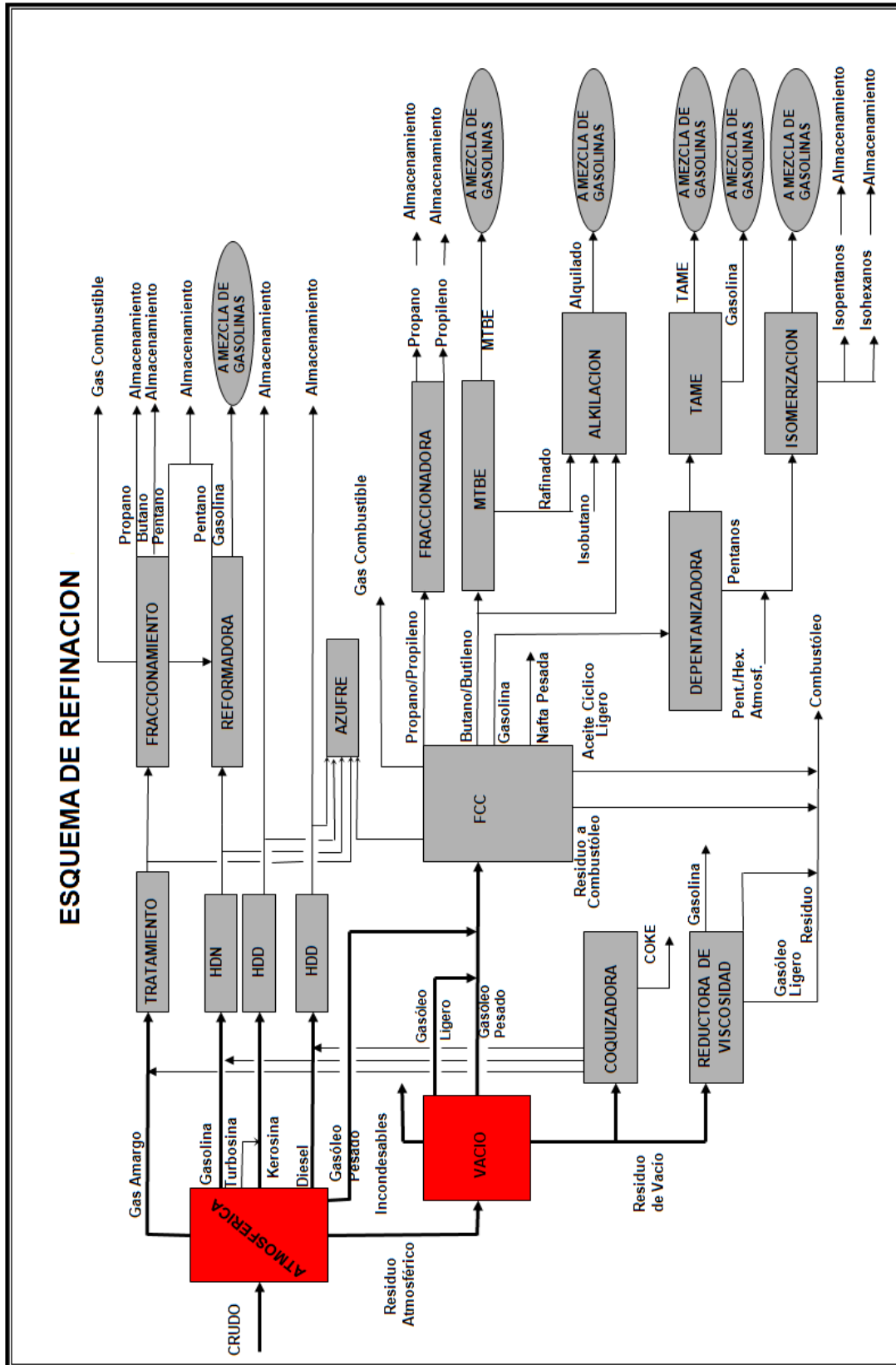


Fig. 2.10. Esquema del proceso de refinación 1999 PEMEX Petroquímica [25].



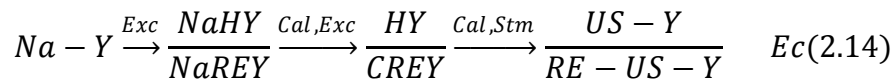
La zeolita preferida del FCC es un cristal de sílice-alúmina a la cual el sodio se le ha removido. La zeolita tipo HY (de la cual ya se hizo mención en la sección anterior) o zeolita ultra estable HY comúnmente empleada tiene una estructura tipo faujasita como se muestra en la Fig. (2.8).

Las propiedades importantes que hacen que esta zeolita se utilice en el FCC son:

- Alta estabilidad (>1,600 °F) de calentamiento y vaporización.
- Estructura tridimensional.
- Alta actividad (acidez).
- Poros grandes (7.5 Å).

Sin estas características la zeolita no podría ser regenerada a altas temperaturas. La rápida carbonización es mitigada por la estructura tridimensional. La acidez o la actividad de las zeolitas está asociada con los grupos hidroxilos sujetos a los átomos de aluminio pertenecientes a las estructura del cristal.

El tipo de zeolita aplicada dentro del proceso de FCC son variaciones de la faujasita básica o de la estructura de la zeolita Tipo Y, esto se muestra en la ecuación (2.14). Los productos son descritos como Ultraestable Y's (USY), hidrógeno Y's (H-Y), tierras raras calcinadas (CREY) o Ultraestables tierras raras Y (RE-USY). Las variaciones de estas zeolitas descritas se realizan a partir de nuevos métodos de síntesis de zeolitas y tratamientos secundarios. Estos incluyen el control de la cantidad de alúmina en la estructura del cristal y el contenido dentro de los poros de las zeolitas, sustituyendo otros cationes por alúmina en la zeolita y usando otros cationes por intercambio iónico para remplazar el sodio.



Na ₂ O	13.0	3.0	<1	<1
-------------------	------	-----	----	----

Donde:

Exc= intercambio (NH₃ o RE); Cal= Calcinación y Stm= Vapor



El desempeño comercial en FCC depende de un número de factores pero el tamaño de la celda unitaria no es un parámetro fijo para cada tipo de zeolita. Como se ilustra en la Fig. 2.11 muchas de estas propiedades de los catalizadores son determinadas por este número.

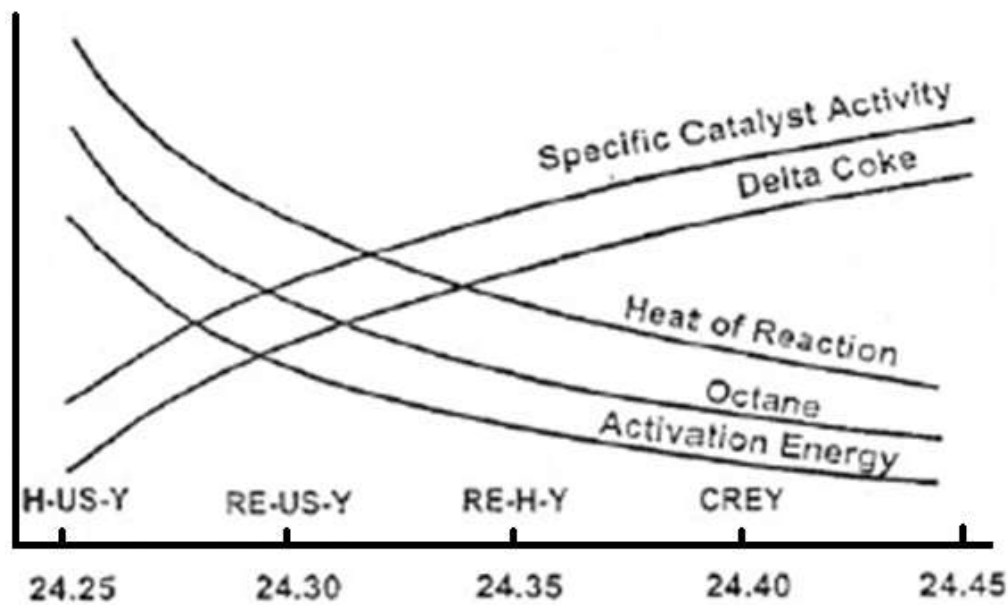


Fig. 2.11. Efecto del tamaño de la celda unitaria en algunos parámetros importantes del proceso FCC.

Además de las fases activas que se pueden incorporar al catalizador se encuentra la matriz que es el resto de los componentes del catalizador y contiene aditivos y/o gomas que sostienen todos los componentes juntos. Los aditivos como la alúmina y la sílice-alúmina son usados en la matriz para incrementar la actividad de rompimiento y así poder romper moléculas grandes. En los nuevos catalizadores, más de un aditivo puede ser incorporado dentro del catalizador y en pequeñas cantidades un compuesto secundario como titanio o fósforo pueden modificar el desempeño del catalizador.



2.3.4. Catálisis bifuncional ácido/hidrogenación ^[19]

Los catalizadores bifuncionales zeolíticos son usados en varios procesos comerciales. La hidrogenación/deshidrogenación de sus componentes incluidos en los catalizadores zeolíticos pueden ser muy diferentes y localizados en diferentes posiciones:

- a. Metales nobles altamente dispersos (Pt, Pd,...) localizados dentro de las cajas de la zeolita (p.ej. PdHFAU catalizadores de hidrocraqueo) o depositados sobre alúmina (p.ej. Pt/Al₂O₃-HMOR catalizadores para la isomerización del corte de C₈ aromáticos).
- b. Metales sulfurados (p.ej. NiMoS) depositados en alúmina asociados con zeolitas HFAU en catalizadores de hidrocraqueo.
- c. Óxidos del Metal (p.ej. Ga₂O₃) asociados con HMFI en catalizadores de aromatización.

Las reacciones de los catalizadores bifuncionales involucran una serie de pasos catalíticos de sitios ácidos y de hidrogenación-deshidrogenación con la formación de compuestos intermediarios.

2.3.5. Catálisis de selectividad de forma ^[19]

Se ha concluido que, en la mayoría de los casos, las reacciones catalíticas sobre zeolitas ocurren dentro de sus cajas y canales. Los catalizadores de zeolita pueden; por lo tanto ser considerados como una sucesión de nanoreactores moleculares. La consecuencia es que la actividad, selectividad, y también la estabilidad de todas las reacciones, dependen (significativamente) de la forma y tamaño de las cajas, canales y de sus aperturas, de ahí que la selectividad de forma es en general una característica de las reacciones catalizadas con zeolitas.

Se debe enfatizar que los sitios activos localizados en la superficie externa a menudo en pequeñas cantidades en comparación con los sitios internos juegan un rol importante. Generalmente esto permite que la selectividad disminuya porque la superficie externa carece de las propiedades de los poros internos. Sin

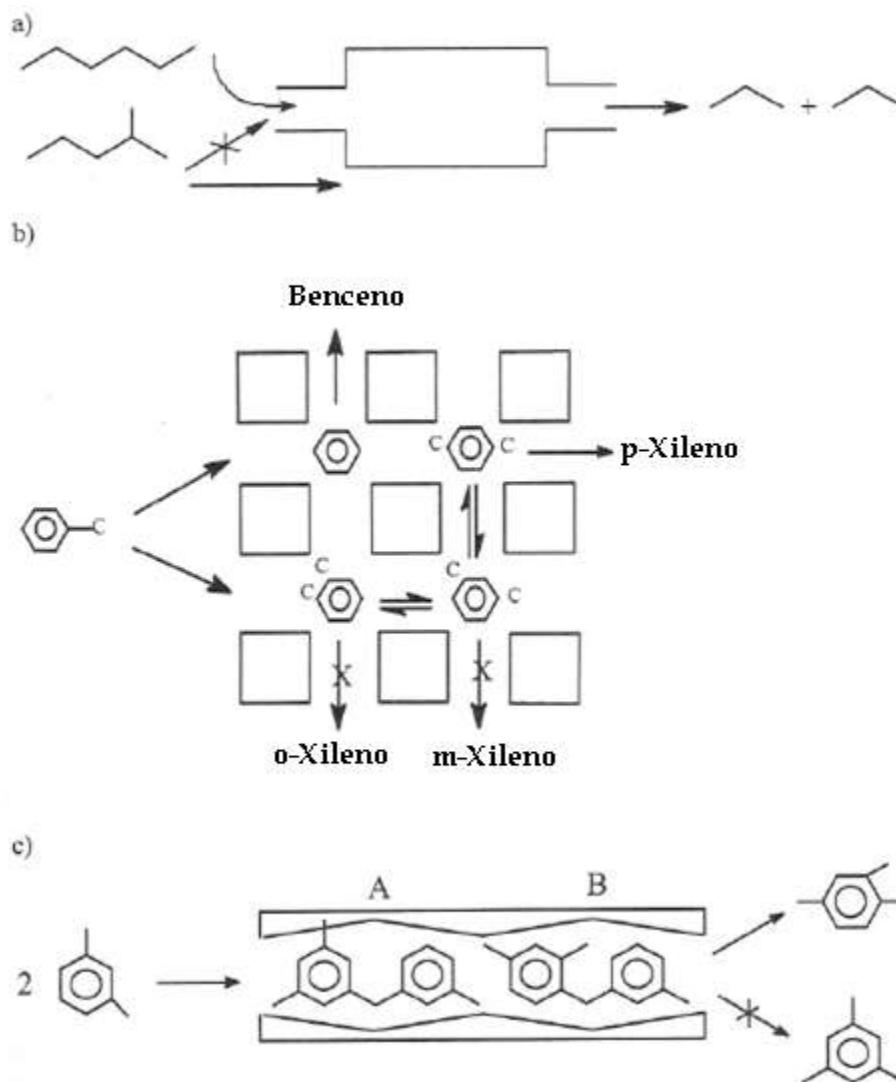


embargo, resultados recientes muestran que algunas de las reacciones que pueden ocurrir únicamente en la superficie externa de las zeolitas o justamente en la boca del poro son muy selectivas, sugiriendo una selectividad de forma de la superficie externa dependiendo de la naturaleza del sustrato.

2.3.5.1. Selectividad de forma debido al tamaño molecular ^[19]

La separación de moléculas con diferente tamaño se puede conseguir a través de la correcta selección de la estructura de la zeolita. Las formas simples de la selectividad de forma nacen con la imposibilidad de ciertas moléculas dentro de una mezcla reactante, de entrar en los poros de las zeolitas (Selectividad de forma del reactante) o de ciertos productos moleculares (formados dentro de la red de los poros) de salir de esos poros (Selectividad de forma de productos (Fig. 2.12). En la práctica, la selectividad de forma de reactivos y productos fueron observadas no solamente cuando el tamaño de moléculas es más grande que el tamaño de poro de las aperturas (exclusión de tamaño) sino también cuando sus relaciones de difusión son significativamente más bajas que las de las otras moléculas. Una diferencia de difusividades de dos órdenes de magnitud es requerida para producir selectividades significativas entre especies reactantes.

La selectividad de forma de los productos debido al tamaño de la molécula depende de la relativa proporción de difusión y reacción de los respectivos tamaños y formas de las moléculas y de los poros y de las características del sitio activo. Obviamente la relación de difusión, hace que la selectividad dependa también del camino de difusión. La selectividad de un catalizador de zeolita puede ser optimizado con una adecuada elección de las condiciones de operación (especialmente la temperatura tiene un gran efecto en los flujos de reacción) y ajustando las características de la zeolita.



Esquema 2.12. Representación esquemática de las diversas selectividades de forma: a) Selectividad reactiva, b) Selectividad de productos y c) Espacio selectividad [19, 20].

La selectividad de forma del estado de transición (o espacio selectividad) ocurre cuando la formación de intermediarios de reacción (y/o estados de transición) es estéricamente limitada por el espacio viable cercano a los sitios activos. Esta selectividad de forma depende del tamaño y de la forma de las cajas, canales e intersecciones de canales. Contrariamente al tamaño molecular, el espacio selectividad no depende de la relación de flujos de difusión y de reacción; por lo tanto, ambos se distinguen fácilmente: si el cambio en el tamaño del cristal



no se presenta efecto alguno en el espacio selectividad donde hay un incremento en la selectividad con el tamaño molecular.

El espacio selectividad juega un papel importante en la formación de productos pesados secundarios de reacción responsables de la desactivación (“coque”). De hecho la formación de coque involucra varios pasos bimoleculares (condensación, transferencia de hidrógeno) que son muy sensibles al impedimento estérico.

En hidrocrqueo, los catalizadores basados en zeolita tipo HY tienen muchas ventajas sobre catalizadores $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfos: alta actividad, baja formación de coque, alta resistencia contra compuestos nitrogenados y alta regenerabilidad. Un problema inherente de las zeolitas tipo HY es la dificultad de difusión de moléculas grandes dentro de sus microporos de 0.74 nm de diámetro. Por lo tanto, la actividad catalítica está limitada a la superficie externa [22].

2.4. Diesel ^[4]

Similarmente a lo que ha pasado con las gasolinas, la composición del diesel ha tenido que cambiar debido a cuestiones ambientales. Estos cambios fueron implementados rigurosamente en la industria de la refinería justo cuando la demanda del diesel incrementaba.

2.4.1. Propiedades del Diesel

A continuación se describirán algunos de las principales propiedades del diesel.

a. *Número de cetano (CN)*. Este es el resultado de una prueba de motor que compara el retraso de ignición de un combustible. Para esta prueba se escogen dos combustibles de referencia. El primero es un cetano normal (C_{16}) y el segundo es un isómero de cetano el cual es heptametilnonano. El cetano normal se le asigna arbitrariamente el valor de 100, mientras que al isómero que es la segunda referencia se le asigna el número de cetano de 15. El combustible comienza a ser evaluado en una prueba de motor. El número de cetano es



obtenido por comparación de retrasos de ignición del diesel evaluado contra la mezcla de los dos combustibles de referencia. Entonces el número de cetano es calculado usando la siguiente ecuación:

$$CN = \%cetano\ normal + 0.15\% \textit{ heptametilnonano } Ec (2.15)$$

Un alto número de cetano indica que el combustible tiene un corto retraso de ignición. El alto número de cetano también resulta en una baja producción de CO e hidrocarburos no quemados en el motor de emisión de gases. Esto tiene un gran efecto en motores de diesel más viejos. Los motores modernos están equipados con un engranaje de distribución que incrementa el número de cetano.

b. *Aromáticos.* El contenido de aromáticos en el diesel puede ser una medida de anillos aromáticos sencillos, multi-anillos o hidrocarburos poli-aromáticos. Algunos estudios muestran que la reducción de aromáticos resulta en la reducción de todas las emisiones reguladas, pero otros estudios han indicado que la reducción de emisiones de hidrocarburos no quemados, NOx, y partículas pueden ser solamente alcanzados reduciendo los multi-anillos aromáticos.

c. *Densidad.* Entre más largo sea el tiempo de inyección menor será el pico de temperatura, lo cual resulta en una baja formación de NOx. A altas cargas y velocidades del motor, más largo será el intervalo de inyección causando una combustión incompleta, resultando en una alta emisión de hidrocarburos no quemados y CO.

d. *Azufre.* El azufre en el diesel es quemado a SO₂, una proporción de la cual la mayoría es oxidado a sulfatos.

e. *Destilación.* El rango de destilación del diesel tiene una importante influencia en el desempeño del motor. Si el combustible es demasiado volátil el motor pierde potencia y eficiencia debido a que queda vapor encerrado en el sistema de combustible o hay una pobre penetración dentro del cilindro. Por el otro lado, si la volatilidad del combustible es demasiado baja, el motor podría perder potencia y eficiencia como resultado de la pobre atomización del combustible.

f. *Viscosidad.* La viscosidad del combustible tiene un efecto importante



en la bomba y el inyector del sistema. Si la viscosidad del diesel es demasiado baja, el rociado del inyector es muy suave y no penetrará lo suficientemente lejos dentro del cilindro.

g. *Cloud and pour point.*

h. *Flash point.* El flash point del combustible es la temperatura a la cual el combustible debe ser calentado para producir una mezcla de ignición de vapor y aire por arriba de la superficie del líquido.

2.4.2. Incremento del número de cetano

Las parafinas que tiene un alto valor de cetano responden mejor a los aditivos. En cambio los aromáticos, los cuales tienen un número de cetano bajo tienen una respuesta pobre. Otra forma de incrementar el número de cetano es modificar el tipo de hidrocarburo en la mezcla del diesel.

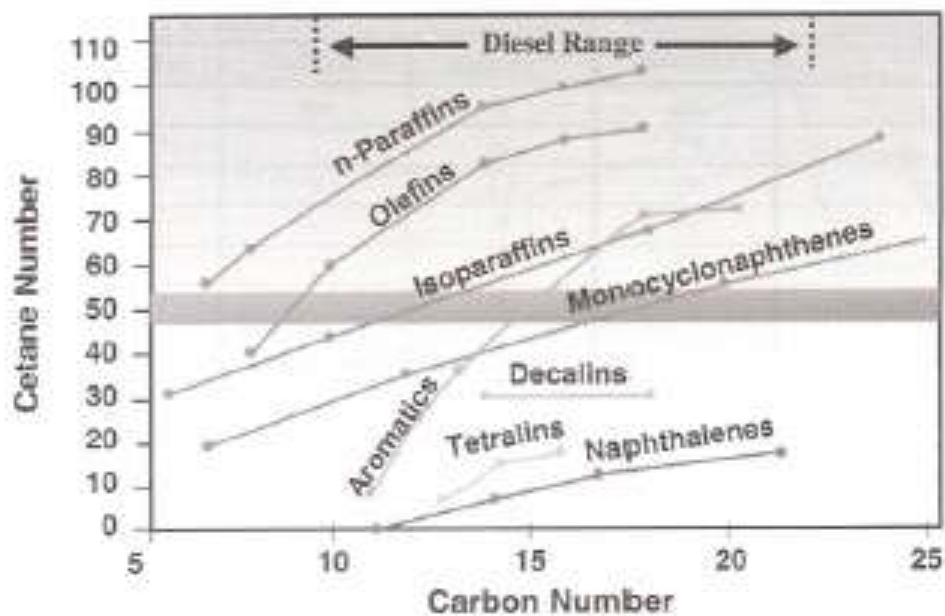


Fig. 2.13. Número de cetano en función del número de carbonos [4,19].



Las parafinas que presentan cadenas lineales tienen los más altos números de cetano como se muestra en la Fig. 2.13, mientras que los múltiples anillos aromáticos tienen el más bajo número de cetano.

Un acercamiento para mejorar el CN es usar compuestos conocidos como “cetane boosters” o “elevadores de cetano”. Estos compuestos son frecuentemente nitratos orgánicos, mejorando su desempeño en frío desde un principio, pueden reducir el ruido contaminante y también las emisiones de partículas suspendidas. Pero, al mismo tiempo, estos compuestos pueden incrementar la flamabilidad del combustible [12].

Mejorar el CN, también se puede llevar a cabo durante el hidrotratamiento de las fracciones de gasoil que usan una mezcla de componentes en la producción del diesel. Durante el hidrotratamiento, la remoción de azufre orgánico y especies de nitrógeno se encuentran en esas fracciones no tratadas, las moléculas que los contienen son abiertas y saturadas para formar parafinas y naftenos. Al mismo tiempo algunas de esas moléculas aromáticas de la fracción de gasoil son también abiertas y saturadas incrementando la relación parafinas/naftenos en los productos de hidrotratamiento. Como resultado de este **ring-opening (RO)** y saturación, el número de cetano mejora entre 3 y 5 unidades como era de esperarse.

2.4.3. Contenido de azufre y reducción en el contenido de aromáticos [4]

El contenido de azufre de 0.05%p es un requisito muy común actualmente para el diesel. En la mayoría de los casos estos niveles de azufre pueden solamente ser alcanzados por un hidrotratamiento o hidrocraqueo severo para remover el azufre de los destilados intermedios que son los que pueden ser usados para la mezcla de productos del diesel.

Ante la alta demanda de diesel, las refinerías han tenido que usar corrientes que tienen una baja calidad y en particular un alto contenido de aromáticos los

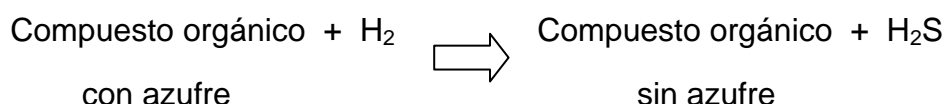


cuales son aceptables como mezclas del pool de diesel. Si bien un hidrotratamiento severo remueve el azufre y el nitrógeno ayudando a reducir los aromáticos para lograr una mezcla aceptable para el diesel, esto no es suficiente para mejorar la calidad de los cortes más pesados que entrarán al pool del diesel. Se ha reportado que el hidrotratamiento en el que se usan catalizadores níquel-molibdeno (proceso de de-aromatización) permite mejorar esta mezcla pobre.

2.5. Hidrotratamiento (HDT) e Hidrodesulfurización (HDS)

El proceso de hidrotratamiento (HDT) es aún uno de los más usados para mejorar la calidad del diesel. Actualmente, para cumplir todas las especificaciones ambientales, se requiere de mejores actividades y selectividades catalíticas para reducir tanto el azufre como el contenido de aromáticos en los productos del diesel [23].

La más importante aplicación en el hidrotratamiento es la hidrodesulfuración (HDS) que elimina el azufre de los compuestos de petróleo mediante su conversión en ácido sulfhídrico e hidrocarburos sin azufre:



Bastantes investigaciones se han dedicado a explicar los beneficios de nuevos catalizadores de HDS y las potenciales modificaciones en las unidades que puedan ayudar a alcanzar el objetivo de reducir el azufre a 15 ppm. El límite establecido en la literatura y los diseños de los catalizadores están centrados en resolver el problema de aromáticos, principalmente cuando los componentes de craqueo del diesel (LCO y LKGO) se necesitan incorporar dentro del pool [23].

Los anuncios de una nueva generación de catalizadores de HDS parecen muy prometedores porque permiten alcanzar una actividad tres veces mayor que la actual. Sin embargo, un aumento de cerca de dos veces más en la actividad de los catalizadores es aún requerida para reducir el contenido de poli-aromáticos; y



mejorar el CN para la producción de diesel Premium. La clave para la hidrogenación de poli-aromáticos es la reacción de **apertura de anillos (RO)** que permite mejorar el CN y controlar la relación de los productos de hidrogenación [23]. Este tema se discutirá para mejor entendimiento páginas adelante por ser el tema central de este presente trabajo.

Los catalizadores de HDS deben tener un poder hidrogenante demasiado alto. Se ha encontrado que los metales son mucho mejores catalizadores de hidrogenación que los sulfuros de metal, esto puede ser usado en catalizadores de HDS profunda. Desafortunadamente, las partículas de metal pueden transformarse en partículas de sulfuros del metal en presencia de moléculas que contengan azufre y de H_2S . Los metales nobles ubicados del lado derecho de la Tabla Periódica son menos sensibles al azufre, y numerosas investigaciones han demostrado que el Pt y el Pd son menos susceptibles que otros metales para transformarse en sulfuros inactivos. Su resistencia al azufre es aun mejor cuando se usa un soporte ácido [8]. Así el metal noble puede ser usado en un segundo reactor de dos etapas de proceso de hidrotreatmento, donde la alimentación primero pase por un reactor de HDS con un catalizador convencional de sulfuros de metal donde después de remover el H_2S formado en el primer reactor, la corriente de entrada al segundo reactor tendrá un contenido de azufre bajo, manteniendo con esto la actividad del metal noble [8].

Recientes investigaciones hechas por Yasuda y cols. [24] muestran que cuando se emplean soportes ácidos, como zeolitas β y HY existe cierta tolerancia hacia el azufre. Al mismo tiempo, investigaciones realizadas por Yoshimura y cols. [25] y Chunshan y cols. [26] muestran que la adición de un segundo metal (p.ej. Pt-Pd) aumenta la tolerancia del catalizador al azufre. Esta promoción se atribuye a cambios en propiedades electrónicas [27]. La combinación de Pt-Pd y soportes ácidos han mostrado ser catalizadores prometedores [8,27]. Sin embargo, una acidez excesiva del soporte puede causar productos de craqueo indeseados y, finalmente coque. La formación de coque disminuye significativamente la



reactividad, particularmente, en zeolitas donde el taponamiento de los poros comienza a ser un serio obstáculo [27].

2.6. Composición de los catalizadores

Tradicionalmente estos catalizadores están constituidos por:

- **Soporte:** Es una sustancia generalmente poco activa en la reacción, con gran área superficial y porosidad [33]. Se muestran algunos ejemplos en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Área específica y volumen de poro para algunos catalizadores sólidos. [14]

Catalizador	Área específica (m²/g)	Volumen de poros (cm³/g)
Carbones activados	500-1500	0.6-0.8
Gels de sílice	200+600	0.4
Catalizadores de SiO ₂		
Al ₂ O ₃ para cracking	200-500	0.2-0.7
Arcillas activadas	150-225	0.4-0.52
Alúmina activada	175	0.39
Celita (Kieselguhr)	4.2	1.1
Piedra pómez	0.38	-----
Cobre fundido	0.23	-----

Tomado de A. Wheeler, "Advances un Catalysis", Vol III Pags 250-326. Academic Press, Inc, NY1950

El soporte catalítico se considera como un factor de gran importancia para la distribución del componente activo ya que la naturaleza del soporte tiene una gran influencia en la estructura y propiedades superficiales del catalizador [32]. Algunos soportes como la γ -alúmina y la sílice-alúmina usadas, en catalizadores de reformado desempeñan un papel importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional.



- **El promotor:** Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades (Ni ó Mo). Tiene como objetivo mejorar la actividad y selectividad del catalizador o estabilizar al agente catalítico para prolongar su vida, generalmente está presente en cantidades muy pequeñas y tiene por si mismo muy poca actividad catalítica [32].

No siempre es posible explicar la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador.

- **Componente activo:** El componente activo (MoS_2 , WS_2) tiene como función efectuar la eliminación del átomo no deseado (S, N, O ó metales) [29].

Generalmente los catalizadores comerciales se preparan por impregnación acuosa en el soporte (γ -alúmina), con soluciones de las sales de Mo y Ni y antes de ser usados se someten a un pre-tratamiento que consiste en calcinación con el fin de tener el precursor del catalizador en su fase oxidada; y posteriormente la fase oxidada se somete a una sulfuración la cual es la fase activa para la hidrodesulfuración (HDS).

2.6.1. Catalizadores de HDS

Los catalizadores de HDS comúnmente empleados para remover átomos de S, N, O y diferentes metales contenidos en el petróleo se basan en metales como Mo o W promovidos con Ni o Co y son soportados en materiales de gran área superficial, generalmente se emplea γ -Alúmina (algunas veces acompañada de sílice) [28].



2.7. Catalizadores bifuncionales.

A principios de 1950, los catalizadores bifuncionales consistían en una alta dispersión de partículas del metal para hidrogenación o deshidrogenación y un soporte ácido para craqueo o isomerización. Estos catalizadores fueron introducidos en procesos de refinación. En general, la actividad y selectividad de catalizadores bifuncionales para ring opening son fuertemente dependientes de las propiedades del metal y del soporte, así como de las condiciones de reacción. Esos parámetros incluyen: Tipo del metal, tamaño de partícula del metal, acidez, tamaño de poro y área del soporte, y balance entre la fuerza ácida del metal y del soporte, condiciones de operación, como temperatura y presión de hidrógeno [1].

Los modelos clásicos para catalizadores bifuncionales en reacciones de isomerización e hidrogenación proponían tres pasos en la reacción, los cuales involucraban una fase gas de difusión de intermediarios de olefinas entre dos sitios catalíticos. Estos modelos explicaban la mayoría de las observaciones, pero no explicaban el papel del hidrógeno y la sinergia entre los dos componentes del catalizador que controla la actividad y selectividad. Ante este problema se hizo una extensión del modelo incluyendo la dispersión del hidrógeno, el cual daba una mejor interpretación a los resultados experimentales [1].

Actualmente el spillover de hidrógeno es un fenómeno bien conocido dentro de catálisis heterogénea, el cual involucra el transporte de especies activas formadas en una superficie dentro de otra que no lo hace bajo las mismas condiciones. Se tiene conocimiento de muchas moléculas pequeñas que presentan efectos de dispersión cuando interactúan con metales nobles, incluyendo hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, CO y especies orgánicas. La dispersión del hidrógeno juega un papel muy importante en los procesos del petróleo [1].

En catalizadores bifuncionales específicamente en la formación de sitios ácidos de Brønsted, el spillover de hidrógeno puede donar un electrón al soporte para formar un sitio de Brønsted, y un ión hidruro puede formarse en un sitio de Lewis en el proceso de balance de cargas. De esta forma una olefina puede ser



saturada. La dispersión de hidrógeno de un metal bajo ciertas condiciones puede hacer que un soporte inerte como la sílice y la alúmina sean activos para hidrogenar una olefina o un benceno [1].

Muchos estudios han implicado que la dispersión de hidrógeno puede dar lugar a sitios ácidos de Brønsted en soportes oxidados, incluyendo zeolitas. Fujimoto [30] encontró que los catalizadores de mezcla mecánica de Pt/SiO₂+H-ZSM-5 muestran una alta selectividad y una alta conversión hacia la hidrogenación de benceno, igual que los obtenidos en los catalizadores Pt/ZSM-5, mientras que el catalizador Pt/SiO₂ no fue un catalizador efectivo. Fujimoto atribuye la actividad de las mezclas mecánicas a la generación de sitios ácidos de Brønsted por dispersión de hidrógeno. Ohgoshi y col [31] en sus estudios con catalizadores híbridos Pt/KA+NaY concluye en estudios posteriores con estos catalizadores que los grupos OH juegan un papel muy importante para la migración de la dispersión de hidrógeno. En el catalizador bifuncional CoMo/zeolita, el CoMo adsorbe H₂ y proporciona la dispersión de hidrógeno a los sitios ácidos, donde forma grupos hidroxilos ácidos y promueve reacciones ácido-catalizadas [1].

2.8. Apertura de Anillos (RO)

Como se había mencionado anteriormente la hidrogenación y el hidrocrackeo son dos tecnologías probadas en refinación para reducir la alta aromaticidad [1,6,7]. Mientras que el hidrotratamiento preserva el tamaño de las moléculas en el rango del diesel, este no puede aumentar el CN al valor que se requiere. Similarmente, el hidrocrackeo puede producir compuestos con alto CN, pero estos son excesivamente reducidos en peso molecular y produce bajos rendimientos en el rango del diesel [6].

Para mejorar el CN se sabe que para las n-parafinas el CN aumenta con el número de carbonos. Además, con el mismo número de carbonos, las isoparafinas presentan un bajo CN a comparación con las n-parafinas, y en general los aromáticos tienen un menor CN comparado con los otros grupos antes mencionados [12].



encontrado que el rendimiento es más alto cuando se utilizan zeolitas modificadas con un metal. El rendimiento a productos de RO es del 15-25% obtenido en la reacción con tetralina. A pesar de lo antes mencionado, la introducción del metal noble dentro de la zeolita reduce la fuerza de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis [1,8], y significativamente aumenta la isomerización y el RO de decalina, mientras que el craqueo es disminuido [1].

Ciertos metales nobles, como Pt, Pd, Ir, Ru y Rh se ha encontrado que son selectivamente activos para el RO de hidrocarburos cíclicos a las correspondientes parafinas con el mismo número de carbonos. La actividad y selectividad dependen principalmente del metal, así como del tipo de metal, tamaño de partícula, morfología del cristal, etc. [1].

R. Navarro y col. [32] probó diferentes metales sobre zeolita HY con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5.6 para reacciones de HDS teniendo como molécula reactiva el dibenzotiofeno (DBT) y reportó que la actividad intrínseca depende marcadamente del tipo de metal noble usado y decreciendo de la siguiente manera: $\text{Ir} \gg \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ru}$. Sin embargo encontró que la desactivación sigue la siguiente tendencia: $\text{Ru} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Pd}$. De igual forma encontró que la selectividad siempre es mayor cuando se usa únicamente zeolita HY, llegando a la conclusión de que la adición del metal en la zeolita permite un incremento en la capacidad hidrogenante en el catalizador, este incremento es bajo para el Ru pero muy grande para el Pd. Estos resultados sugieren que el catalizador que contenía Pd posee el más alto número de sitios de hidrogenación.

Existe una investigación muy interesante realizada por Malee Santikunaporn y col. [6] que señala que la presencia del metal favorece el paso de **contracción de anillo (RC)** más que el de RO. La generación de olefinas acelera la activación de decalina, pero al mismo tiempo, la transferencia de hidrogeno, aumentada por la presencia de Pt, puede reducir el tiempo de vida de los intermediarios en la superficie, permitiendo la desorción de productos de RC y evitando sus subsecuentes reacciones a productos de RO. Siguiendo con su investigación, encuentra que cuando el metal se encuentra dentro de la estructura



de la zeolita hay un incremento en los productos de RO y que conforme la temperatura incrementa, la selectividad de productos de RO disminuye y las reacciones secundarias de craqueo se vuelven más dominantes.

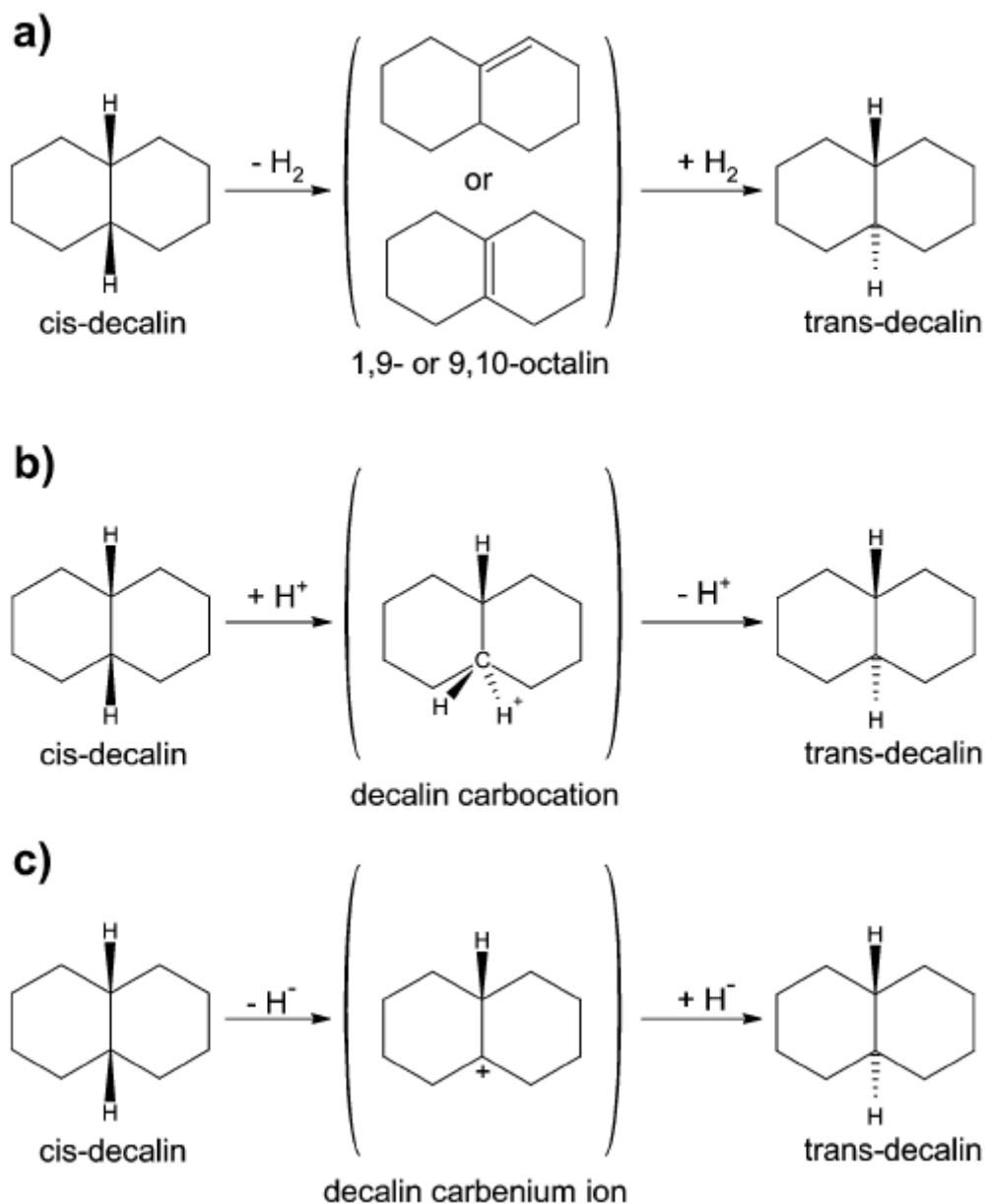
Se ha reportado [1,22] que el RO en tetralina sobre catalizadores de metales de transición, p.ej. NiMo y NiW como sulfuros soportados en materiales ácidos, como son sílice-alúmina o zeolitas. Estos catalizadores son capaces de catalizar las reacciones de RO de naftaleno en presencia de compuestos de azufre. Estas reacciones requieren ciertas condiciones de operación, como una alta presión de hidrógeno y altas temperaturas, debido a sus actividades relativamente bajas.

En otro trabajo realizado por Corma y cols. [11] donde realizó estudios de conversión de tetralina y decalina sobre zeolitas protonadas de diferentes tamaño de poro. Él concluye que si se quiere abrir el anillo para mejorar el CN, entonces el aceite cíclico ligero (LCO) debe ser hidrotratado con un catalizador bifuncional basado en zeolitas de anillos de 12 miembros (zeolita USY o Beta) prefiriéndose éstas sobre las de poro medio. De esta forma las moléculas poli-aromáticas parcialmente hidrogenadas sufrirán una apertura de anillo y el rompimiento de cadenas alquiladas será minimizado. En este trabajo también se encontró que la decalina reacciona más rápido que la tetralina, y las zeolitas de anillos de 10 miembros son mucho menos activas que las de 12 miembros. Entre más pequeños sean los poros, más grande es la probabilidad de reacciones unimoleculares secundarias como reacciones de alquilación y craqueo (rompimiento).

Para este tipo de reacciones es de vital importancia saber que la decalina tiene dos isómeros configuracionales, *cis*- y *trans*-. Entre los dos isómeros, la *trans*-decalina es la más estable porque no tiene sustituyentes axiales, en cambio la *cis*-decalina es conformacionalmente más móvil que la *trans*-decalina, por lo tanto esto la hace menos estable, porque, tiene un sustituyente axial en cada anillo. De la hidrogenación de naftaleno y tetralina una mezcla de *cis*- y *trans*-decalina es obtenida. Dependiendo del catalizador y de las condiciones de



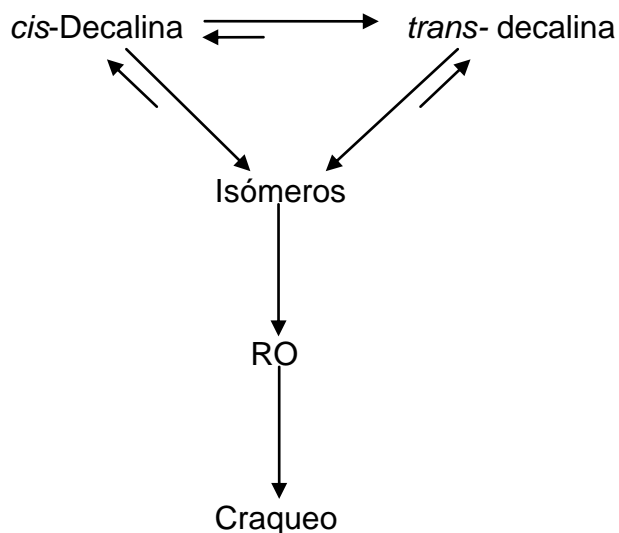
reacción, la relación *trans/cis* puede variar ampliamente. No solamente la diferencia de catalizadores impacta sobre la selectividad hacia *cis*- o *trans*-decalina, sino también la isomerización puede afectar el resultado en la relación *trans/cis* [6] (Ver Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Isomerización de *cis*-decalina a *trans*-decalina. a) Mecanismo deshidrogenación/hidrogenación [3-33], b) mecanismo protonación/desprotonación, c) parte del mecanismo de la formación del ión carbenio [2].



Se ha reportado que la *cis*-decalina es mucho más reactiva que la *trans*-decalina, y es ésta quien tiene una mayor selectividad hacia productos de ring-opening, para posteriormente convertirse a productos de craqueo [1] (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Esquema simplificado de reacción a partir de Decalina.

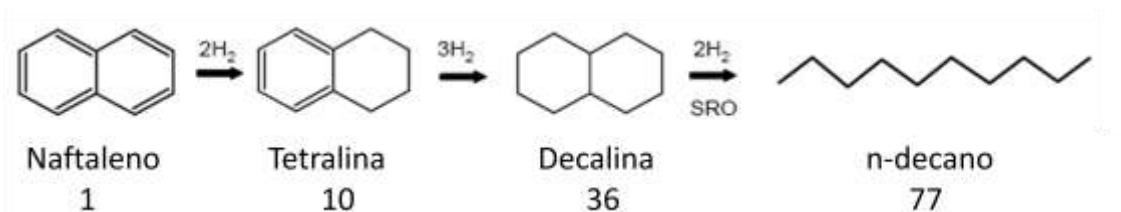
Mosted y col. [33] explica que la diferencia de reactividades entre la *cis*- y *trans*-decalina es mucho más obvia en zeolitas tipo HY que en sílice-alúmina amorfos. La reactividad preferida se puede relacionar a la gran habilidad del isómero *cis*- para penetrar los poros de la zeolita HY (0.74 nm), debido a esta pequeña diferencia de tamaño molecular, y más importante, por su alta movilidad conformacional.

Respecto a este tema Malee Santikunaporn y col. [6] investigó el efecto de la acidez y la relación *trans/cis* decalina en series de catalizadores de zeolitas HY y Pt/HY. Él reportó que a pesar de que algo de *cis*-decalina se convierte a *trans*-decalina, la mayoría del consumo de la *cis*-decalina se debe al incremento en la cantidad de productos de C₁₀ provenientes de la reacción de RO. De sus estudios concluye que la *cis*-decalina se convierte principalmente a productos de RO, mientras que la *trans*-decalina es mucho menos reactiva, pero cuando ésta reacciona lo hace no selectivamente hacia un craqueo múltiple. Sin embargo la



isomerización de *cis*- a *trans*-decalina puede enmascarar esta contribución en la conversión de la *trans*-decalina.

Los anillos de seis carbonos son mucho más estables que los anillos de cinco, porque las energías de estabilización o formación del anillo de aproximadamente 1 kcal/mol y 6-7 kcal/mol, respectivamente. McVicker y col. [7] demostraron que la facilidad de apertura de anillos de naftenos de dos anillos, está directamente relacionada al número relativo de anillos de cinco carbonos saturados en la molécula. Por lo tanto, la apertura de anillo de decalina (4.4.% de conversión sobre 0.9% Ir/Al₂O₃) con dos anillos saturados de seis carbonos es mucho más lenta que el perhidroindan (68%) con una anillo de cinco y uno de seis carbonos, y el biciclo[3.3.0]octano de dos anillos de cinco carbonos. La función ácida en el catalizador fue empleada para alcanzar una cantidad significativa de productos de RO promovida por isomerización de anillos de seis carbonos a estructuras de anillos de cinco carbonos [7].

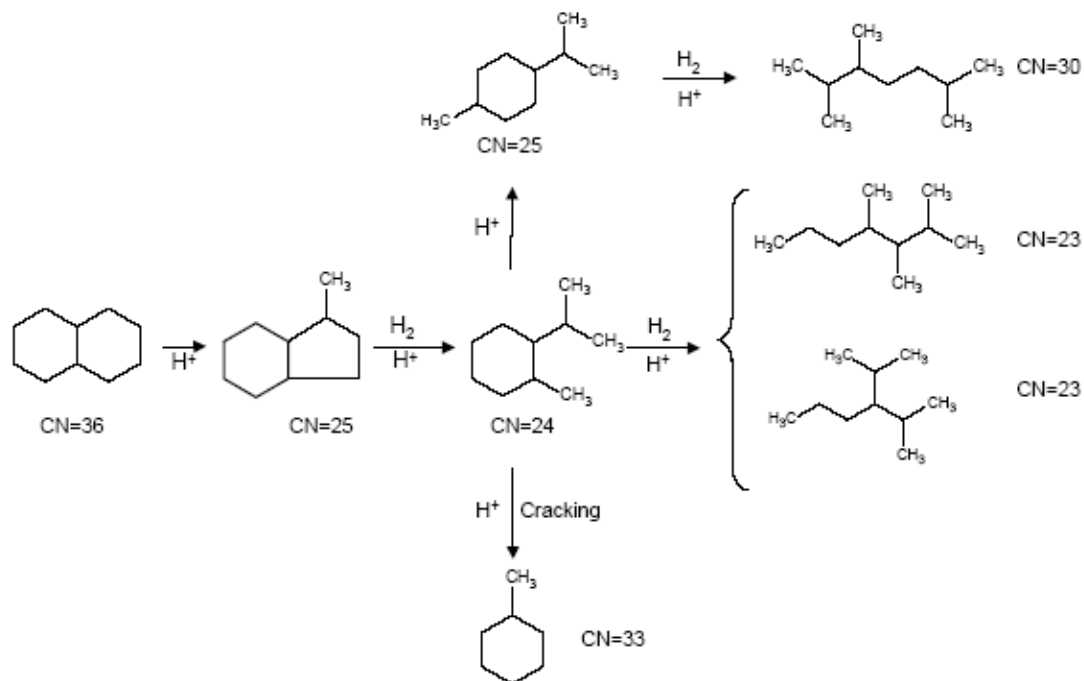


Esquema 2.3. Ejemplos de CN de algunas moléculas [2].

Respecto al CN, en una investigación realizada por Santana y cols. [12] menciona que la hidrogenación de poli-aromáticos resulta en un drástico incremento en el CN, aumentando de 1 a 36 cuando el naftaleno está completamente hidrogenado (Esquema 2.3). Sin embargo, el incremento no es suficiente y por lo tanto en recientes publicaciones se ha propuesto al RO para incrementar el CN. Esta conclusión se debe a la suposición que las *n*- e *iso*-parafinas deben tener un CN más alto que las correspondientes moléculas nafténicas. Sin embargo, no es obvio que la mayoría de las isoparafinas resultantes del RO tengan un valor más alto de CN. En sus estudios con decalina los resultados indican que, aun manteniendo el mismo número de carbonos en la

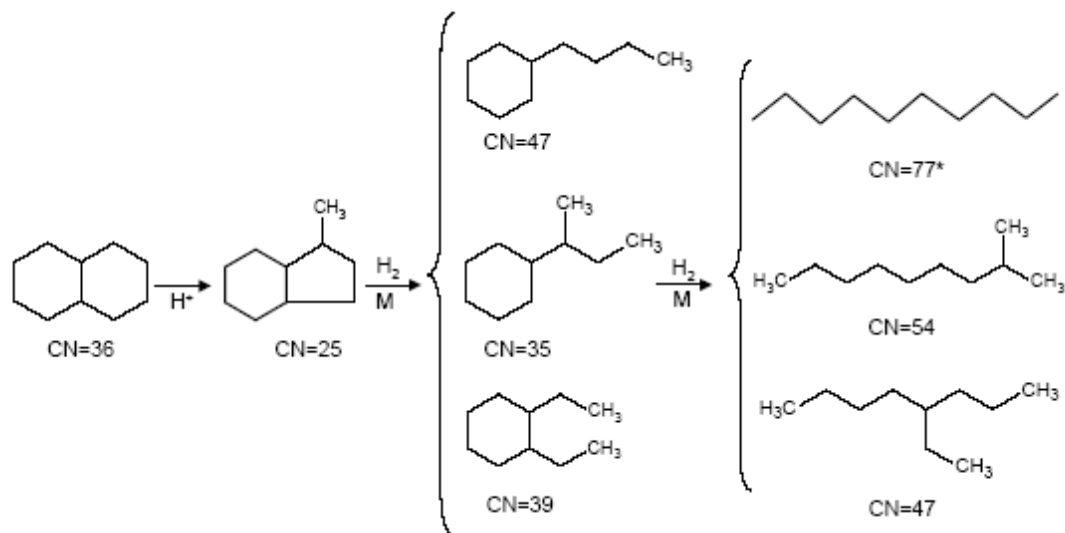


molécula, la generación de un elevado número de grupos metil- en la estructura de las moléculas disminuye el CN (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Número de cetano de intermediarios de reacción [2].

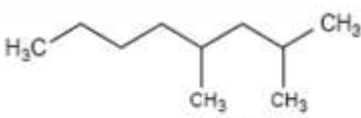
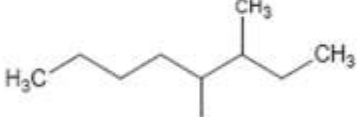
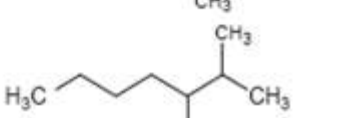
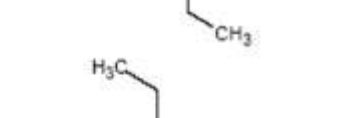
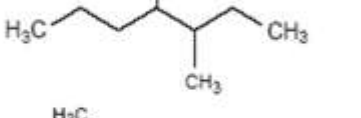
McVicker y cols. [7] y Santana y cols. [12] encontraron que si solo se abre un anillo sobre catalizadores ácidos, los productos finales no tendrán un número más alto de cetano que la alimentación inicial [7,12]. Sin embargo, la apertura del segundo anillo no garantiza por sí mismo un aumento en el CN [12]. Algunos de los productos obtenidos de RO del segundo anillo en catalizadores ácidos pueden alcanzar un alto CN que los productos provenientes de la apertura de solo un anillo y los productos iniciales de RC, pero muchos de ellos tienen el mismo o incluso un menor CN que la alimentación (Esquema 2.5).



Esquema 2.5. CN de intermediarios y productos de reacción [2].

Santana y cols. [12] también observaron que el CN de los productos de RO del segundo anillo obtenidos por el mecanismo vía ion carbenio son ligeramente mejores que aquellos obtenidos por reacciones de catalizadores ácidos. Esto limita la mejora en el CN porque el rompimiento de los enlaces secundarios C-C no están sustituidos, provocando productos con un gran número de ramificaciones, pero además dichas ramificaciones son muy cortas, en muchos casos solo son metilos (Esquema 2.6). De estas investigaciones se puede concluir que una estrategia viable para incrementar el CN en alimentaciones de decalina puede basarse adaptando catalizadores con una alta selectividad hacia enlaces no sustituidos C-C [2].



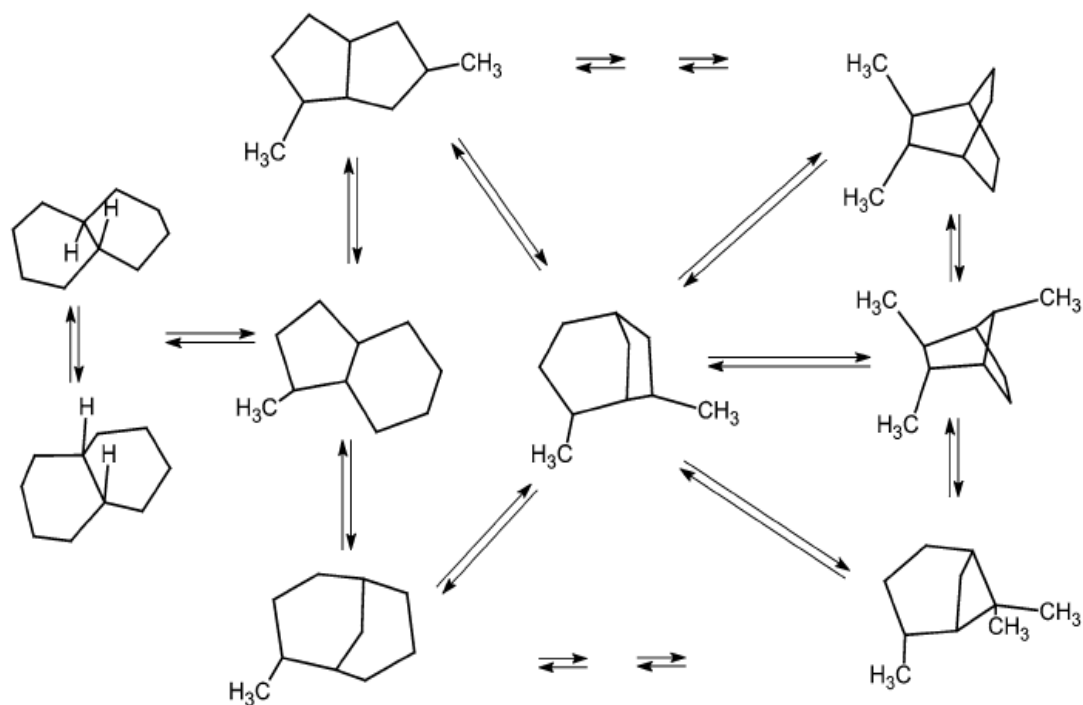
		Número de Cetano
2,4-dimetiloctano		44
3,4-dimetiloctano		39
3-etil-2-metilheptano		39
4-etil-3-metilheptano		37
3,4-dietilhexano		34

Esquema 2.6. Algunos productos obtenidos a través de un catalizador bifuncional metal-ácido a partir de decalina vía ión carbenio.

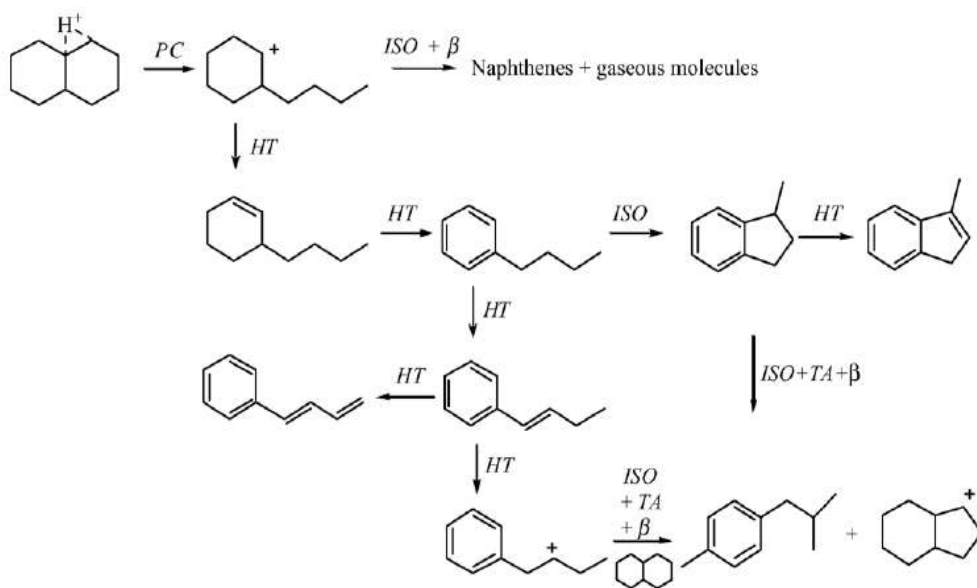
Para conocer el CN de más moléculas consultar referencia [12].

2.9. Esquemas de reacción propuestos en la literatura.

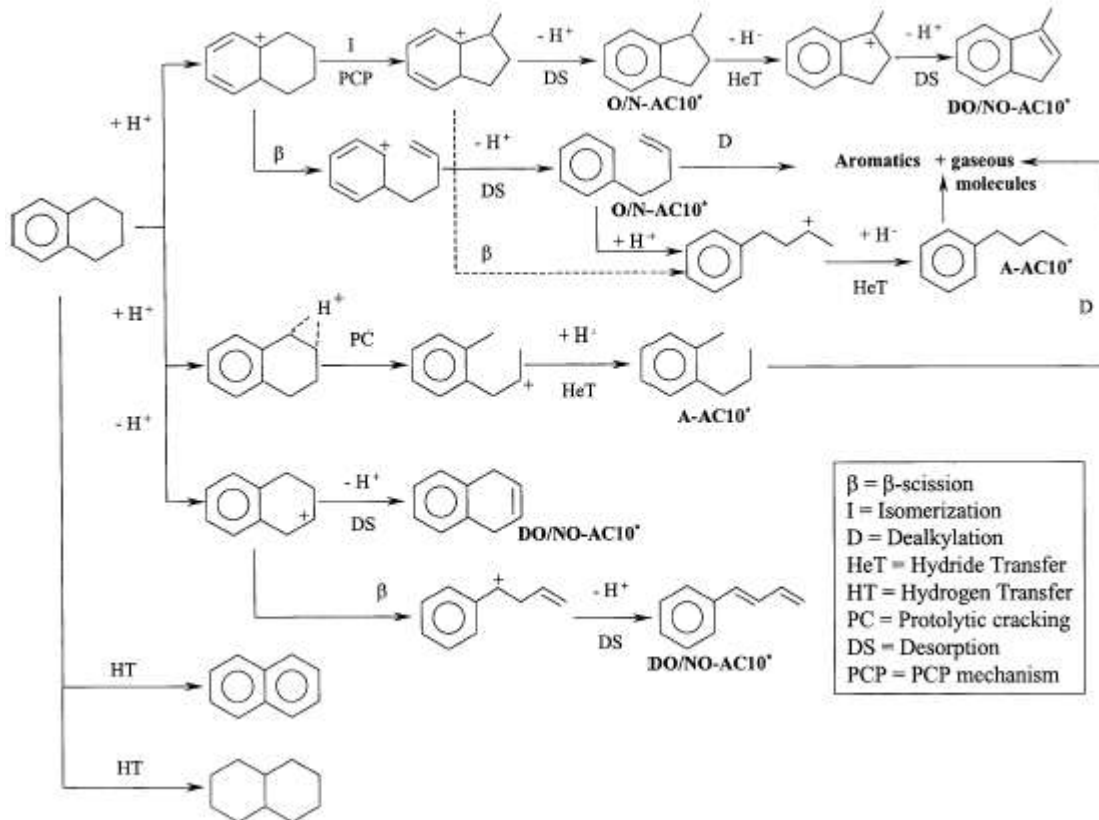
Actualmente algunos investigadores han propuesto los esquemas de reacción de tetralina y decalina que se muestran a continuación:



Esquema 2.7. Reacción propuesta de isomerización de decalina [3].



Esquema 2.8. Mecanismo propuesto por el RO directo en catalizadores ácidos. PC, craqueo pirolítico; ISO, isomerización; TA, transalquilación; β , β -scissors; HT, transferencia de hidruro.



Esquema2.9. Esquema de reacción para craqueo catalítico de tetralina.

Hasta el momento ninguna investigación se ha enfocado en desarrollar un catalizador que además de realizar RO remueva el azufre. Con tal propósito este trabajo de investigación se centrará en estudiar la actividad catalítica de un catalizador que constará de una mezcla física de NiMo/Al₂O₃ + Pd/HYx el cual no solamente efectuó HDS sino además sea capaz de realizar reacciones de RO. Lo anterior lleva a plantear la siguiente hipótesis.





3. HIPÓTESIS:

Las reacciones de RO requieren un balance entre la función ácida y metálica por parte de los catalizadores para mostrar un mejor desempeño en este tipo de reacciones. El aumento de la temperatura y la carga de Pd dentro de la cama catalítica favorecerán la obtención de productos de RO. El hecho de mezclar mecánicamente un catalizador Pd/HY (hidrogenante) con otro NiMo/Al₂O₃ como fases separadas garantizará el desempeño óptimo de ambas fases que cuando se colocan en un doble lecho catalítico.



4. OBJETIVOS:

- Evaluar la actividad catalítica de catalizadores NiMo/Al₂O₃+Pd/HYx como mezcla física en reacciones de apertura de anillo (RO).
 - Determinar el efecto de la acidez por zeolitas tipo HY con diferente relación SiO₂/Al₂O₃, así como el efecto que tiene añadir un metal noble (Pd) en su estructura.
 - Evaluar el efecto que tiene la temperatura sobre la distribución de productos.
 - Encontrar un equilibrio entre la función ácida y metálica en catalizadores NiMo/Al₂O₃+Pd/HYx hacia reacciones de RO, variando el porcentaje de Pd/HY dentro de la cama catalítica.
 - Establecer el arreglo de la cama catalítica adecuado para el mejor funcionamiento hacia reacciones de RO por parte de estos catalizadores.



5. DESARROLLO EXPERIMENTAL



En esta sección se describe el procedimiento experimental para la síntesis de los catalizadores y los métodos empleados para su caracterización; así como la metodología para la activación y evaluación catalítica de los catalizadores en estudio.

5.1. Preparación de catalizadores NiMo/Al₂O₃+Pd/HYx

Para poder preparar las mezclas físicas primero fue necesario preparar cada catalizador por separado como a continuación se describe.

5.1.1. Preparación de catalizadores NiMo/Al₂O₃

La preparación de este soporte se realizó usando γ -alúmina comercial Sasol mediante una impregnación sucesiva con Mo y Ni como se describe a continuación.

La impregnación de Mo y Ni se realizó en solución acuosa a partir de las sales de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) [(NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O] y nitrato de níquel hexahidratado (NN) [Ni(NO₃)₂•6H₂O] por el método de volumen de poro o impregnación incipiente en el cual el volumen de solución impregnante es igual al volumen de poros. De tal forma que, a la alúmina (soporte) se le agrega la fase activa y el promotor (Mo y Ni) sucesivamente, primero el Mo y luego el Ni. Los cálculos de estas impregnaciones se presentan en el Apéndice

Una vez impregnado cada metal el soporte se somete al siguiente proceso:

- *Maduración* en el cual el catalizador se deja reposar por 2h con el fin de homogeneizar la penetración de la solución acuosa en el soporte.
- *Secado*. El sólido se seco en una estufa de convección de aire a 100°C por 12 horas para evaporar el solvente.



- *Calcinación.* El catalizador se calcinó en una mufla Vulcan 3-550, a 450°C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

De esta forma se prosiguió a seleccionar el tamaño de partícula mediante un mallado. Para tal efecto se tomaron las mallas No. 60 y 40 las cuales corresponden a 425 y 250 micrones respectivamente.

5.1.2. Preparación de catalizadores Pd/HYx

Se parte de Zeolita HY marca Zeolysts con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5.1, 30 y 80 y se disuelve en agua desmineralizada con agitación constante midiéndose el pH. Se le agrega la cantidad necesaria de $\text{NH}_4(\text{OH})$ (J.T.Baker) para mantener durante todo el intercambio iónico el pH igual a 8.

Por separado, en un vaso de precipitados se agregan 20 ml de agua desmineralizada con $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich 99.9% y 10%p solución en agua). Se desea que la zeolita contenga 0.5% de Pd. (Ver cálculos en Apéndice).

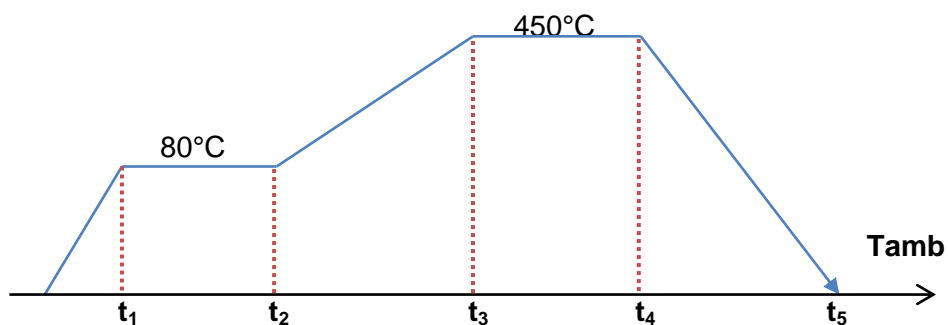
La solución anterior se pone en contacto con la zeolita para llevar a cabo un intercambio iónico. La solución se deposita en una jeringa marca Sage Instruments a una velocidad de $X^1/100$ para realizar el intercambio iónico. Se deja la solución por aproximadamente 48 horas con agitación moderada.

La separación de la zeolita intercambiada se lleva a cabo por centrifugación y finalmente el sólido separado se seca. La solución obtenida se centrifugó (Sorvall Legend T+) a 8000 RPM por 20 minutos. Se separa la fase sólida de la acuosa y se deja secar a temperatura ambiente. El catalizador Pd/HY obtenido se malla al mismo tamaño de partícula que el catalizador NiMo/ Al_2O_3 (425 y 250 micrones) y pasa a un proceso de calcinación.

5.1.2.1. Calcinación Pd/HYx



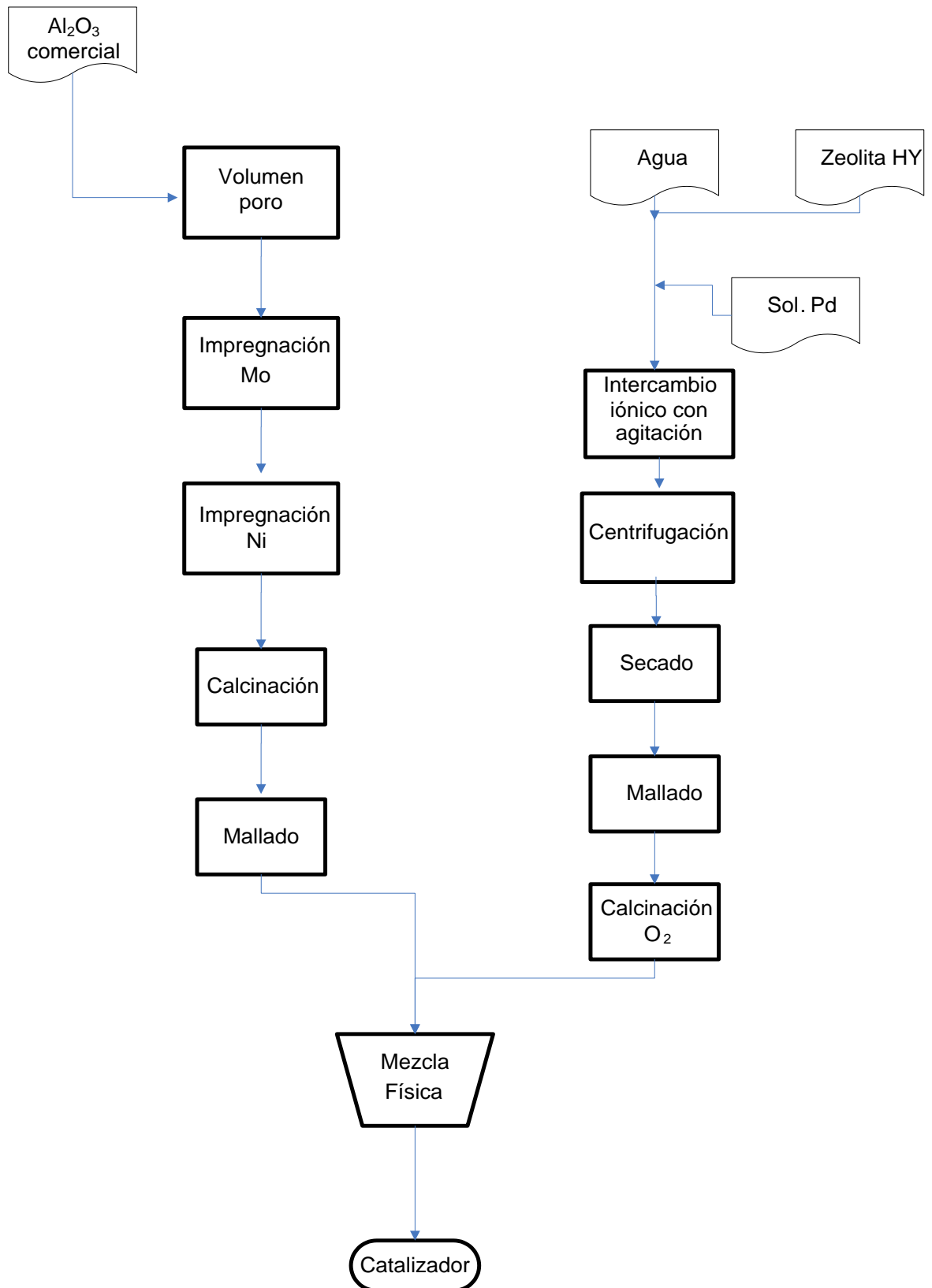
Esta calcinación se realiza en un reactor de cuarzo en forma de “U” el cual se empaca con un material inerte (carborundum) a $\frac{3}{4}$ de su capacidad, se le coloca fibra de vidrio antes y después de poner la zeolita. A continuación se muestra la rampa utilizada durante el proceso de calcinación (48 h).



Esquema 5.1. Proceso de calcinación para Pd/HYx.

Al término del proceso de calcinación se observó un cambio de coloración en las zeolitas de blanco a una tonalidad entre naranja y salmón en las tres zeolitas. Este procedimiento se realizó con todas las zeolitas HY 5.1, 30 y 80.

Todo el proceso de síntesis de los catalizadores se puede visualizar en el Esquema 5.2.



Esquema 5.2. Procedimiento experimental para la obtención de catalizadores NiMo/Al₂O₃+Pd/HY_x.

5.2. Actividad Catalítica



Para evaluar la actividad catalítica de dichos catalizadores, los experimentos fueron realizados en un reactor continuo de acero inoxidable. El equipo de reacción se muestra en la Fig. 5.1. Como mezcla de reacción o alimentación se usó tetralina (10%) (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) en ciclohexano (90%). Las condiciones de reacción empleadas fueron 280 y 300°C a una presión de 800 psi con una cama catalítica de 0.2 g.

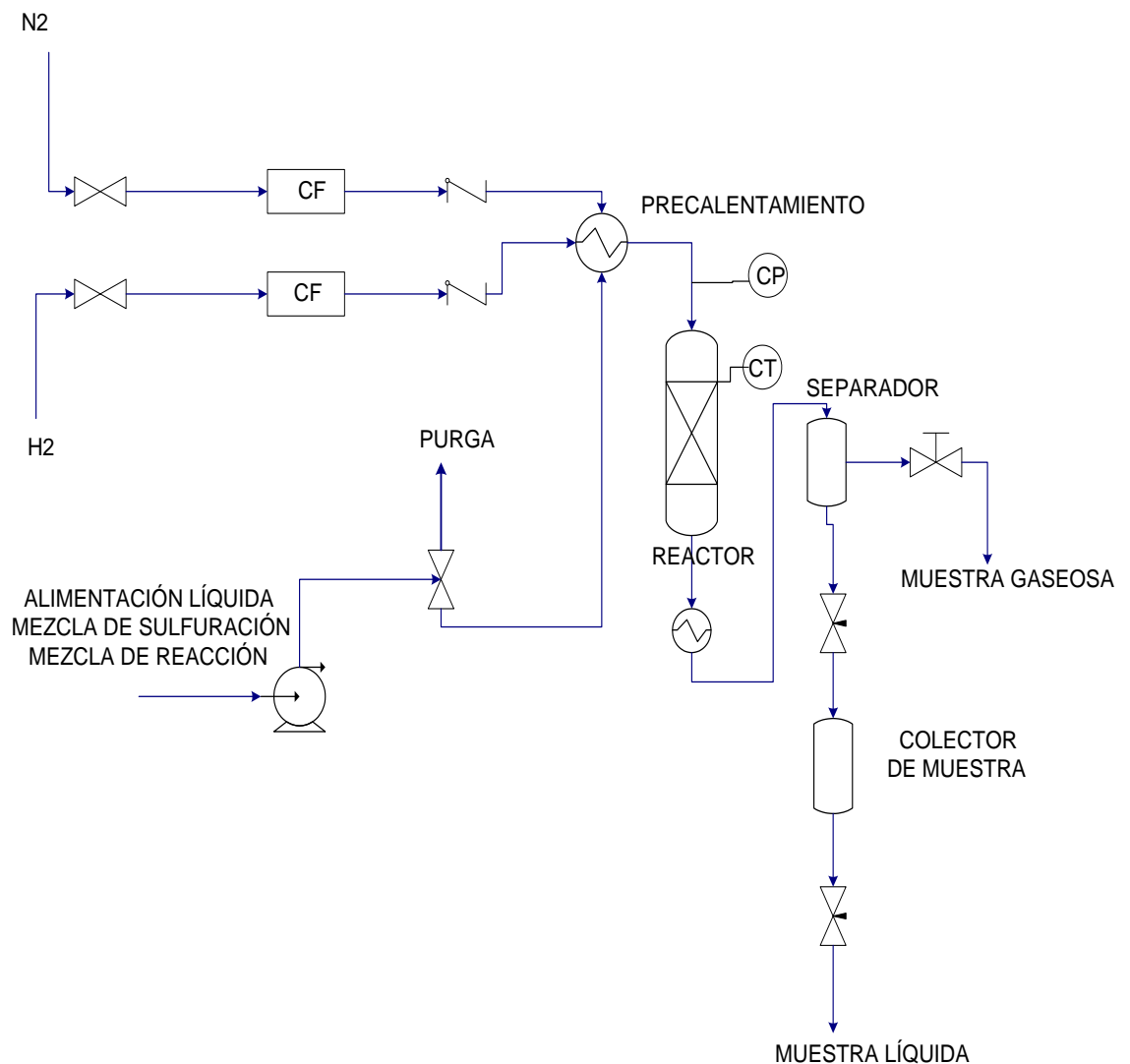


Fig. 5.1. Diagrama de Flujo de Proceso para el equipo de reacción.

Para hacer una mejor selección de los catalizadores y entender de mejor forma el sistema la evaluación catalítica se dividió como sigue:

- Parte I. Reacción de tetralina con HY 5.1,30 y 80 a una temperatura de 280°C.



- Parte II. Reacción con Pd/HY 5.1,30 y 80 a una temperatura de 280°C.
- Parte III. Reacción con Pd/HY5.1 variando temperatura a 260, 280 y 300°C.
- Parte IV. De las mejores dos zeolitas se realizaran mezclas físicas con un 10% de Pd/HY y 90% de NiMo(0.3)/Al₂O₃.
- Parte V. A la mezcla física seleccionada del experimento anterior se le elevará el porcentaje de Pd/HY.
- Al porcentaje seleccionado se le cambiará el arreglo dentro del reactor a una doble cama catalítica, DCC, o doble lecho empacado.

5.2.1. Preparación de la cama catalítica

La composición de la cama catalítica variará de acuerdo al experimento realizado, pero su peso será siempre constante de 0.20 g.

Para empacar el reactor se mide el volumen del catalizador. El volumen total de la cama es de 5ml el resto del empaque está compuesto por material inerte como carborundum distribuido tanto arriba como abajo del catalizador y 1ml adicional de fibra de vidrio en la parte inferior de la cama catalítica como se muestra en la Fig. 5.2.

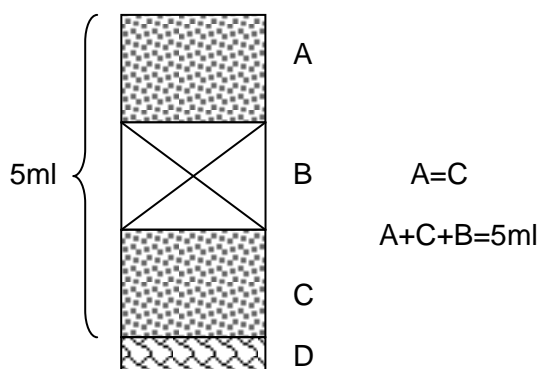


Fig. 5.2 Arreglo de la cama catalítica.

Donde: A y C : carborundum; B: volumen de la cama catalítica; D: 1 ml de fibra de vidrio.

Se monta perfectamente el reactor y se sella herméticamente para evitar fugas. Se presuriza para tal efecto con H₂ a un flujo de 100 ml/min y una presión de 800 lb/in². Una vez alcanzada dicha presión y habiendo determinado



que no hay fuga alguna se lleva el reactor a una temperatura de 150°C. Se prueba existencia de fugas y se procede con la reducción del catalizador.

5.2.2. Reducción

Todos los catalizadores fueron sometidos antes de iniciar la reacción son a un proceso de reducción. Para reducir el catalizador se utiliza H₂ con un flujo de 100 ml/min, a una temperatura de 400°C y presión atmosférica, permaneciendo a estas condiciones durante 4h.

5.2.3. Reacción con catalizador NiMo/Al₂O₃ + Pd / HY(x)

Con el catalizador reducido se procede a realizar la reacción a la temperatura de 280°C (para los primeros experimentos) y una presión de 800lb/in². La mezcla de reacción está compuesta con un 90% vol. de ciclohexano y 10% vol. de tetralina y es alimentada al sistema con una bomba de alta presión a un flujo de 0.2ml/min. El flujo de hidrógeno utilizado fue de 120 ml/min.

Para el análisis de los productos de reacción se tomaron las muestras líquidas a intervalos de una hora por lo menos durante 6 horas. Las muestras líquidas se analizaron en un cromatógrafo HP6890 con una columna de 105m y con detector FID. Las muestras más relevantes se analizaron a través de un cromatógrafo de masas HP1800B.

5.3. Caracterización de los catalizadores sintetizados

En el presente trabajo se usaron tres técnicas de caracterización para poder explicar el comportamiento de los sistemas catalíticos implementados.

Las partes individuales que conforman la mezcla física fueron evaluadas a través de un análisis EDS con el fin de corroborar su composición química. Además, tanto a las partes individuales como a la suma de ellas se les determinaron sus propiedades texturales mediante la adsorción física de N₂ por



el método BET. Por último, para evaluar la naturaleza ácida de los catalizadores se utilizó la adsorción de piridina y su análisis por FT-IR.

5.3.1. Propiedades Texturales.

La textura de un sólido comprende el área superficial, volumen de poro, tamaño de poro, y distribución del tamaño de poro. Estos parámetros se determinaron mediante la fisisorción de N₂ a -196°C (77 K) en un equipo Micrometrics (TriStar), aplicando ecuaciones como la de Brunauer-Emmet-Teller (BET) que nos permite calcular el área superficial.

5.3.2. Medición de Área superficial

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 isotermas generadas en los experimentos de adsorción, se puede determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa, y conociendo además el área ocupada por cada molécula de adsorbato es posible estimar con un modelo adecuado el área superficial del sólido. [16].

Antes de realizar los experimentos de adsorción de N₂ las muestras entran a una etapa de pre-tratamiento (vacío y aumento de temperatura). Acabado el pre-tratamiento, se dosifica N₂ a diferentes presiones (P/P_0) y se mide la presión de equilibrio del N₂ a su temperatura de ebullición (77 K). Con estas mediciones se calcula el volumen de N₂ adsorbido, permitiendo construir de esta forma las isotermas de adsorción y de desorción para obtener el área superficial de la monocapa (Ver Antecedentes Sección 2.2.2).

5.3.3. Adsorción de Piridina FT-IR



El espectro de infrarrojo (IR) es generalmente considerado como uno de los mejores métodos de caracterización de propiedades de los compuestos [34].

Todas las moléculas están compuestas de átomos unidos por enlaces químicos. El movimiento de los átomos y enlaces pueden ser vinculados a un sistema comprendido de resortes y pelotas en constante movimiento. Su movimiento puede ser considerado en un principio como la composición de dos componentes, vibraciones de estiramiento y flexibilización. Las frecuencias de estas vibraciones no son únicamente dependientes de la naturaleza de los enlaces, como enlaces C-H o C-O, sino también son afectados por toda la molécula y su medio [34].

Cuando una muestra es irradiada por una emisión de longitud de onda del infrarrojo a la cual se le cambia continuamente la frecuencia, la molécula puede absorber ciertas frecuencias de esta forma la energía puede ser consumida en estiramientos o flexibilizaciones de diferentes enlaces. La emisión transmitida corresponde a la región de absorción que naturalmente será debilitada, y por consiguiente, se obtendrá de la intensidad de la emisión de infrarrojo transmitida vs número de onda. Esto es un espectro de IR [34].

Se mencionó líneas arriba que las frecuencias de ciertos enlaces en una molécula son afectados por el ambiente entero de la molécula. Sin embargo, ciertos enlaces tienen características que los hacen fácilmente distinguibles: los enlaces múltiples son más fuertes que un enlace sencillo, y un enlace del tipo X-H (N-H, O-H, C-H, etc.) tienen especialmente átomos terminales de hidrógeno. Así, las frecuencias de estiramiento de esos enlaces específicos aparecen dentro de un rango característico que depende del tipo de enlace [34].

Los métodos empleados con anterioridad al IR, eran incapaces de proporcionar las verdaderas propiedades acidas superficiales, sin embargo estos métodos señalaron los requerimientos necesarios de los métodos posteriores [35]:



- i. La interacción entre la molécula sonda y los diferentes sitios ácidos (Lewis y Brönsted) debía ser identificables y diferenciados.
- ii. La fuerza de los sitios individuales debía ser numéricamente determinado en una escala definida.
- iii. La concentración de cada tipo de sitio superficial debía ser independientemente determinado.

El principio del método IR es la caracterización de superficies acidas por medio de la determinación de los cambios concedidos por los rasgos IR de la adsorción (intensidad y frecuencia) de las moléculas sonda adsorbidas, y asociadas a grupos funcionales (p.ej. grupos OH) de la superficie.

La espectrometría infrarroja (FT-IR) in situ, se lleva a cabo mediante adsorciones de pequeñas moléculas sonda, generalmente se emplean moléculas como NH_3 , piridina (Py), CH_3CN , NO o CO, las cuales permiten la caracterización de la naturaleza, fuerza y concentración de los sitios ácidos superficiales.

La piridina se prefiere como una molécula sonda para IR porque [35]:

- i. Es más selectiva y estable que el NH_3 .
- ii. Se adsorbe mucho más fuerte que el CO y CH_3CN .
- iii. Es relativamente más sensible a la fuerza de los sitios ácidos de Lewis que el NO.

La piridina puede interactuar con los sistemas de superficies oxidadas de tres maneras distintas [36]:

1. El par no compartido del nitrógeno puede formar un enlace de hidrógeno a superficies débilmente ácidas (grupos OH).
2. Si la acidez de Brönsted de un grupo OH de la superficie es suficientemente alta, un protón puede ser extraído como un ión piridinium (PyH^+).
3. El par no compartido del nitrógeno puede coordinarse a la superficie (sitio ácido de Lewis).



En la Fig. 5.3 se muestra las interacciones que tiene la piridina con superficies oxidadas y las bandas características de cada interacción.

Py Species	T /K	Configuration	$\nu_{\text{CCN}}/\text{cm}^{-1}$	
			ν_{8a}	ν_{19b}
PPy	300		1585	1445 & 1435
HPy	300		1600-1580	1447-1440
BPy	300		1640-1630	1540-1500
LPy	300		1633-1600	1460-1445
			$\nu_{\text{C=O}}$ at 1580-1560 cm^{-1}	$\nu_{\text{N}^+-\text{O}}$ at 1260-1250 cm^{-1}
			α -Pyridone	Pyridinium oxide

Fig. 5.3 Interacciones de Piridina con diferentes superficies oxidadas [35].

A continuación se presenta un panorama general experimental y ciertas consideraciones para la aplicación de espectroscopia IR en la adsorción de piridina en la caracterización de la naturaleza de los sitios ácidos [35].



1. Para evitar espectros indeseados en el rango de 1700 a 1400 cm^{-1} de piridina fisisorbida se debe desgasificar a la misma temperatura de adsorción.
2. La formación de enlaces con Hidrógeno de las moléculas de piridina (HPy) prueba la disponibilidad de los sitios donadores de H (superficie-grupos OH). Estas especies son generalmente inestables al desgasificar a temperaturas menores de 370K .
3. La coordinación de moléculas de piridina con la superficie, y por consiguiente la formación de especies LPy, indica la exposición en la superficie de sitios metálicos insaturados p.ej. sitios ácidos de Lewis.
4. La protonación de moléculas de piridina a iones piridinio resulta en la formación de especies BPy, las cuales son un indicativo de los sitios ácidos de Brønsted disponibles (superficie-grupos OH y moléculas de agua coordinadas). Las especies BPy son menos estables térmicamente que las especies LPy.

5.3.3.1. Metodología adsorción de piridina.

Para analizar la acidez de los catalizadores se uso espectroscopia infrarroja (IR) en un equipo Magna FT-IR modelo 760. Se uso como molécula sonda Piridina (Sigma-Aldrich R.A.) para hacer las determinaciones tanto cualitativas como cuantitativas de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis. Las especies de interés y a las cuales se les dará seguimiento son las especies LPy y BPy correspondientes a las bandas 1450 y 1540 cm^{-1} .

El catalizador a caracterizar se pulveriza perfectamente y se hace una pastilla delgada que no sobrepase los 30mg . Esta pastilla se coloca en una celda especial para IR que cuenta con ventanas de CaF_2 las cuales no interfieren en la lectura. La muestra se deja en un pre-tratamiento durante la noche en presencia de oxígeno con una temperatura de 450°C . Posteriormente se enfría y se conecta a una línea de vacío (aproximadamente $1 \times 10^{-4}\text{ mTorr}$) para iniciar un tratamiento de limpieza a una temperatura de 450°C durante 1h .



La celda se lleva a temperatura ambiente y en total se le toman 6 espectros. La primera adsorción de piridina se realiza dando 3 pulsos de piridina en fase gas para posteriormente desorberla a diferentes temperaturas como a continuación se cita:

1. A temperatura ambiente y sin piridina.
2. A temperatura ambiente con piridina sin evacuar.
3. A temperatura ambiente y con piridina evacuada.
4. A 100°C piridina evacuada.
5. A 200°C piridina evacuada.
6. A 300°C piridina evacuada.

Una vez obtenidos los espectros se buscan las bandas características de los sitios ácidos de Brönsted (BPy) y Lewis (LPy), ubicados en 1545 y 1450 cm^{-1} . Con la ayuda del software OMNIC, a cada muestra respectivamente, se le hacen las sustracciones correspondientes y de esta manera poder leer las áreas integradas correspondientes a cada número de onda seleccionado, por ejemplo: al espectro leído a la temperatura de 300°C se le resta el espectro de piridina evacuada, lo mismo se realiza para cada temperatura. De esta forma se puede emplear la ecuación de Emeis [37] para obtener el número de sitios de ácidos de Lewis y de Brönsted sobre la muestra analizada.

5.3.4. Análisis EDS

El análisis EDS (Espectrómetro de Dispersión de Energía) es una técnica de microanálisis que usa un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra, la cual, al momento de su interacción con los rayos X, produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico. Conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos X y la composición química de la muestra. Los dispersores de longitud de onda analizan ésta última, difractando la radiación característica de la muestra mediante un cristal adecuado. De esta forma puede medirse la



longitud de onda de la radiación que llega al detector. Cada elemento emite una radiación característica lo cual permite determinar cada elemento.

El microscopio electrónico equipado con un detector de rayos X del tipo EDS nos permite detectar desde el Na hasta elementos pesados. Aunque muchas otras técnicas tienen mayor precisión para detectar metales, ninguna tiene la resolución espacial del EDS: sabemos que elementos y donde están localizados [38]



6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos en esta presente investigación. Se comenzará analizando los datos obtenidos correspondientes a la actividad catalítica, para posteriormente estudiar las propiedades texturales (fisisorción de N_2) y de composición de los catalizadores empleados. Por último se analizarán los espectros correspondientes a la adsorción de piridina y su análisis por FT-IR para la evaluación de los sitios ácidos.

6.1. Actividad Catalítica

Los productos de las reacciones (Ver Fig. 6.1) que a continuación se presentarán fueron clasificados de la siguiente manera:

- C₁₀ (RO+RC): Los productos de RO y RC por conveniencia fueron agrupados en una misma categoría debido a su complicada identificación. En esta categoría se encuentran considerados todos los productos cuyas moléculas cuentan con C₁₀ y un peso molecular de 138 g/mol.

Los productos de RC son productos que como características contienen:

- Anillos de 5 carbonos fusionados con anillos de 6 carbonos, por ejemplo: 1H-5metil-octahidroIndeno, Espiro[4.1]Decano, 2-metilindan1 y 5-metilindan.
- Dos anillos juntos, por ejemplo:
2-metildecahidronaftaleno,
3,7,7-trimetilbiciclo[4.1.0]heptano,
2,2,3-trimetilbiciclo[2.2.1]heptano.
- Dos anillos de 5 carbonos como 1-1' Bicycloptil.

Por su parte los productos de RO son en su mayoría anillos de 5 ó 6 carbonos con ramificaciones, por ejemplo: butilciclohexano, butilbenceno, 3-(3-metilbutil)-ciclopenteno, 1-metil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopentano, 4-metil-1-(1-metiletil)ciclohexeno, 1-metil-4-(1-



metilideno)ciclohexano. En el caso del decano, el cual es considerado uno de los productos más importantes por su alto CN, ambos anillos son abiertos formando una cadena lineal.

- Hidrogenación: Estos productos son la *cis*- y *trans*-decalina, provenientes de la hidrogenación directa de la tetralina.
- Cracking: Estos productos por la composición de la mezcla de reacción se consideran en dos grupos. El primero de ellos son moléculas de C₃ a C₅; y el segundo grupo son los productos con C₇ a C₉.
- Deshidrogenación: Todos aquellos productos con un tiempo de retención mayor al de la tetralina.

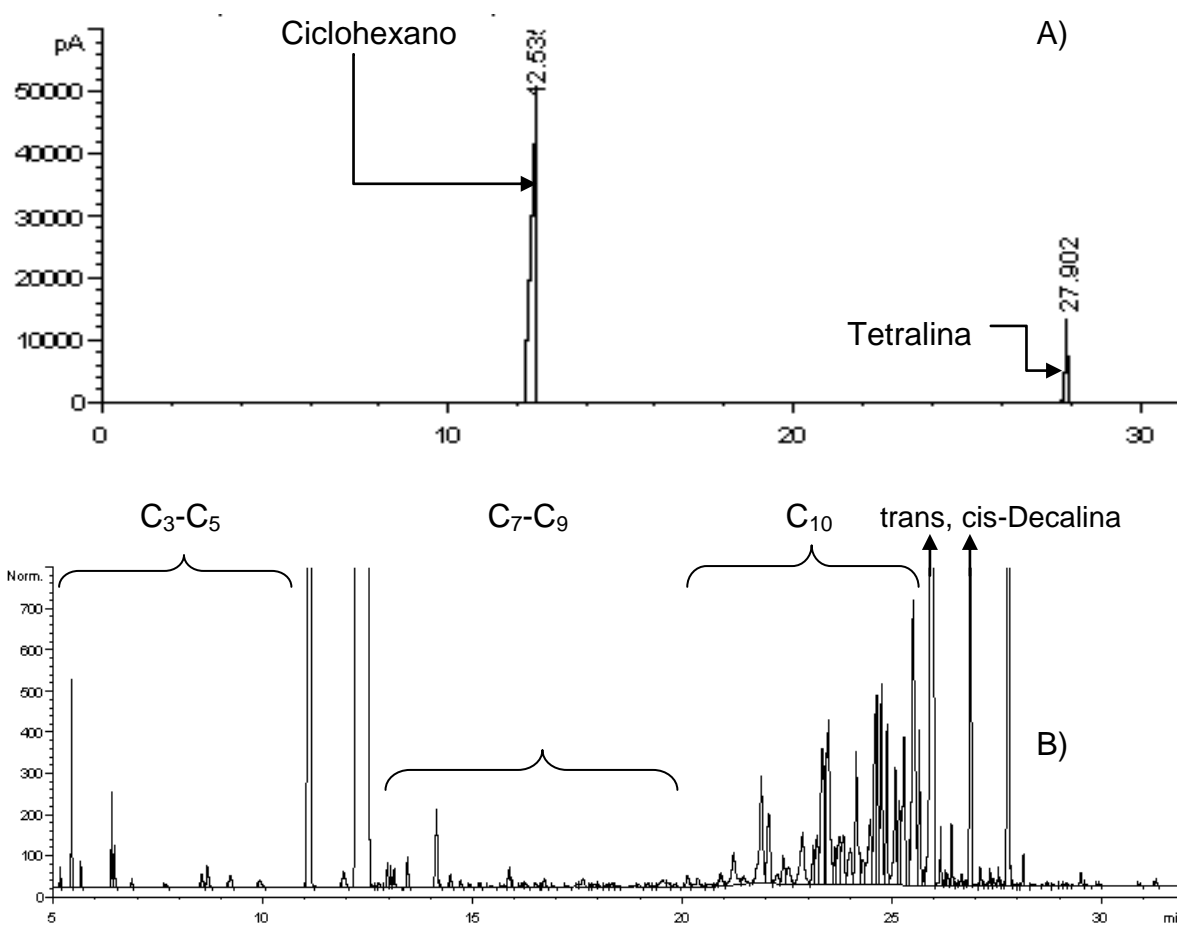


Fig. 6.1. Cromatogramas experimentales A) Alimentación y B) Distribución de productos obtenidos durante la reacción.



Todos los datos que se presentan en esta sección se reportan a partir de la sexta hora de reacción. Con una relación $H_2/HC = 50$ y un espacio velocidad igual a 0.83 h^{-1} . Los datos reportados para tetralina se presentan en % de Conversión, mientras que para los otros productos se reportan en % de Rendimiento.

Respecto al análisis de la corriente gaseosa ésta contiene principalmente propano, butano e isobutano.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, para llevar a cabo reacciones de apertura de anillo se necesita una función hidrogenante y una función ácida [1,6] por lo que el catalizador empleado estará compuesto por Pd como metal hidrogenante y zeolita HY como función ácida. Cabe hacer mención que también se incorporó $NiMo/Al_2O_3$ ya que estos materiales serán empleados para reacciones de hidrodesulfuración en estudios posteriores por lo que era indispensable hacer las pruebas catalíticas con el sistema completo.

Para el análisis de la reacción de apertura de anillos éste se dividió en 6 partes con el objeto de obtener información acerca de la contribución hacia productos de RO de $NiMo/Al_2O_3$, HY, Pd/HY, $NiMo/Al_2O_3+Pd/HY$, efecto del metal noble y finalmente el efecto del arreglo de la cama catalítica.



6.1.1. Parte I. Catalizador NiMo/Al₂O₃

Se realizó una reacción blanco con la mezcla de reacción, descrita en la sección anterior, a las condiciones de operación 280°C y 800 psi con un catalizador de HDS (NiMo/Al₂O₃). Los resultados se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Distribución de productos (%) para las reacciones con mezcla de reacción en NiMo/Al₂O₃ después de 6 h de reacción.

	NiMo/Al ₂ O ₃
Tetralina	87.82
C10 (RO+RC)	0.14
Hidrogenación	99.20
Cracking	0.18
Deshidrogenación	1.37

Como se observa en la Tabla 6.1. presenta una alta conversión de tetralina (87%) en la reacción empleando un catalizador con propiedades hidrogenantes moderadas (NiMo/Al₂O₃). Además, prácticamente toda la tetralina convertida pasa a productos de hidrogenación. De esta reacción se puede observar claramente que la tetralina no se convierte a productos de RO y RC a las condiciones de operación utilizadas, pero sí tiene un alto rendimiento a productos de hidrogenación al utilizar un catalizador con propiedades hidrogenantes moderadas como NiMo/ Al₂O₃.

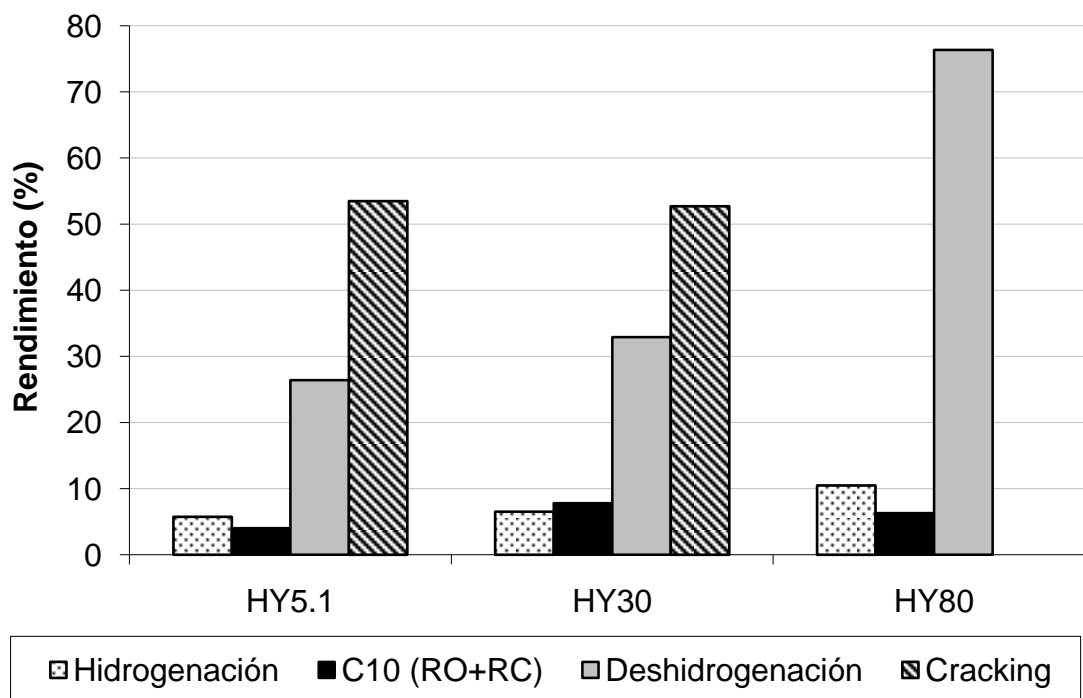


6.1.2. Parte II. Zeolita HY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.1, 30, 80$).

Una vez analizado el comportamiento del sistema de reacción utilizando un catalizador de hidrogenación se procedió a realizar la evaluación de la zeolita HY con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con el objetivo de evaluar el efecto de acidez del catalizador en la reacción de tetralina (10%). Los resultados se presentan en la Tabla 6.2 y en la Gráfica 6.1.

Tabla 6.2. Distribución de productos para las diferentes zeolitas a 280°C y 800 psi después de 6h de reacción

	ZEOLITAS		
	HY5.1	HY30	HY80
Tetralina	18.99	17.71	5.44
C10 (RO+RC)	4.02	7.78	6.29
Hidrogenación	5.75	6.51	10.49
Cracking	53.49	52.70	0.00
Deshidrogenación	26.41	32.91	76.34



Grafica 6.1. Distribución de productos para las zeolitas (HY5.1, HY30 y HY80).



De la Tabla 6.2, se observa que la incorporación de zeolita en la reacción solamente produce un rendimiento hacia productos C₁₀ del 4-7 %. Sin embargo, hay un aumento considerable hacia productos de cracking (50%) en las zeolitas con mayor número de sitios ácidos (HY 5.1 y 30). También de esta Tabla se puede ver que hay una tendencia inversa respecto al número de sitios ácidos, en el rendimiento de productos provenientes de la deshidrogenación de la tetralina. Esto puede visualizarse mejor en la Gráfica 6.1. De este estudio se concluye que la zeolita que presenta una acidez intermedia (HY30) es la que podría dar un mejor desempeño hacia la reacción de RO y RC.

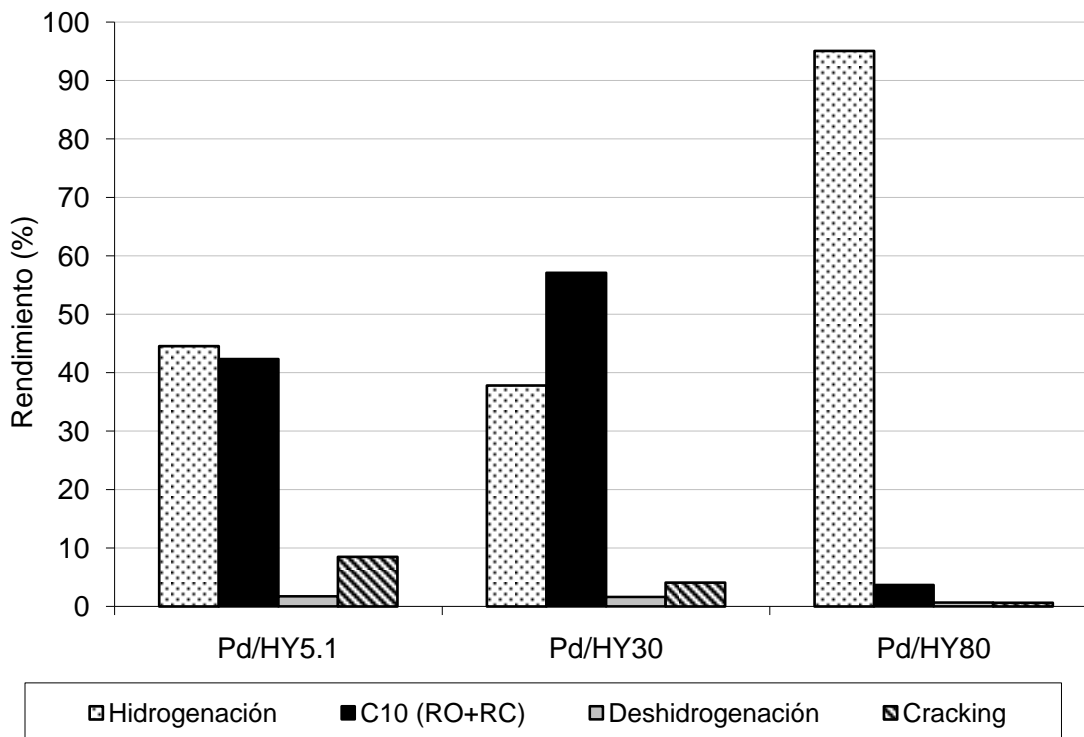


6.1.3. Parte III. Catalizador Pd/HY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.1, 30, 80$)

Los resultados obtenidos al utilizar el sistema catalítico Pd/HY se presentan en la Tabla 6.3 y en la Gráfica 6.2. De estos resultados se observa que al intercambiar el metal noble (Pd) en las zeolitas hay un aumento considerable en la conversión de tetralina siendo aproximadamente del 80%, mientras que la distribución de productos muestra un cambio drástico.

Tabla 6.3. Distribución de productos para las zeolitas intercambiadas Pd/HY a 280°C y 800 psi después de 6h de reacción

	Pd/HY's		
	Pd/HY5.1	Pd/HY30	Pd/HY80
Tetralina	89.26	97.89	97.00
C10 (RO+RC)	42.34	57.10	3.66
Hydrogenación	44.55	37.82	95.07
Cracking	8.48	4.08	0.64
Deshidrogenación	1.73	1.62	0.64



Grafica 6.2. Distribución de productos para las zeolitas con Pd (HY5.1, HY30 y HY80)



Como era de esperarse, la incorporación del metal noble en la estructura de la zeolita ocasiona un aumento en el rendimiento hacia productos de hidrogenación en todos los catalizadores, siendo éste más visible en el catalizador Pd/ HY80 donde prácticamente sólo se obtiene rendimiento hacia estos productos (95.07%) (Tabla 6.3).

Otro efecto producido por la incorporación de Pd es un aumento considerable en productos de RO y RC para los catalizadores de Pd/HY(5.1 y 30). Al mismo tiempo se observaron rendimientos mínimos en productos de deshidrogenación y cracking.

Como el objetivo de la presente investigación es la obtención de productos de RO y RC entonces se analizará el comportamiento de los catalizadores que presentaron un mayor rendimiento hacia estos productos. Mientras que en el catalizador Pd/HY30 se observa un aumento en el rendimiento del 57% hacia productos de RO y RC, en Pd/HY 5.1 éste es del 42%. Esto también se refleja en el rendimiento hacia productos de hidrogenación donde el catalizador Pd/HY30 presenta el menor rendimiento.

De los resultados anteriores se desprende que para el objetivo del trabajo los catalizadores que resultan convenientes serán los que presentaron mayor rendimiento hacia productos de RO+RC, siendo por lo tanto Pd/HY30 y Pd/HY5.1.



6.1.4. Parte IV. Mezclas físicas NiMo/Al₂O₃+Pd/HY(5.1, 30).

En la Tabla 6.4a se presentan los resultados de reacción obtenidos para las mezclas físicas de catalizador NiMo/Al₂O₃ y Pd/HY (5.1, 30). Estas mezclas contienen 90% de NiMo/Al₂O₃ y 10% Pd/HY. Los porcentajes anteriores fueron seleccionados de acuerdo a estudios previos realizados por Solís Casados D.A. [16] con catalizadores a base de zeolita donde se encontró que un 10% de zeolita proporciona la funcionalidad ácida adecuada para evitar un cracking excesivo.

Tabla 6.4a. Distribución de productos para mezclas físicas NiMo/Al₂O₃+Pd/(HY5.1 y HY30) a 280 y 300°C. El número entre paréntesis hace referencia a la relación SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita usada.

	Mezclas Físicas			
	(5.1) 280°C	(30) 280°C	(5.1) 300°C	(30) 300°C
Tetralina	79.35	92.10	42.86	92.18
C10 (RO+RC)	7.68	12.88	11.33	21.34
Hidrogenación	90.94	85.85	80.88	77.39
Cracking	0.82	1.01	2.32	0.85
Deshidrogenación	0.44	0.26	5.48	1.01

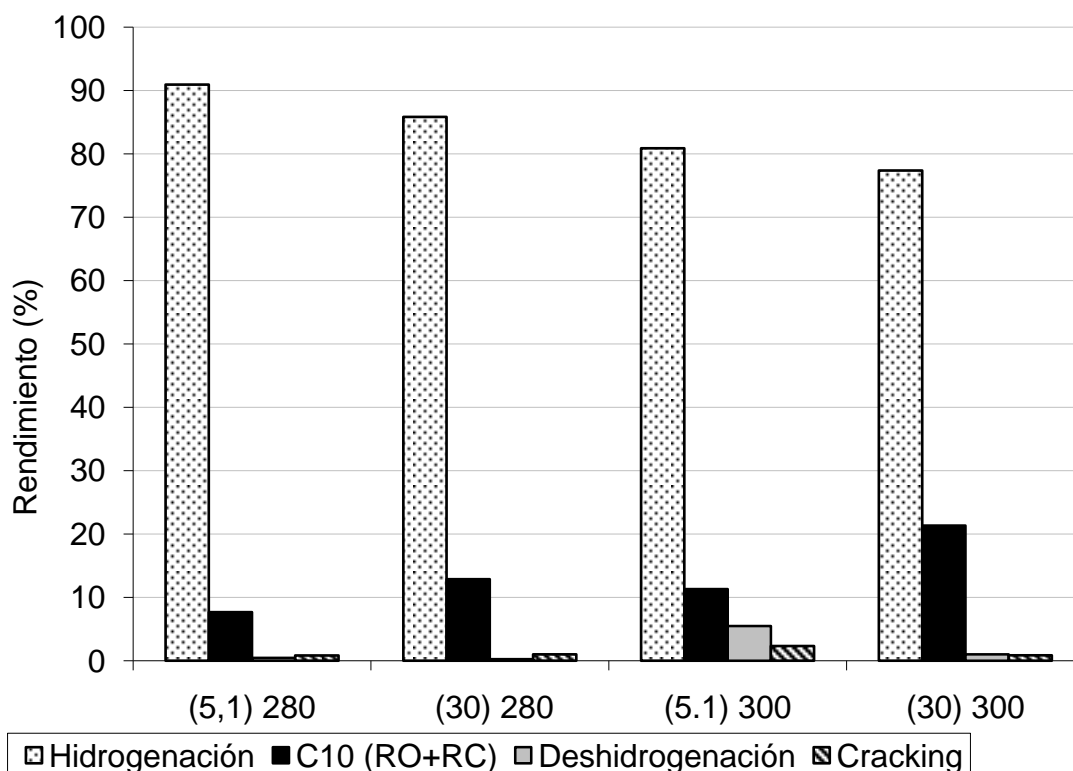
En la Tabla 6.4a se observa en general una disminución de la conversión de tetralina con respecto a los resultados obtenidos con sus respectivos catalizadores de Pd/HY. Este comportamiento puede atribuirse a que en la mezcla física existe un menor % en peso del metal noble y también una disminución del número de sitios ácidos. Aparentemente, la mayor contribución de productos de hidrogenación es proporcionada por el sistema NiMo/Al₂O₃. Sin embargo, a pesar de que la conversión total de tetralina disminuye se puede ver en la Tabla 6.4a que para el caso de la mezcla NiMo/Al₂O₃+Pd/HY30 esta disminución es pequeña, encontrándose además un incremento en la conversión y rendimiento con respecto a la mezcla física a base de zeolita HY5.1.

En un intento por mejorar el rendimiento hacia productos C₁₀ se hicieron experimentos elevando la temperatura de 280 a 300 °C. Los resultados se pueden encontrar en la Tabla 6.4a y en la Gráfica 6.3. El efecto del aumento de



temperatura provoca una disminución en la conversión de tetralina para la mezcla con zeolita HY5.1, mientras que en la mezcla física con zeolita HY30 la conversión se mantiene estable.

Hablando específicamente para la mezcla física con zeolita HY30 el efecto de la temperatura refleja lo siguiente: aumento en el rendimiento hacia productos C₁₀ de más del 9%, disminución del 8% en productos de hidrogenación, disminución del craqueo y un aumento en la deshidrogenación.



Gráfica 6.3. Distribución de productos para catalizadores como mezcla física NiMo/Al₂O₃ + Pd/HY (5.1 y 30). El número entre paréntesis señala la relación SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita y el número contiguo, la temperatura de reacción en °C.

Por su parte la mezcla física con zeolita HY5.1 el efecto de la temperatura presenta una tendencia diferente. Primeramente, se observa una drástica caída en la conversión de tetralina de más del 35% lo cual no se esperaba. Aún cuando sigue la tendencia de su análoga HY30 en el aumento de RO y una disminución



en la hidrogenación debido a la incorporación del metal noble, ésta mezcla física favorece los productos de cracking y de deshidrogenación. El aumento en el cracking posiblemente se deba al efecto que la temperatura tiene sobre la naturaleza de los sitios ácidos presentes. Por otro lado, el incremento en productos de deshidrogenación puede relacionarse con el efecto que tiene la temperatura sobre la reversibilidad de la reacción a una temperatura de 300°C, de esta forma se forman más productos como naftaleno.

Tabla 6.4b. Distribución de productos para mezclas físicas NiMo/Al₂O₃+ Pd/(HY5.1 y HY30) con sus comparativos NiMoAl₂O₃, Pd/HY5.1 y Pd/HY30 a 280°C.

	NiMo/Al ₂ O ₃	Pd/HY5.1	Pd/HY30	Mezclas Físicas	
				(5.1) 280°C	(30) 280°C
Tetralina	87.82	89.26	97.89	79.35	92.10
C10 (RO+RC)	0.14	42.34	57.10	7.68	12.88
Hidrogenación	99.20	44.55	37.82	90.94	85.85
Cracking	0.18	8.48	4.08	0.82	1.01
Deshidrogenación	1.37	1.73	1.62	0.44	0.26

Comparando las mezclas físicas con el catalizador NiMo/Al₂O₃ a una temperatura de reacción de 280 °C, se observa en la Tabla 6.4b que la conversión de tetralina aumenta levemente para la mezcla física con Pd/HY30 pero disminuye un 8% Pd/HY5.1. Como las mezclas físicas en su mayoría contienen NiMo/Al₂O₃ se espera un comportamiento similar a éste en los productos de hidrogenación pero con un aumento en RO. Por lo anterior, se observa en ambas mezclas físicas a 280°C una alta hidrogenación 90 y 85%; y el RO en 7 y 12% para los catalizadores con HY5.1 y 30 respectivamente. Además se sigue notando la aportación del metal noble con un bajo rendimiento hacia productos de deshidrogenación y un menor craqueo en comparación con los catalizadores Pd/HY (5.1 y 30).

De estas pruebas se concluye que el mejor catalizador por su mayor rendimiento a productos de RO es el NiMo/Al₂O₃+Pd/HY30 a una temperatura de



300°C como lo muestra la Gráfica 6.3. También se puede concluir que para catalizadores con propiedades ácidas elevadas como los que involucran zeolita HY5.1 en su composición, es recomendable trabajar a una temperatura menor a 300 °C. Por el contrario cuando se tiene un catalizador con zeolita HY30, un aumento de temperatura de 20°C tiene un efecto positivo en el rendimiento hacia productos de RO manteniendo la conversión de tetralina.

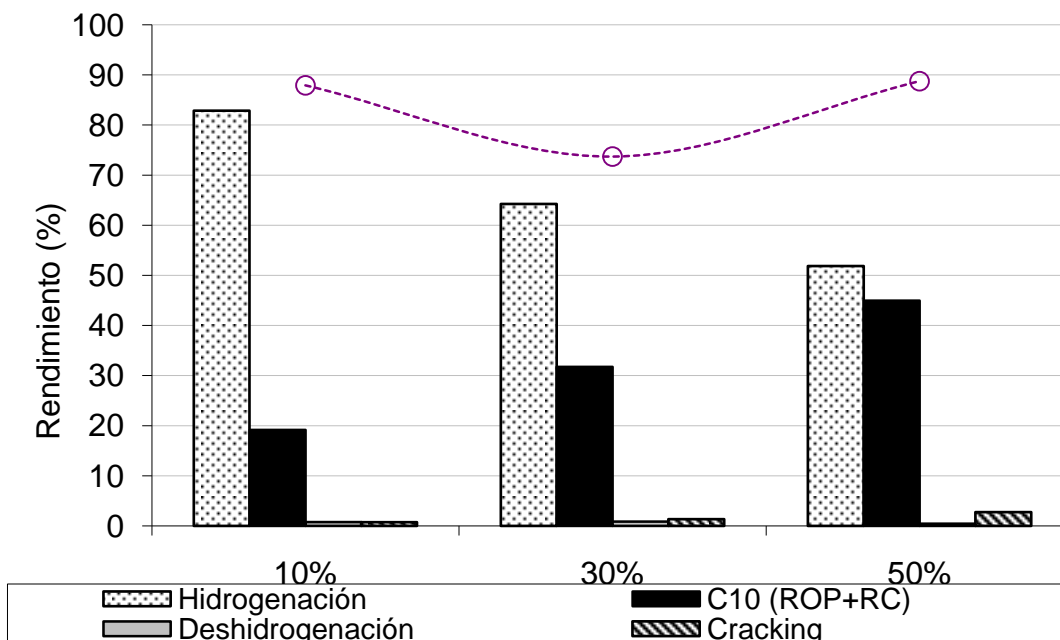


6.1.5. Parte V. Mezclas físicas NiMo/Al₂O₃+Pd/HY30. Efecto de la contribución del metal noble.

El propósito de esta sección es evaluar la mejor mezcla física encontrada en la presente evaluación y modificar la carga de Pd/HY30 de 10 a 30 y 50%; para evaluar el efecto del metal noble en los rendimientos de productos de RO sin llegar a utilizar una carga de paladio elevada como con los catalizadores Pd/HY. Esto con el fin de elevar los rendimientos hacia productos de RO, dado que se ha reportado en la literatura [39] que un incremento del metal noble como Pt-Ir aumenta los rendimientos y selectividades hacia productos de RO. Estos resultados se muestran en la Tabla 6.5a y en la Gráfica 6.4 para una conversión de tetralina de aproximadamente 85%.

Tabla 6.5a. Distribución de productos para catalizadores NiMo/Al₂O₃ +Pd/HY30. Variando el porcentaje de Pd/HY30 de 10 a 50% en peso. T=300°C

	NiMo/Al ₂ O ₃ + x%Pd/HY30		
	X=10%	X=30%	X=50%
Tetralina	92.18	73.71	88.75
C10 (RO+RC)	21.34	31.75	44.95
Hidrogenación	77.39	64.25	51.85
Cracking	0.85	1.33	2.73
Deshidrogenación	1.01	0.86	0.46



Gráfica 6.4. Efecto del % de Pd/HY30 en la distribución de productos con mezcla física NiMo/Al₂O₃+Pd/HY30.

Se observa que en todos los casos tal y como se esperaba el aumento del % de Pd en el catalizador provoca un incremento en el rendimiento de productos RO a expensas de los productos provenientes de la hidrogenación de la tetralina.

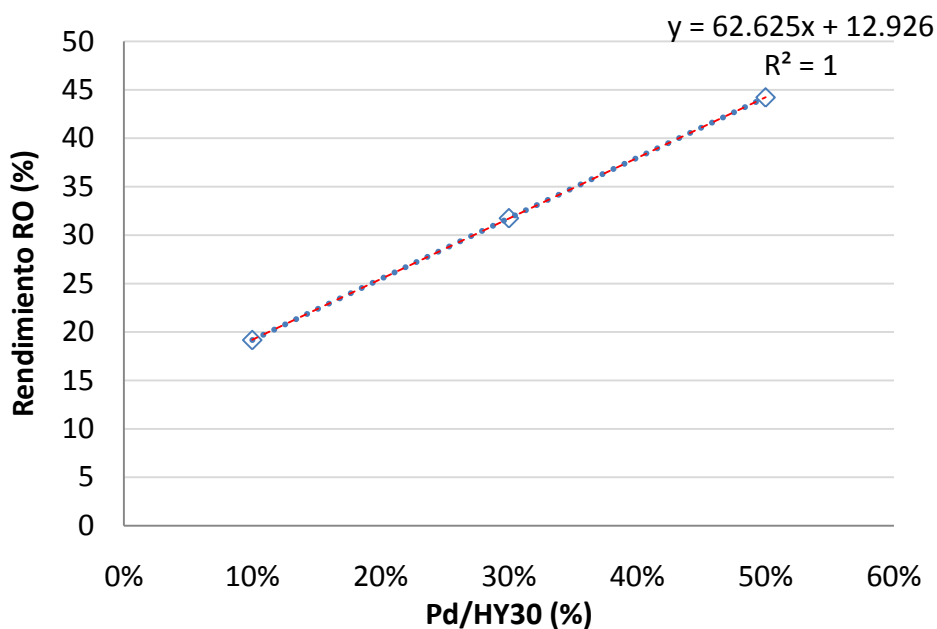
Tabla 6.5b Rendimientos (%) para *Cis*-y *Trans*-Decalina y productos RO, así como la selectividad para productos RO para los tres porcentajes de Pd/HY30 en la cama catalítica manejados en las mezclas físicas después de 6 h y T=300°C.

%Pd/HY30	Rendimientos (%)			
	Cis	Trans	RO	Sro
10%	23	59	19.17	0.23
30%	17	47	31.75	0.48
50%	7.2	43	44.22	0.82



En la Tabla 6.5b se observan los rendimientos para *cis*- y *trans*-decalina. Esta Tabla denota claramente tres puntos:

1. Por cuestiones termodinámicas y de equilibrio siempre se produce una cantidad mayor de *trans*-decalina que *cis*-decalina. Sin embargo, la *cis*-decalina es más reactiva que la *trans*-decalina al disminuir en mayor proporción que su análoga.
2. El aumento del porcentaje de Pd/HY30 provoca una disminución en la *cis*-decalina presente después de 6 horas de reacción. Esta disminución se ve reflejada en un aumento en los productos de RO (Tabla 1.5b). Por lo tanto se puede concluir que los productos de RO provienen de la apertura de la *cis*-decalina lo cual concuerda con reportes de la literatura [6].
3. La selectividad hacia productos de RO prácticamente se duplica entre cada aumento del porcentaje de Pd/HY30.



Gráfica 6.5. Rendimiento de productos RO en función del % de Pd/HY30 en la cama catalítica



Como se muestra en la Gráfica 6.5 los rendimientos hacia productos de RO muestran una tendencia lineal con el contenido de Pd/HY30 en el sistema catalítico.

De esta serie de experimentos cabe recalcar varios puntos:

- El aumento en la carga de Pd se ve reflejado directamente en la disminución de productos de hidrogenación y un aumento en productos de RO.
- A pesar de que el aumento de Pd conlleva también un aumento en el número de sitios ácidos, esto no se refleja en el incremento de productos de craqueo.

Desde el punto de vista económico resulta más viable seleccionar el catalizador con un 30% de Pd/HY30 como mezcla física.



6.1.6. Parte VI. Efecto del arreglo de la cama catalítica en catalizadores a base de $NiMo/Al_2O_3$ y $Pd/HY30$.

De manera adicional se hizo un arreglo de un doble lecho empacado en el reactor como lo muestra la Fig. 6.2, esto con el objetivo de comparar el comportamiento con una mezcla física hacia la obtención de productos de alto valor agregado como los provenientes de la reacción de RO a las mismas condiciones de reacción y con la misma cantidad de catalizador. La selección del arreglo presentado en la Fig. 6.2 se hizo tomando en cuenta que el catalizador será utilizado posteriormente también para reacciones de hidrodesulfuración (HDS) donde es conveniente primero hacer HDS y luego RO. Los resultados se presentan en la Tabla 6.6a.

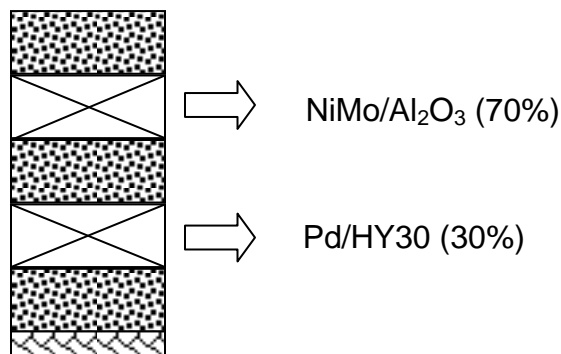


Fig. 6.2. Arreglo del doble lecho empacado o doble cama catalítica (DDC). $W_{cat}=0.2mg$, $300^{\circ}C$ y 800 psi.

Tabla 6.6a. Distribución de productos en diferentes arreglos de la cama catalítica, doble (DCC) y sencilla (30%) con la misma carga de Pd/HY (30%p). Peso total del catalizador= $0.2g$, $300^{\circ}C$ y 800 psi.

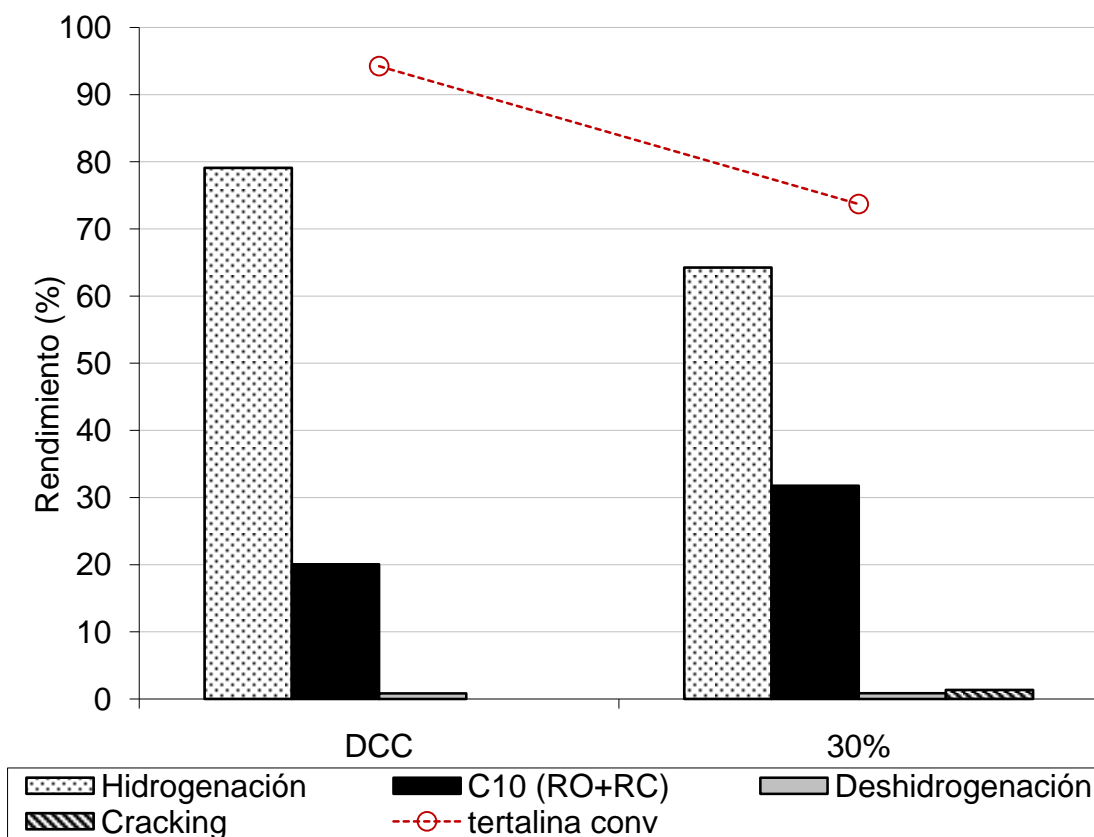
	Arreglo Cama Catalítica	
	DCC	Mezcla Física 30%
Tetralina	94.25	73.71
C10 (RO+RC)	20.07	31.75
Hidrogenación	79.10	64.25
Cracking	0.00	1.33
Deshidrogenación	0.84	0.86



Tabla 6.6b Rendimientos *cis*-, *trans*-Decalina, RO y selectividad hacia RO (Sro) para los diferentes arreglos así como de sus partes individuales.

Catalizador	Rendimientos (%)			
	Cis	Trans	RO	Sro
NiMo/Al ₂ O ₃	23	76	0.14	0
Pd/HY30	2	32	57.1	0.32
Mezcla física 30%	17	47	31.75	0.48
DCC	6.8	73	20.53	0.25

De esta reacción se nota un aumento en casi 20% en la conversión de tetralina para la DCC, y también un aumento del 15% en productos de hidrogenación y por ende una disminución en productos de RO en un 11% en rendimientos como se muestra en la Gráfica 6.6



Gráfica 6.6. Efecto en el arreglo de la cama catalítica. Doble cama catalítica (DCC) y sencilla (30%) con la misma composición.



Analizando la Tabla 6.6b se observa que el arreglo de DCC tiene una mayor cantidad de *trans*-decalina que la mezcla física de un lecho simple. El arreglo DCC presenta una hidrogenación hacia *trans*-decalina similar al NiMo/Al₂O₃ pero una menor cantidad de *cis*-decalina debido a la acidez proporcionada por la segunda cama catalítica de Pd/HY30 lo que da lugar a que esta *cis*-decalina se transforme en productos de RO.

Esta distribución de productos es debido a que primero pasan por un catalizador hidrogenante (NiMo/Al₂O₃) el cual muestra una mayor producción de *trans*-decalina que el Pd/HY30, siendo la *trans*-decalina el isómero estable proveniente de la hidrogenación de tetralina (Tabla 6.6b). Este comportamiento se refleja en un menor rendimiento en la obtención de productos de RO.

La comparación de ambos arreglos indica que la DCC no es una alternativa adecuada para mejorar el rendimiento hacia productos de RO. Esto debido a que hay una disminución en el mismo de casi 11% con respecto al obtenido con un lecho catalítico simple (Tabla 6.6a). Este resultado se atribuye a que la DCC tiene una mayor producción de *trans*-decalina que el lecho catalítico simple (73 vs 47).

Respecto a las selectividades que presentan ambos arreglos se nota una mejor selectividad hacia productos de RO por el lecho simple, mezcla física, inclusive mejor que la obtenida para el catalizador Pd/HY30.

Se ha reportado en la literatura [40] que la incorporación de Pd a catalizadores que contienen Ni incrementa la reducción de los cationes Ni²⁺. Esto sugiere que el Pd interactúa con el Ni pudiendo servir como sitios para la adsorción de hidrógeno disociado. De esta forma, la dispersión de hidrógeno del Pd al Ni y/o al soporte puede ocurrir. Por lo anterior se puede afirmar que al separar las fases de Ni y Pd en dos camas catalíticas hay una disminución de productos de RO, debido a que el Pd ya no puede interactuar con el Ni para incrementar la dispersión de hidrógeno. Encontrándose separados ambos metales interactúan cada uno por su parte provocando una disminución en la formación de productos de RO.



Sin embargo el arreglo anterior no se descarta por completo si el objetivo final es realizar reacciones de HDS y RO. Como es bien sabido, para poder realizar reacciones de HDS de moléculas refractarias como 4,6-DMDBT es indispensable contar con una alta función hidrogenante para flexibilizar la molécula azufrada y así permitir su acceso al sitio activo. Además de lo anterior, el sistema catalítico utilizado debe ser capaz de efectuar reacciones de apertura de anillo que permitan incrementar el número de cetano de las corrientes de aceite cíclico ligero. Esto permitirá obtener productos de alto valor agregado.



6.2. Composición Química (Análisis EDS)

Con el objeto de corroborar el contenido de metales en las muestras preparadas se realizó el análisis EDS. En la Tabla 6.7 se muestra los resultados obtenidos para los catalizadores HYx(5.1,30 y80) y NiMo/Al₂O₃.

Tabla 6.7 Análisis EDS para el soporte NiMo/Al₂O₃ y zeolitas empleadas.

Zeolita	%Si	%Al	Rel exp.	Rel teo.
HY 5.1	35.50	12.74	2.79 ^a	2.55 ^a
HY 30	44.57	2.47	18.08 ^a	15.00 ^a
HY 80	45.99	0.86	53.47 ^a	40.00 ^a
Catalizador	%Ni	%Mo		
NiMo/Al ₂ O ₃	3.6	12.74	0.31 ^b	0.30 ^b

^aRelación Si/Al, ^bRelación Ni/(Ni+Mo)

De la Tabla 6.7 la zeolita HY5.1 es la que menor desviación en la relación Si/Al tiene respecto a la reportada por el fabricante, pero la HY80 presenta una gran desviación (13%) comparada contra la del fabricante.

Las zeolitas intercambiadas iónicamente con Pd fueron analizadas a través de una absorción atómica, este análisis arrojó un porcentaje de paladio del 0.5% ± 0.01% en peso para las tres zeolitas empleadas.



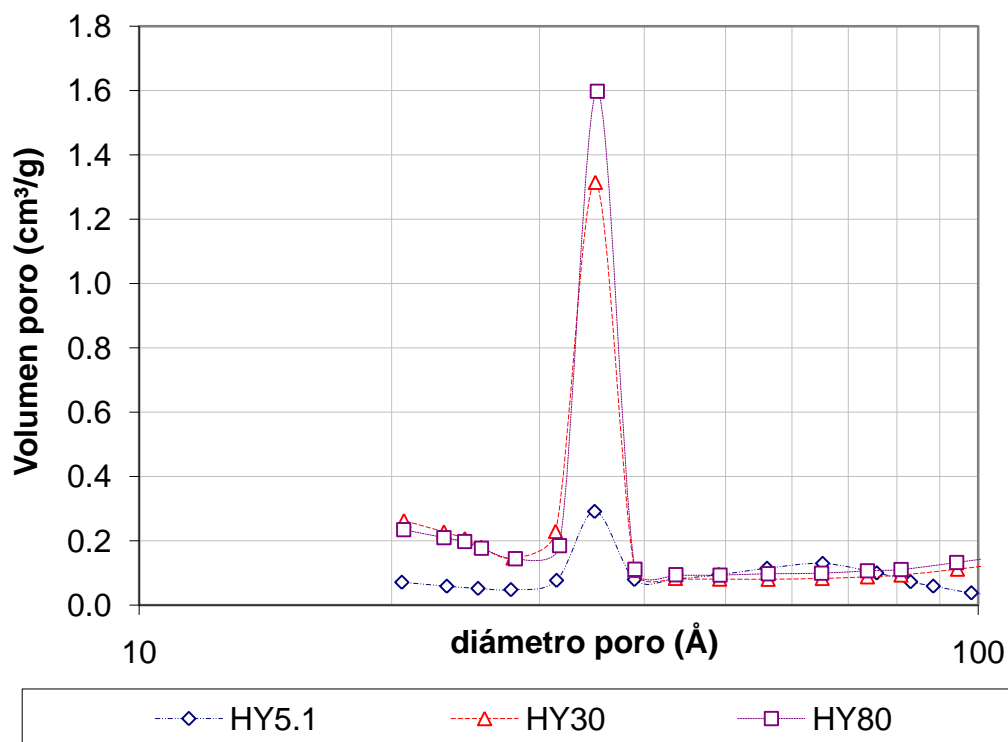
6.3. Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron determinados usando la fisisorción de N_2 y el método BET como se menciona en el desarrollo experimental (Sección 5.3.2) y los resultados se presentan en las Tablas 6.8 y 6.9.

Tabla 6.8 Propiedades texturales para zeolitas HY y catalizadores Pd/HY

Catalizador	Área Específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
HY5.1	629	0.32	171
HY30	677	0.28	56
HY80	721	0.32	62
Pd/HY5.1	606	0.30	163
Pd/HY30	623	0.61	119
Pd/HY80	295	0.58	74

^a valores promedio



Gráfica 6.7 Distribución de diámetro de poro para zeolitas HY.



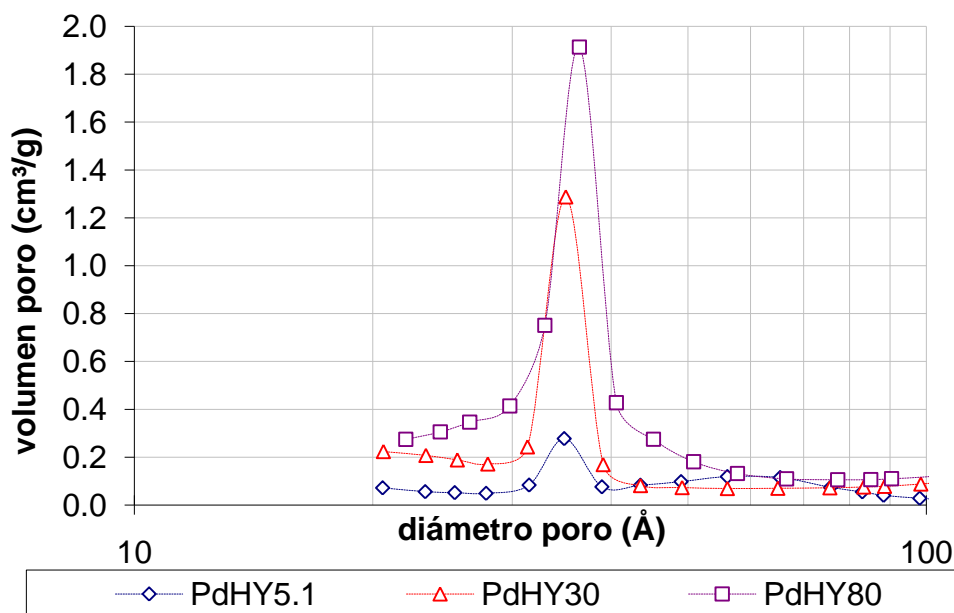
El área específica para las zeolitas (Tabla 6.8) aumenta conforme lo hace la relación sílice/alúmina. Aunque las tres zeolitas exhiben el mismo máximo en el diámetro de poro (35 Å) (Gráfica 6.7), el volumen de poro sigue la siguiente tendencia:

$$\text{HY80} > \text{HY30} > \text{HY5.1}$$

Por lo tanto a menor relación sílice/alúmina menor volumen de poro.

Cuando estas zeolitas son sometidas a un intercambio iónico con Pd, la zeolita HY80 presenta una drástica disminución en el área específica. Este comportamiento posiblemente se debe a la pérdida de cristalinidad en la zeolita después del tratamiento de calcinación. Esta hipótesis surge por el valor obtenido de área (295 m²/g) similar al de una sílice-alúmina. Esto puede explicar el porqué de su baja reactividad hacia productos de RO.

La zeolita HY30 muestra el área específica más grande de los tres intercambios iónicos (Tabla 6.8). Analizando el efecto que tiene el intercambio iónico en las zeolitas se observa que para la zeolita HY5.1 y HY30 su diámetro y volumen de poro son constantes (Gráfica 6.8), mientras que para la zeolita Pd/HY80 aumenta en 0.4 cm³/g el volumen de poro. La tendencia presentada por las zeolitas puras respecto al volumen de poro sigue prevaleciendo aún con la incorporación de Pd.



Gráfica 6.8 Distribución de diámetro de poro de catalizadores Pd/HY.

Tabla 6.9 Propiedades texturales de los soportes y mezclas físicas empleadas.

Catalizador	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro ^a (cm ³ /g)	Diámetro de poro ^a (Å)
Al ₂ O ₃ comercial	206	0.73	93
NiMo(0.3)/Al ₂ O ₃	188	0.59	103
NiMo(0.3)/Al ₂ O ₃ +Pd/HY5.1	213	0.55	101
NiMo(0.3)/Al ₂ O ₃ +Pd/HY30	233	0.50	87

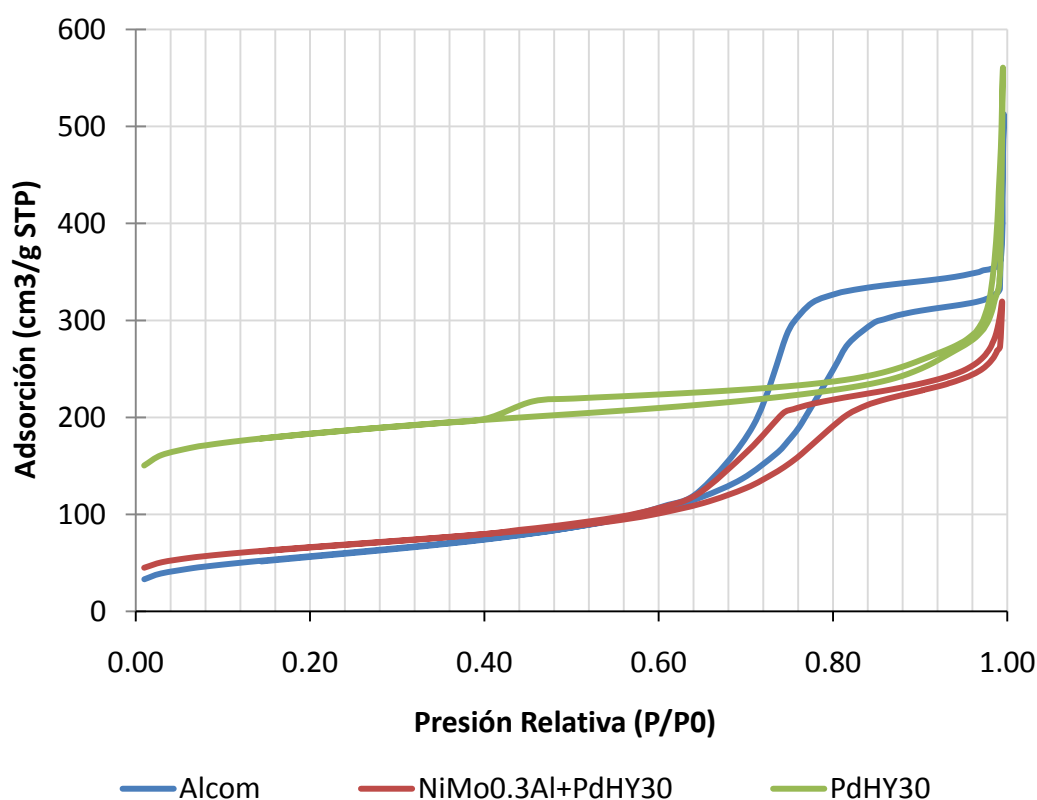
^a valores promedio

La impregnación sucesiva de molibdeno y níquel al soporte de Al₂O₃ no presenta cambios drásticos en el área específica. El área específica y el volumen de poro se reducen como era de esperarse debido a la obstrucción de poros por el proceso de impregnación de Ni y Mo, por su parte el diámetro de poro aumenta con esta impregnación puesto que estos metales impregnados tapan los poros más pequeños.

Con respecto a las mezclas físicas, en éstas hay un aumento en el área específica debido a la contribución de las zeolitas las cuales poseen una mayor área específica (Tabla 6.9).



Las isothermas de adsorción para Pd/HY presentan una isoterma tipo I, característica de materiales microporosos (Gráfica 6.9), esta isoterma presenta una pendiente menos pronunciada y esta distorsión se debe al llenado rápido de los poros a presiones relativamente bajas. La alúmina comercial, por su parte, presenta una isoterma del tipo IV correspondiente a sólidos mesoporosos; mientras que la mezcla física presenta una isoterma de tipo V, la cual es una combinación de las isothermas III y IV dando lugar a sólidos mesoporosos con una fuerte interacción entre la capa adsorbida y el adsorbato.



Gráfica 6.9 Curvas de histéresis de soporte y catalizadores.

De este análisis se pueden concluir que de las tres zeolitas evaluadas la zeolita HY30 por su mayor área específica; su volumen y diámetro de poro constantes fue la mejor, lo cual coincide con los datos de actividad antes descritos.



6.4. Adsorción de piridina FT-IR.

La adsorción de piridina y su análisis por infrarrojo se usó para conocer las propiedades ácidas superficiales de los materiales bajo estudio.

Como ya se ha mencionado en las secciones anteriores, la acidez en este tipo de catalizadores juega un papel muy importante, debido a que para poder iniciar las reacciones de RO, se requiere la presencia de sitios ácidos de Brönsted que ataquen carbonos terciarios.

Tomando en cuenta que la presencia de sitios ácidos de Brönsted únicamente proviene de la zeolita HY, se puede esperar que la relación sílice/alúmina afectará tanto el número como la fuerza de los sitios ácidos.

Los experimentos de termodesorción de piridina (Py) se realizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR). Cuando la piridina se adsorbe sobre los sitios ácidos de Brönsted (BPy) se forma el ión piridinio (PyH⁺) dando lugar a una banda localizada en 1540cm^{-1} , mientras que cuando la molécula de piridina se coordina sobre los sitios ácidos de Lewis (LPy) se tiene una banda en $\sim 1450\text{cm}^{-1}$. La fuerza de los sitios se puede estimar realizando experimentos de termodesorción de piridina a diferentes temperaturas (Ver Desarrollo Experimental). En la Tabla 6.10 se presentan los datos obtenidos después de la adsorción de piridina de $T=100\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 6.10. Adsorción de piridina Piridina (μmol)/g para los catalizadores analizados.

	Acidez (μmol Piridina/g catalizador)					
	Brönsted (1545cm^{-1})			Lewis (1445 cm^{-1})		
	100°C	200°C	300°C	100°C	200°C	300°C
HY5.1	308	463	409	1353	537	130
HY30	353	362	295	91	82	69
HY80	72	86	99	0	0	0
PdHY5.1	375	418	228	550	164	74
PdHY30	151	151	113	82	65	63
NiMo(0.3)/Al ₂ O ₃	90	1	6	1879	1450	973
NiMo(0.3)/Al ₂ O ₃ + Pd/HY30	48	21	3	216	140	63



En la Fig. 6.3 se muestran los espectros IR correspondientes a piridina adsorbida en las diferentes zeolitas utilizadas después de desgasificación a $T=300^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura se observa todavía la presencia de bandas características de piridina coordinada (1450 cm^{-1}), piridina enlazada por puente de hidrógeno (1445 cm^{-1}) y piridina protonada (1540 cm^{-1}). El análisis cuantitativo para los sitios ácidos de Lewis y Bronsted se presenta en la Tabla 6.10.

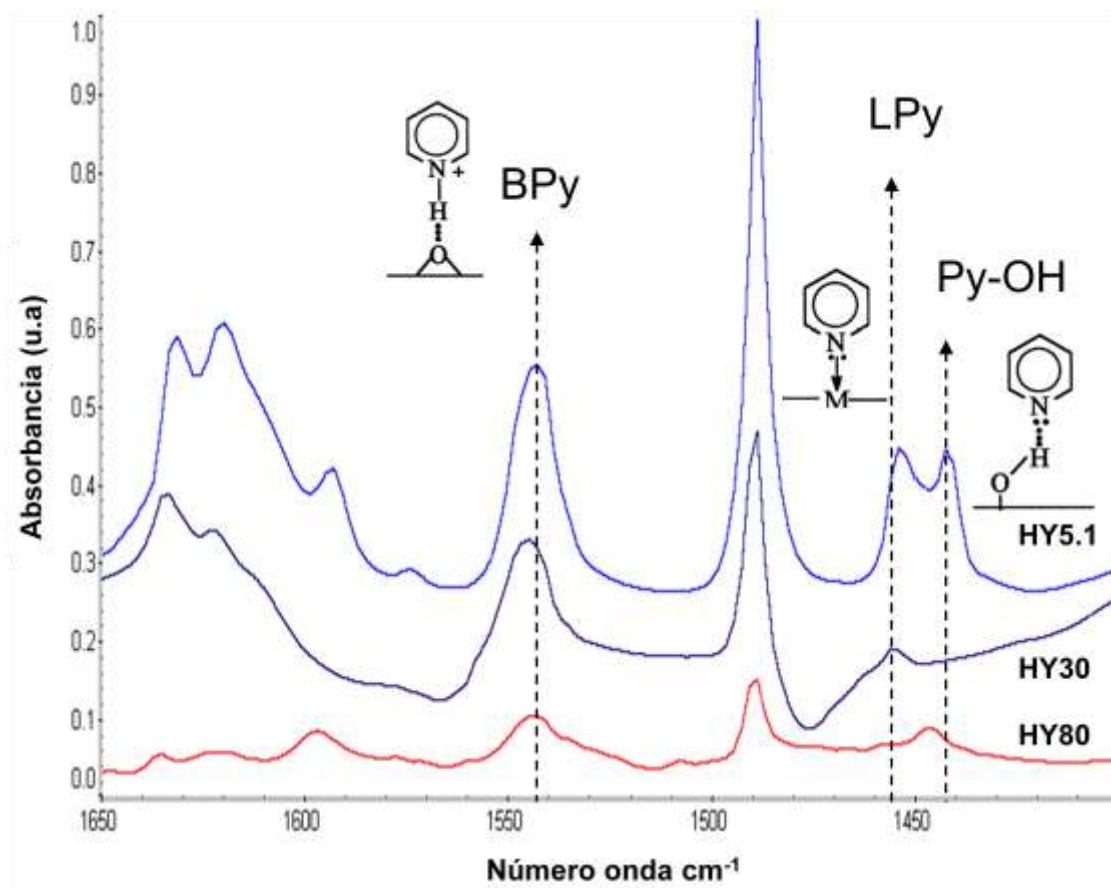


Fig. 6.3. Espectro FT-IR de zeolitas HY a 300°C con piridina adsorbida.

En la Tabla 6.10 y Fig. 6.3 se observa que el número de sitios ácidos de Brönsted correspondientes a la banda en 1540 cm^{-1} (BPy), disminuye conforme aumenta la relación sílice/alúmina en las zeolitas, este comportamiento se asocia a la disminución de Al en la estructura de la zeolita ya que se sabe que el número de átomos de aluminio incorporados en la red de la zeolita (dado por la relación



sílice/alúmina) origina una deficiencia electrónica local que se traduce en la formación de un sitio ácido de Brönsted.

Las zeolitas en su forma protónica manifiestan en general un decremento en los sitios ácidos de Brönsted cuando se aumenta la temperatura. En este trabajo se observa que los sitios ácidos de Brönsted aumentan cuando hay un incremento de temperatura de 100°C a 200°C y posteriormente una disminución de éstos a 300°C (Tabla 6.10). Esto se puede explicar observando el espectro en la región de 3800-3500 cm^{-1} . En la Fig. 6.4 se muestra el espectro correspondiente a Pd/HY5.1, donde se le da un seguimiento a la banda en 3662 cm^{-1} asociada a grupos OH's puenteados localizados en las cavidades de la zeolita. Esta banda presenta un comportamiento que permite explicar este fenómeno. A 100°C se observa que en esta banda el pico es positivo, mientras que a 200 y 300°C esta aparece como negativo. Si la banda aparece positiva significa que los grupos OH no están perturbados, mientras que si aparecen negativos significa que la piridina esta interactuando con estos grupos. Lo anterior se traduce que a una temperatura de 200°C la piridina desorbida de los sitios ácidos de Lewis, por efecto de la temperatura (Tabla 6.10), perturba a los grupos OH libres que no interactuaron con la piridina inicialmente adsorbida, dando como resultado un aumento en los sitios ácidos de Brönsted. Además, se observa en la misma gráfica que a 300°C esta banda disminuye al igual que el número de sitios ácidos de Brönsted (Tabla 6.10), dado que la piridina empieza a desorberse por el efecto que tiene la temperatura en el sistema.

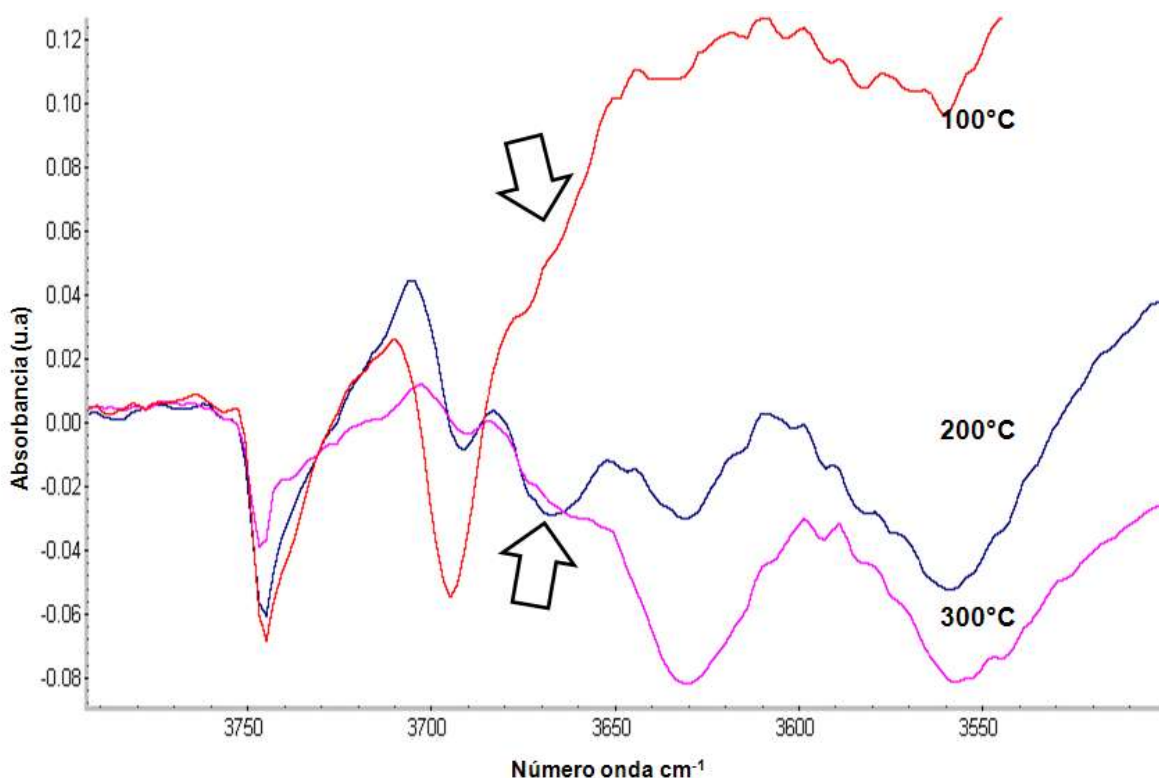


Fig. 6.4. Espectro FT-IR de Pd/HY5.1 a diferentes temperaturas de desorción de piridina.

Comparando específicamente los sitios ácidos de Brönsted (Fig. 6.3), la zeolita HY80 es la que menos sitios presenta a las tres temperaturas utilizadas, esto explica el porqué su baja reactividad hacia productos de RO, mientras que la enorme diferencia que prevalece en el número de sitios ácidos entre las zeolitas HY5.1 y 30 con la HY80 se asocia al aumento de productos de craqueo en las pruebas de actividad.

De la Tabla 6.10 es evidente que en $T=100$ y 200 °C el número de sitios ácidos de Lewis es menor para la zeolita HY30 en comparación con la muestra HY5.1. En el caso de la zeolita con mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (HY80) ésta prácticamente no presenta sitios ácidos de Lewis. Para ésta zeolita la banda localizada en 1445 cm^{-1} corresponde a piridina enlazada por puente de hidrógeno a un grupo silanol (Fig. 6.5).

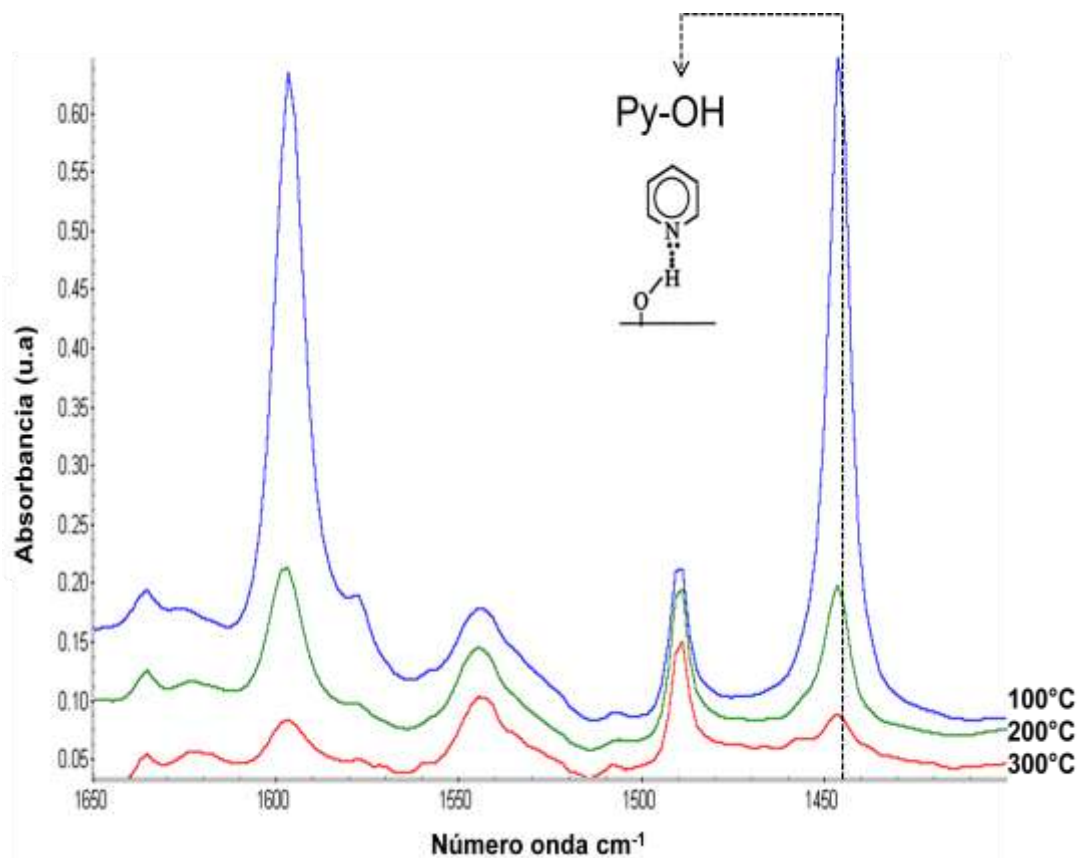


Fig. 6.5. Espectro FT-IR de zeolita HY80 a diferentes temperaturas de desorción de piridina.



El intercambio de Pd en la zeolita disminuye el número de sitios ácidos de Lewis y Bronsted, esto está de acuerdo con trabajos reportados en la literatura para catalizadores similares [6]. En la Fig. 6.6 se muestran los espectros obtenidos después de la adsorción de piridina para soportes y catalizadores.

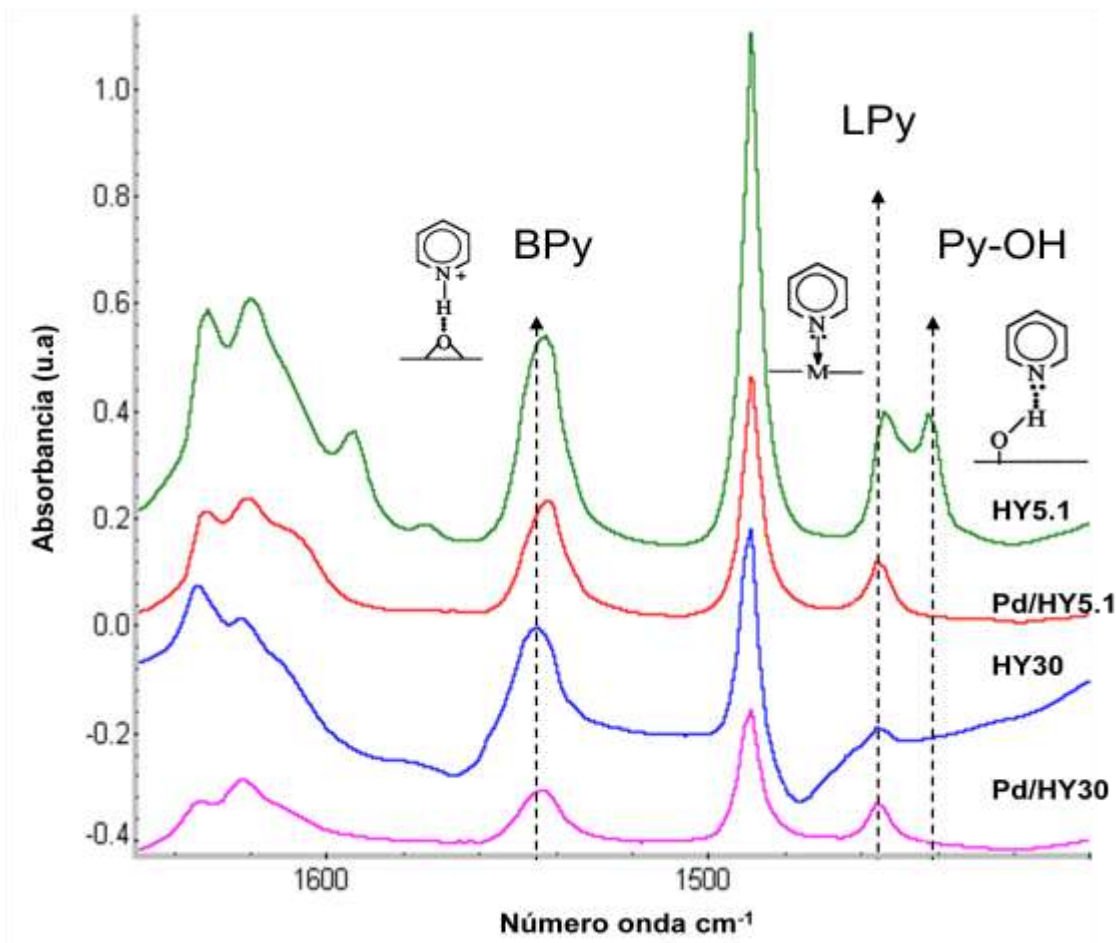


Fig. 6.6. Espectro FT-IR para HY(x) y Pd/HY(x) con piridina adsorbida evacuada a $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$. $x=5.1$, y 30.

En esta figura, se observa claramente que después de desgasificar a $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, además de la disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los sitios ácidos superficiales, en el catalizador Pd/HY5.1 no se tiene más la presencia de piridina enlazada por puente de hidrógeno. Este comportamiento se puede asociar a una menor fuerza de los grupos silanoles presentes siendo éstos los responsables de la formación de puentes de hidrógeno con piridina. Esto se corrobora al hacer el análisis de los espectros IR con piridina adsorbida del catalizador Pd/HY5.1 a diferente temperatura de desgasificación. En



la Fig. 6.7 (B) se observa que después de $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ no está presente la banda de piridina enlazada a grupos OH's. Esto se corrobora analizando el otro extremo del espectro (Fig. 6.7 A)) donde se observa la banda ubicada en 3742 cm^{-1} correspondiente a grupos silanoles los cuales se desorben conforme aumenta la temperatura.

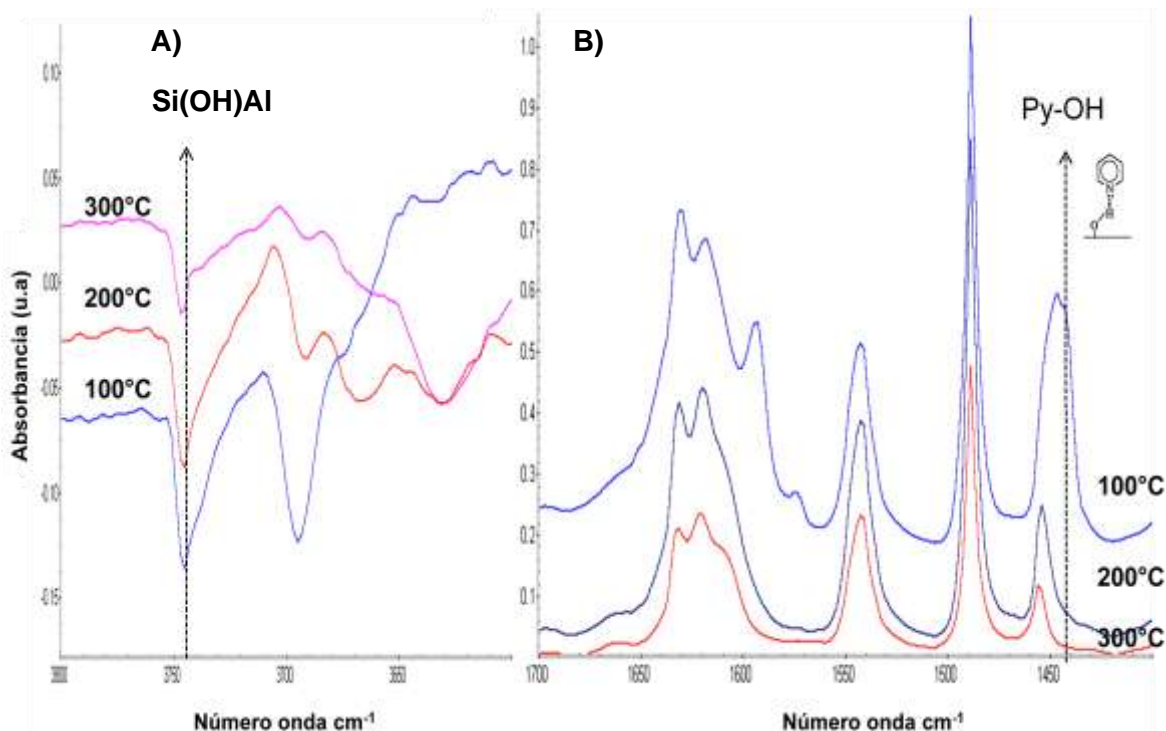


Fig. 6.7. Espectro FT-IR de Pd/HY5.1zeolita a diferentes temperaturas de desorción de piridina.

Para la muestra de zeolita HY30 se observan bandas características de sitios ácidos de Lewis y Brönsted antes y después del intercambio con paladio. En ambas zeolitas (Fig. 6.6) es notoria la disminución de las intensidades en las bandas 1540 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} asociadas a los sitios ácidos de Brönsted y Lewis respectivamente. Este resultado permite afirmar que la incorporación del Pd por intercambio iónico a la estructura de la zeolita disminuye el número de sitios ácidos de Brönsted pero no su fuerza, siendo la fuerza media (HY30) la que mejor desempeño mostró al tener una mejor distribución de producto en las pruebas de actividad catalítica y especialmente hacia productos de RO.



Con el objeto de obtener información sobre la contribución de acidez del catalizador soportado en alúmina en las mezcla físicas, se hizo la adsorción de piridina. En la Fig. 6.8 se muestran los espectros IR obtenidos a tres temperaturas de desgasificación. De esta figura se observa que el catalizador soportado en alúmina prácticamente sólo posee acidez de Lewis lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura [41]. Por lo tanto, en los catalizadores con mezclas físicas es de esperarse se tenga un número mayor de sitios ácidos de Lewis provenientes del catalizador NiMo/Al₂O₃. En efecto los espectros IR de las mezclas físicas con piridina adsorbida presentaron una mayor acidez (Fig. 6.9).

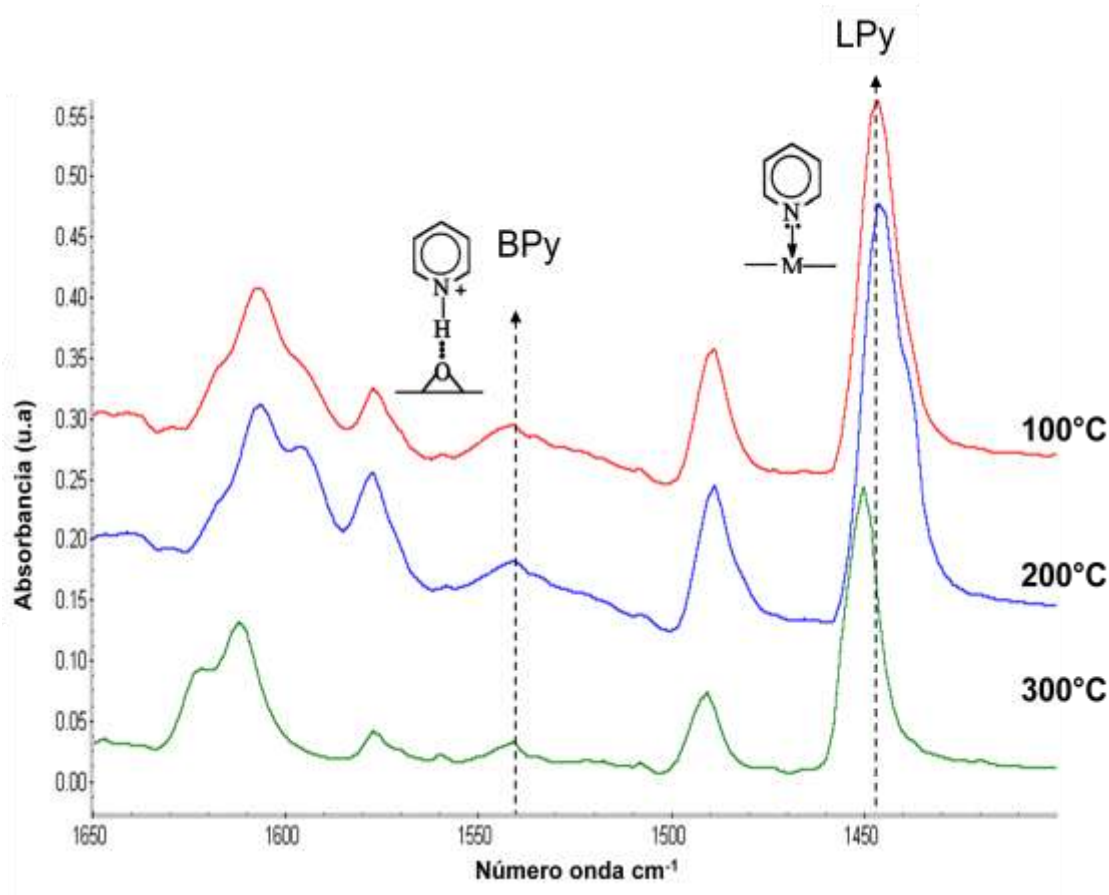


Fig. 6.8. Espectro FT-IR NiMo/Al₂O₃ con piridina adsorbida a diferentes temperaturas de desgasificación.

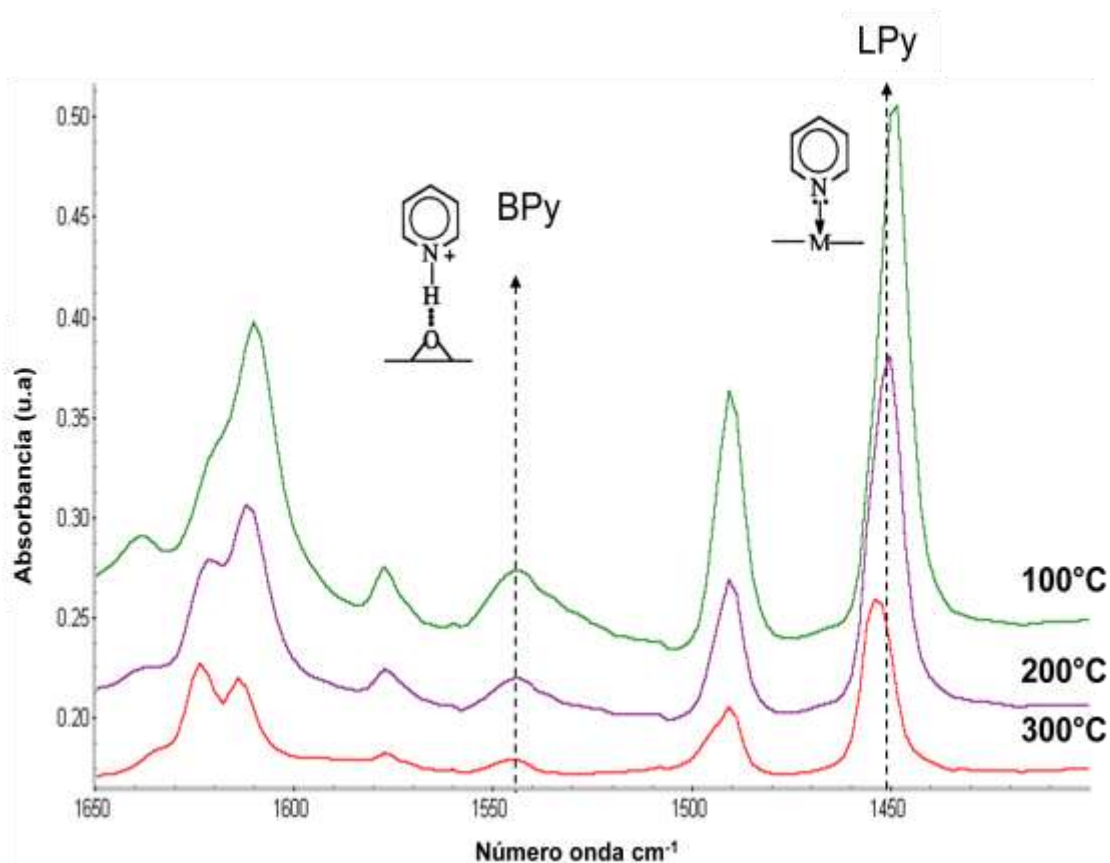


Fig. 6.9. Espectro FT-IR NiMo/Al₂O₃ + Pd/HY30 con piridina adsorbida a diferentes temperaturas de desgasificación.

En resumen de las pruebas de actividad catalítica y caracterización, el sistema que permite obtener un mayor rendimiento hacia productos de RO es la mezcla física NiMo/Al₂O₃ + Pd/HY30 con un 30% de catalizador Pd/HY y una temperatura de reacción de 300°C.

Como trabajo a futuro se plantea aumentar el contenido de metal en el catalizador Pd/HY30 de 0.5 a 1.0% en peso y posteriormente evaluar el sistema utilizando una mezcla de reacción que contenga compuestos de azufre.



7. CONCLUSIONES



A lo largo de este trabajo de investigación se enlistan las siguientes conclusiones:

- Se corroboró que los sitios ácidos de Brönsted, aportados por las zeolitas son de vital importancia para las reacciones de RO, debido a que proporcionan la acidez suficiente para abrir el anillo. Un exceso de acidez provocará un rompimiento múltiple en las moléculas aromáticas, tal es el caso del Pd/HY5.1.
- Las reacciones de RO a partir de tetralina requieren una acidez intermedia, siendo la zeolita HY30 la que mejor cumplió este requerimiento.
- La incorporación de un metal noble (Pd) a la estructura de la zeolita mejora el desempeño de las zeolitas disminuyendo el craqueo y la deshidrogenación, favoreciendo la reacción hacia productos de RO pero al mismo tiempo presentando una gran cantidad de productos de hidrogenación. Esto debido a la promoción del paladio en la dispersión de hidrógeno.
- El aumento de Pd/HY30 en la cama catalítica presenta una tendencia lineal hacia productos de RO. Se detectó que la producción de *cis*-decalina está íntimamente relacionada (inversamente proporcional) con la obtención de productos de RO.
- La temperatura juega un papel importante en las reacciones de RO, a temperaturas altas se favorece el rendimiento hacia productos de RO pero hay que tener mucho cuidado de no manejar una temperatura a la cual se favorezcan las reacciones de deshidrogenación.
- El arreglo de la cama catalítica mostró que el catalizador NiMo/Al₂O₃, el cual se comprobó tenía un poder hidrogenante alto, tiene una gran preferencia de hidrogenar tetralina hacia *trans*-decalina, lo cual provoca que en un arreglo de doble cama catalítica los productos de RO se vean perjudicados por la baja producción o reactividad de la *cis*-decalina presente. Por lo tanto, el arreglo de un lecho catalítico simple mostró ser el más adecuado para este tipo de reacciones.



REFERENCIAS

- [1] Du, Hongbin y col. (2005). *The chemistry of selective ring-opening catalysts*. Applied Catalysis 294 (2005) 1-21.
- [2] Kubička, David y col. (2005). *Ring opening of decalin over zeolites I. Activity and selectivity of proton-form zeolites*. Journal of Catalysis 222 (2004) 65-79.
- [3] Arribas, M.A. y col. (2002). *The influence of zeolite acidity for the coupled hydrogenation and ring opening of 1-methylnaphtalene on Pt/USY catalysts*. Applied Catalysis 230 (2002) 203-217.
- [4] Jones, David S.J. & Pujadó, Peter R.. *Handbook of Petroleum Processing*. Ed. Springers. Holanda 2006. Capítulos 2 y 6.
- [5] NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, ESPECIFICACIONES DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL.
- [6] Santikunaporn, Malee y col. (2004). *Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts*. Journal of Catalysis 228 (2004) 100-113.
- [7] McVicker, G.B. y col. (2002). *Selective ring opening of naphthenic molecules*. Journal of Catalysis 210 (2002) 137-148.
- [8] Niquille-Röthlisberger, Adeline y Prins, Roel (2006). *Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts*. Journal of Catalysis 242 (2006) 207-216.
- [9] . Rodríguez-Castellón, E y col. (2004). *Hydrogenation and ring opening of tetralina on noble metal supported on zirconium doped mesoporous silica catalysts*. Applied Catalysis 260 (2004) 9-18.
- [10] Li, Shaw D. & Song, Chunsang (1996). *Noble metal catalysts for low-temperature naphthalene hydrogenation in the presence of benzothiophene*. Catalysis Today 31 (1996) 93-104.



- [11] Corma A. y col. (2001). *Decalin and Tetralin as probe molecules for cracking and hydrotreating the Light Cycle Oil*. Journal of Catalysis 200 (2001) 34-44.
- [12] Santana Roberto C. y col. (2006). *Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels*. Fuel 85 (2006) 643-656.
- [13] Levenspiel, O. (1967). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Segunda Edición. Ediciones REPLA, s.a. USA 1967.
- [14] Smith, J.M. (1991) *Ingeniería de la cinética química*. Sexta impresión. Ed CECSA México 1991.
- [15] V. Twigg, Martyn. *Catalyst Handbook*. Segunda edición. Ed. Wolfe Publishing Ltd. Inglaterra 1991. Capítulo 1.
- [16] Solís Casados D.A. (2003) Tesis *Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Mo-HNaY-Al₂O₃* México D.F. 2003.
- [17] Brunaner S., Emmett P.H. & Teller E. (1938). *Generalization of Langmuir's theory to multimolecular adsorption*. Journal American Chemical Society. Pag 60 (1938) 311 y 312.
- [18] Anderson, J. R. y Bourdart, M. (1981). *Catalysis. Science and Technology*. Vol. 2. Editorial Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York.
- [19] Guisnet, M. & Gilson, J-P. *Zeolites for cleaner technologies*. Catalytic Science Series. Vol. 3. Londres 2002. Capítulo 1.
- [20] Smart, L. & Moore, E. (1992). *Química del estado sólido una introducción*. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. Londres 1992.
- [21] PEMEX refinación.
- [22] Sato, K. y col. (2001). *Role of HY zeolite mesopores in hidrocracking of Heavy Oils*. Journal of Catlysts 200 (2001) 288-297.



- [23] Galliaso, R.T. y col. (2005). *Catalyst for ultra-low sulfur and aromatic diesel*. Applied Catalysis 282 (2005) 227-235
- [24] Yasuda, H. y col. (1999). *Influence of the acidity of USY zeolite on sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation*. Cat. Today 50 (1999) 63-71.
- [25] Yoshimura, Y. y col. (2001). *Sulfur Tolerance Pd-Pt/Yb-USY zeolite catalyst used to reformulate diesel oils*. Applied Catalysis 207 (2001) 303-307.
- [26] Song, Chunshan & Schmitz, Andrew D. (1997). *Zeolite-supported Pd and Pt catalysts for low-temperature hydrogenation of naphthalene in the absence and presence of benzothiophene*. Energy & Fuels 11 (1997) 656-661.
- [27] Jongpatiwut, S. y col. (2004). *Competitive hydrogenation of poly-aromatic hydrocarbons on sulfur-resistant bimetallic Pt-Pd catalysts*. Applied Catalysis 262 (2004) 241-253.
- [28] Martin C. y col. (1995). React. Kinet. Cat. Letter, 54, No.1, 1995, 203-208.
- [29] Paredes, Medina L.A. Tesis: *Estudio de catalizadores del sistema Ni-Cu soportado en arcilla y alúmina en la reacción de hidrogenación del aceite girasol*. Capítulo 4. Lima Perú. 2003.
- [30] Fujimoto, K. y col. (1993) Studies in Surface Science and Catalysis, 77 (1993) p.9
- [31] Ohgoshi, S. y col. (1998). *Hydrogenation of isobutylene by spillover hydrogen from Pt/KA-zeolite to NaY-zeolite*. Studies in Surface Science and Catalysis 77 (1998) 289-292.
- [32] Navarro, R. y col. (1999). *Dibenzothiophene hydrodesulfurization on HY-zeolite-supported transition metal sulfide catalysts*. Fuel Processing Technology 61 (1999) 73-88.



- [33] Mostad, H.B. y col. (1990). *Shape Selectivity in Y-zeolites: catalytic cracking of decalin-isomers in fixed bed micro reactors*. Applied Catalysis 58 (1990) 105-117.
- [34] Nakanishi, Koji (1977). Infrared absorption spectroscopy. Second edition Ed. Holden-Day Inc. San Francisco Ca. 1977. Chapter 1.
- [35] Mohamed, I. Zaki y col. (2001). *In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides*. Colloids and Surfaces 190 (2001) 261-274.
- [36] Davydov, Anatoli. *Molecular Spectroscopy of oxide catalyst surfaces*. Ed Wiley USA 2003 p.p. 84-95.
- [37] Emeis, C.A. (1993). *Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts*. Journal of Catalysis 141 (1993) 347-354.
- [38] Yacamán, M.J. y Reyes, J.G. (1995). *Microscopía electrónica: Una visión del microcosmos*. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Fondo de Cultura Económica. México 1995 p.p. 93 y 94.
- [39] Chandra Moulli K. y cols. (2007). *Selective ring opening of decalin with Pt-Ir on Zr modified MCM-41*. Applied catalysis 321 (2007) 16-26.
- [40] Castaño P. y col. (2007). *Enhancement of pyrolysis gasoline hydrogenation over Pd-promoted Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts*. Fuel 86 (2007) 2262-2274.
- [41] Sánchez M., F. y col. (2008) Analysis of the HDS of 4,6-DMBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) catalysts. Catalysis Today 133-135 (2008) 267-276.



APÉNDICE

**1. Preparación Soporte NiMo(0.3)/ γ - Al_2O_3 :****a. Método de volumen de poro de γ - Al_2O_3 comercial marca Sasol:**

Para un 1.0004 g de Al_2O_3 (o de soporte) se necesitaron 1.2 ml de agua desmineralizada. Por lo tanto:

$$x = \frac{1.2}{1.0004} = 1.1995 \cong 1.02 \frac{ml}{g_{sop}}$$

b. Impregnación de Mo

Cálculos:

$$1 \text{ g } Al_2O_3 \left(\frac{2.8 \text{ atomos}}{nm^2} \right) \left(\frac{207 m^2}{g_{sop}} \right) \left(\frac{1 \times 10^{18} nm^2}{1 m^2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atomos}} \right) \\ \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) = 0.1697 \text{ g HMA} / g_{sop}$$

Por lo tanto, para 10 ml:

$$10 \text{ ml sol} \left(\frac{1 g_{sop}}{1.1995 \text{ ml sol}} \right) \left(\frac{0.1697 \text{ g HMA}}{1 g_{sop}} \right) = 1.4150 \text{ g HMA}$$

Por lo tanto para 5 g de alúmina se debe emplear un volumen de 6.0 ml.

c. Impregnación de Ni

La relación entre Ni/(Ni+Mo) (wt) se estableció en 0.30. Por lo tanto:



$$\frac{Ni}{Ni + Mo} = 0.3 \Rightarrow Ni = 0.4285 Mo$$

$$\left(\frac{2.8 \text{ atomos}}{nm^2}\right) \left(\frac{207 m^2}{g_{sop}}\right) \left(\frac{1 \times 10^{18} nm^2}{1 m^2}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atomos}}\right)$$

$$\left(\frac{0.4285 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol Mo}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \bullet 6H_2O}{1 \text{ mol Ni}}\right)$$

$$\left(\frac{291 g \text{ Ni(NO}_3)_2 \bullet 6H_2O}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \bullet 6H_2O}\right) = 0.1199 \cong 0.1200 g \frac{\text{Ni(NO}_3)_2 \bullet 6H_2O}{g_{sop}}$$

Entonces :

$$10 ml \text{ sol} \left(\frac{1 g_{sop}}{1.1995 ml}\right) \left(\frac{0.12 g \text{ Ni(NO}_3)_2 \bullet 6H_2O}{g_{sop}}\right) = 1.0004 g \text{ Ni(NO}_3)_2 \bullet 6H_2O$$

Por lo tanto para 5 g de soporte se requieren 6 ml.

2. Preparación de Zeolitas HY

Los siguientes cálculos se presentan para intercambiar Pd por gramo de catalizador, por lo tanto se parte de x g de zeolita comercial HYx y se disuelve en 300ml de agua desmineralizada y se le mide el pH (6). La sal de Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ se encuentra al 10%(wt) en solución acuosa.

Cálculos para intercambio iónico de Pd

$$0.5\% (wt) Pd = \frac{\% Pd(HY)}{(1 - \% Pd)} = \frac{0.005(1g HY)}{(1 - .01)} = 0.005 g Pd$$

$$0.005 g Pd \left(\frac{1g Pd(NH_3)_4(NO_3)_2}{0.36g Pd}\right) \left(\frac{10g \text{ desolución}}{1g Pd(NH_3)_4(NO_3)_2}\right)$$

$$\left(\frac{ml}{1.03g Pd(NH_3)_4(NO_3)_2}\right) \left(\frac{100}{99}\right) = 0.136 \frac{ml Pd(NH_3)_4(NO_3)_2}{g_{zeolita}}$$