



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

**MODELADO MATEMÁTICO DE LAS REACCIONES
DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN
CATALÍTICA SELECTIVA DE MEZCLAS MODELO
DE GASOLINA.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

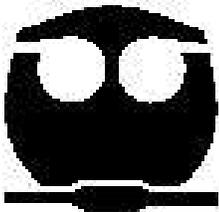
PRESENTA:

ERIK OCARANZA SÁNCHEZ

TUTOR:

Dr. JORGE F. RAMIREZ SOLIS

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Secretario: Dr. Luis Cedeño Caero

Vocal: Dr. José Antonio Muñoz Arroyo

1^{er.} Suplente: Dr. Jorge Ancheyta Juárez

2^{do.} Suplente: Dr. Héctor Felipe López Isunza

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)

Laboratorio 225, Conjunto E. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge F. Ramírez Solís

FIRMA

Agradecimientos

Al Dr. Jorge Ramírez Solís por brindarme el apoyo, supervisión y confianza que hicieron posible la realización de este trabajo.

Al los miembros del comité de revisión de tesis: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna, Dr. Luis Cedeño Caero, Dr. Jorge Ancheyta Juárez, Dr. Héctor Felipe López Isunza y en especial al Dr. José Antonio Muñoz Arroyo por sus valiosos consejos tanto en el ámbito profesional como en el personal.

A mi padre por ser mi ejemplo a seguir y mi familia por todo el apoyo y comprensión a través de los años

A todos los amigos y compañeros que han estado conmigo y formaron parte de esta etapa de vida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP-UNAM) Por la beca otorgada durante los estudios de doctorado

CONTENIDO

Nomenclatura.	vii
Resumen.	1
Introducción General.	3

Capítulo I

Antecedentes.	11
1.1.Introducción.	11
1.2. Modelamiento de procesos catalíticos.	12
1.2.1. Metodologías de modelamiento.	13
1.2.1.1. Modelos cinéticos fundamentales.	13
1.2.1.2. Modelos cinéticos aglomerados.	15
1.3. Proceso de Hidroconversión Catalítica Selectiva.	17
1.3.1. Problemática de la gasolina catalítica.	17
1.3.2. Catalizadores de hidroconversión catalítica selectiva.	19
1.3.2.1. Mecanismo bifuncional del catalizador de hidroconversión.	21
1.3.2.2. Componente ácido del catalizador.	22
1.3.2.3. Componente metálico del catalizador.	27
1.4. Principales reacciones del proceso de hidroconversión.	28
1.4.1. Influencia del balance ácido/metal sobre la selectividad del proceso.	33
Referencias.	36

Capítulo II

Desarrollo Experimental.	46
2.1. Introducción.	46
2.2. Preparación de catalizadores.	46
2.2.1 Catalizadores de Metal/ Al_2O_3 .	46
2.2.2 Mezclado mecánico de catalizadores bifuncionales.	47
2.2.3 Catalizador monofuncional.	48
2.2.4 Catalizador Mo/Al_2O_3 -(20%)HZSM5.	49
2.3. Caracterización de Catalizadores.	51
2.3.1. Coordinación de Aluminio en la estructura de los catalizadores.	52
2.3.2. Estructura de las fases.	54
2.3.3. Superficie metálica.	55
2.3.4. Tamaño de partícula.	57
2.4. Experimentos de Actividad catalítica.	58
2.5. Secuencia de experimentos catalíticos.	61
2.6. Análisis de productos de reacción.	64

2.6.1. Identificación de productos de reacción.	66
2.6.2. Cálculo del número de octano.	70
Referencias.	70

Capítulo III

Resultados Experimentales de Caracterización Físicoquímica de catalizadores para el proceso de HCS.	74
3.1. Introducción.	74
3.2. Resonancia magnética nuclear ²⁷ Al-RMN.	75
3.3. Difracción de rayos X.	78
3.4. Caracterización de la función metálica.	82
3.4.1. Quimisorción de NO.	84
3.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	85
3.6. Comentarios generales de caracterización físicoquímica.	87
Referencias.	89

Capítulo IV

Resultados experimentales del análisis del proceso de HCS.	92
4.1. Introducción.	92
4.2. Experimentación preliminar.	95
4.2.1. Resistencia difusionales externas.	98
4.2.1. Resistencia Difusionales Internas.	99
4.2.1.1. Estimación de las resistencias difusionales intra-partícula.	100
4.2.1.2. Estimación de las resistencias difusionales intra-cristal.	102
4.3. Actividad catalítica de catalizadores Metal /Al ₂ O ₃ .	104
4.4. Efecto del tamaño de poro (zeolita beta).	106
4.5. Efecto de la relación hidrógeno/hidrocarburos.	108
4.6. Comportamiento cinético con Pt / HZSM5 (20)-Al ₂ O ₃ .	110
4.7. Comportamiento cinético con Mo / HZSM5 (20)-Al ₂ O ₃ .	116
4.8. Efecto del balance ácido metal en la actividad del catalizador.	120
4.8.1. Efecto del tipo de metal.	121
4.8.2. Efecto de la carga metálica.	125
4.9. Resumen de resultados.	130
Referencias.	132

Capítulo V

Modelamiento Matemático.	139
5.1. Introducción.	139

5.2. Modelamiento de las reacciones de hidroconversión selectiva.	140
5.2.1. Generación del modelo global de reacción para el proceso de HCS.	140
5.2.2. Formulación del esquema global de reacción.	142
5.2.3. Expresiones de velocidad de reacción.	149
5.2.4. Suposición del estado estacionario para olefinas.	161
5.3. Estimación de parámetros para pseudo componentes globales.	164
5.3.1. Estimación de propiedades termodinámicas para componentes globales.	165
5.3.2. Determinación de parámetros de adsorción.	169
5.3.3. Determinación de las constantes de Equilibrio.	173
5.3.4. Constantes de rapidez de reacción: Aplicación de la teoría del estado de transición.	175
5.4. Método de estimación de parámetros.	185
5.4.1. Métodos de análisis estadístico.	187
Referencias.	189

Capítulo VI

Resultados generales del modelamiento del esquema de reacción del proceso de HCS.	196
6.1. Introducción.	196
6.2. Ajuste de parámetros cinéticos aparentes.	190
6.2.1. Estimación de un parámetro dependiente del catalizador.	205
6.3. Análisis paramétrico y validación del modelo.	208
6.3.1. Efecto de la temperatura de operación en el modelo de reacción.	208
6.3.2. Efecto de la relación ácido/metal en el modelamiento de la distribución de productos de la hidroconversión selectiva.	216
6.4. Análisis del comportamiento del número de octano (RON) y del barril de octano (B.O.).	226
Referencias.	231

Capítulo VII

Conclusiones generales.	235
-------------------------	-----

NOMENCLATURA

a	Sitios ácidos.
a_i	Área del cromatograma para el compuestos “i”.
a_T	Número de sitios ácidos totales (sitios/ g_{cat}).
A_i	Área integrada del cromatograma para el compuestos “i”.
A_j	Factor preexponencial de la reacción j.
Ar	Compuestos aromáticos.
Aq	Compuestos aromáticos alquilados.
b_i	Coefficientes del polinomio para el cálculo de número de octano.
CF	Controlador de flujo.
Cn	Compuesto parafínico con “n” átomos de carbono.
Cn^+	Ión carbenio con “n” átomos de carbono.
Cp_i	Capacidad calorífica del componente i.
CP	Controlador de presión.
Cs	Concentración de reactivo en la superficie del catalizador (mol/cm^3).
Csat	Concentración de saturación en la superficie del catalizador.
CT	Controlador de temperatura.
dp	Diámetro de poro del catalizador (Å).
dz	Diámetro del cristal de la zeolita. (μm).
D_{AB}	Difusividad molecular (cm^2/s).
De	Difusividad efectiva (cm^2/s).
Dk	Difusividad de Knudsen (cm^2/s).
Dp	Diámetro de partícula de catalizador (cm).
Dz	Difusividad efectiva en los poros de la zeolita (cm^2/s).
DMPA	Dimetilciclopentanos.
DMPE	Dimetilciclopentenos.
Ea	Energía de activación.
$Ea_{G,j}$	Energía de activación global aparente en la reacción j.
Ea_j^\pm	Energía de formación del complejo activado en la reacción j.
Eo	Parámetro a la energía de activación característico de un tipo de metal.
$F_{i,o}$	Flujo molar del compuesto a la entrada (mol/h).
F_i	Flujo molar del compuesto a la salida (mol/h).
$F_{i,g}$	Flujo molar del compuesto a la salida en fase gaseosa (mol/h).
FR	Factor de respuesta.
g.l.	Grados de libertad.
$G_{f,i}^\circ$	Energía de Gibbs de formación del componente i.
h	Constante de Planck.
$H_{L,i}$	Constante de Henry del componente i.
$H_{f,i}^\circ$	Entalpia de formación estándar del componente i.
Ho_i	Coefficiente preexponencial para el cálculo de las constantes de Henry.
iCn	Compuesto parafínico ramificado con “n” átomos de carbono.
iOn	Compuesto olefínico ramificado con “n” átomos de carbono.
J_i	Matriz del jacobiano del componente i.
k_j	Constante cinetica de la reacción j.

k_j'	Constante cinética aparente de la reacción j.
$K_{eq,j}$	Constante de equilibrio químico de la reacción j.
$K_{L,i}$	Constante de adsorción de Langmuir para el componente i.
K_{ads}	Parámetro de adsorción.
K_B	Constante de Boltzman.
L	Longitud característica de partícula considerando geometría esférica.
m	Sitios metálicos.
m_T	Número total de sitios metálicos.
m_i	Masa del componente i.
MS	Reacción de transferencia de metilo.
MCHA	Metilciclohexano.
MCHE	Metilciclohexeno.
nCn	Compuesto parafínico lineal con “n” átomos de carbono.
nOn	Compuesto olefínico lineal con “n” átomos de carbono.
nob	Numero de observaciones para el modelo.
npar	Número de parámetros del modelo.
nresp	Número de respuestas del modelo.
N_A	Número de Avogadro.
N_{CL}	Número de componentes en un lump.
On	Compuestos olefínicos con “n” átomos de carbono.
P_i	Presión parcial del componente i.
P.E.	Punto de ebullición (°C).
PM_i	Peso molecular del componente i.
q_i	Función de partición del componente i.
q_t	Función de partición del complejo activado.
q_r	Producto de las funciones de partición de los reactivos.
q_{trans}	Función de partición debido al movimiento de traslación de la molécula.
q_{extrot}	Función de partición debido al movimiento de rotación externa de la molécula.
q_{introt}	Función de partición debido al movimiento de rotación interna de la molécula.
q_{vib}	Función de partición debido al movimiento de vibración de la molécula.
q_{elec}	Función de partición debido a un electrón desapareado en la molécula.
q_{sym}	Función de partición debido a la simetría de la molécula.
r_{obs}	Rapidez de reacción observada experimentalmente ($\text{mol s} / \text{cm}^3$).
r_p	Radio de la partícula de catalizador.
r_j	Expresión de rapidez de la reacción j.
R	Constante del gas ideal.
RON	Número de octano.
s	Factor estadístico.
S°_i	Entropía absoluta estándar del componente i.
$S^\circ_{int,i}$	Entropía absoluta estándar intrínseca del componente i.
$S^\circ_{trans,i}$	Contribución a la entropía absoluta por la traslación de la molécula i.
$S^\circ_{extrot,i}$	Contribución a la entropía absoluta por la rotación externa de la molécula i.
$S^\circ_{introt,i}$	Contribución a la entropía absoluta por la rotación interna de la molécula i.
$S^\circ_{vib,i}$	Contribución a la entropía absoluta por la vibración de la molécula i.
$S^\circ_{elec,i}$	Contribución a la entropía absoluta por un electrón desapareado en la molécula i.
$S^\circ_{sym,i}$	Contribución a la entropía absoluta por la simetría de la molécula i.

S_i	Selectividad del componente i.
t	Tiempo.
T	Temperatura.
T_m	Temperatura de reacción.
Tol	Tolueno.
V_p	Volumen de poro (cm^3/g).
V_{m_i}	Volumen líquido molar del componente i.
V_z	Volumen de poro de la zeolita.
w_i	Fracción peso del componente i.
w_k	Factor peso del componente k.
W	Masa de catalizador (g).
Wz	Número de Weisz.
WHSV	Espacio velocidad “weight hourly space velocity”, (h^{-1}).
X_i	Conversión del reactivo i (%).
X_G	Conversión global (%).
Y_i	Rendimiento del componente i (%).
$Y_{L,i}$	Rendimiento del lump i (%).
z_i	Fracción molar del componente i.
$Z_{L,i}$	Fracción molar del lump i.

Símbolos

	Porosidad del catalizador.
α	Constante característica del tipo de reacción en la correlación de Evans-Polany
Γ_i^k	Propiedad Global del lump i en el experimento k
Γ_i^k	Propiedad del componente i en el experimento k
ΔG_j°	Energía de gibbs de la reacción j
$\Delta G_j^{\circ\pm}$	Energía de Gibbs de formación del complejo activado en la reacción j.
ΔH_j°	Calor de reacción de la reacción j
$\Delta H_j^{\circ\pm}$	Calor de formación del complejo activado en la reacción j.
ΔS_j°	Cambio de entropía de la reacción j
$\Delta S_j^{\circ\pm}$	Corrección a la entropía de reacción del complejo activado en la reacción j.
$\Delta S_{\text{ads},i}^\circ$	Entropía estándar de adsorción del componente i.
$\Delta S_{\text{prot},i}^\circ$	Entropía de protonación del componente i
Δv_j	Cambio de moles en la reacción j
Δv_j^{\pm}	Cambio de moles en la formación del complejo activado en la reacción j
η_z	Factor de efectividad
θ_v	Fracción vacía de sitios metálicos
Θ	Angulo de incidencia DRX
λ	Longitud de onda (\AA).
$v_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico del componente i en la reacción j
σ	Relación ácido /metal del catalizador bifuncional.
σ_i	Número de simetría de la molécula del componente i.
τ	Factor de tortuosidad
ψ_v	Fracción vacía de sitios ácidos
z	Modulo de Thiele

Resumen

El uso de modelos matemáticos que representen adecuadamente procesos de hidrotratamiento tiene gran rentabilidad en la industria ya que reducen drásticamente la experimentación en planta piloto con la respectiva ganancia económica.

El caso particular de estudio es el proceso de hidroconversión catalítica selectiva de naftas (HCS) el cual mediante catalizadores bifuncionales ácido/metal, incrementa el índice de octano de cortes de hidrocarburos, elevando el valor agregado de los mismos. El estudio cinético de las principales reacciones del proceso de HCS mediante un modelo matemático, permitirá establecer con escasa experimentación en laboratorio, las condiciones de operación y la formulación del catalizador que brinden una ganancia máxima en el barril de octano de estos cortes.

Las reacciones de hidroconversión que repercuten en el índice de octano son: la isomerización e hidrodeseintegración de parafinas y cicloparafinas, la dimerización-deseintegración de parafinas y finalmente la alquilación aromática las cuales se llevan a cabo sobre sitios ácidos. Mientras que en el componente metálico se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación de las moléculas de hidrocarburo, las cuales conforman las etapas de iniciación y terminación de la reacción global. Es evidente entonces que en el mecanismo del proceso de hidroconversión existe una cooperación entre ambas funciones (ácida y metálica), lo cual determina tanto la actividad como la selectividad del proceso. Por esta razón, la relación o balance ácido/metal del catalizador, es un parámetro fundamental en el comportamiento del proceso. Por lo tanto es imprescindible el análisis del efecto del balance ácido/metal del catalizador sobre la actividad y selectividad de las reacciones del proceso de HCS

En este trabajo se estudia el efecto de la relación ácido/metal en el proceso de HCS empleando una mezcla modelo sintética de parafinas, cicloparafina y aromáticos, característica de las gasolinas hidrotratadas, sobre catalizadores bifuncionales Metal/ Al_2O_3 + HZSM5 mezclados físicamente. La función ácida es aportada por la zeolita HZSM5 y se utilizaron dos metales con diferente capacidad hidrogenante como platino y molibdeno sulfurado. Los experimentos de hidroconversión se llevaron a cabo a tiempos de residencia pequeños ($W/F_0 = 645\text{-}466 \text{ g / mol s}$) en un reactor tubular a condiciones de operación

industrial: Temperatura: 548-628°K, Presión: 28 Kg/cm², y relación H₂/hidrocarburo de 2 mol/mol. Como carga al reactor se empleó una mezcla de n-heptano (parafinas), metilciclohexano (cicloparafinas) y tolueno (aromáticos). La relación ácido/metal se modificó mediante las concentraciones del metal impregnado en el catalizador con el objeto de identificar las reacciones principales en el proceso, así como el efecto del balance ácido metal en la distribución de productos. Los sitios catalíticos fueron cuantificados mediante las técnicas de ²⁷Al-RMN y quimisorción de NO.

A partir de los experimentos de hidroconversión de esta mezcla sintética, se determina que un catalizador con una relación ácido/metal grande favorece las reacciones de hidrogenación y alquilación aromática. Por el contrario, una relación ácido/metal intermedia favorece las reacciones de isomerización del n-heptano. Finalmente la incorporación de una función hidrogenante fuerte como el Pt, reduce drásticamente la alquilación de aromáticos y favorece la hidrogenación de aromáticos.

Con esta información, se formulan esquemas simplificados de reacción representativos del proceso de HCS, los cuales explican de manera cualitativa la distribución global de productos. Para cada etapa reaccionante de estos esquemas, se estableció una expresión de rapidez del tipo LHHW, en donde la relación ácido/metal interviene explícitamente.

Los parámetros aparentes de rapidez de reacción se obtienen mediante el ajuste del modelo contra datos experimentales. Una disminución significativa en el número de parámetros se obtiene al calcular independientemente las constantes de equilibrio y adsorción, los factores preexponenciales de las constantes cinéticas aparentes se estimaron empleando la teoría del estado de transición. Con la finalidad de permitir al modelo discernir entre metales con diferentes capacidades hidrogenantes, se incluye en este, un nuevo parámetro, el cual es característico del tipo de metal y actúa como una contribución a la energía de activación aparente.

La respuesta del modelo se analizó en términos de la relación ácido/metal, observando que el modelo de reacción por grupos es capaz de reproducir la distribución global de productos y simular el comportamiento del proceso de hidroconversión catalítica selectiva a diferentes temperaturas y relaciones ácido / metal a tiempos de residencia moderados.

INTRODUCCIÓN GENERAL

El estudio cinético de los procesos de refinación del petróleo ha tomado gran importancia debido a la demanda existente de combustibles y productos derivados, ya que permiten aprovechar fracciones de crudo de escaso uso y valor agregado empleándolos para obtener productos de mayor importancia [1-3]. Este tipo de estudios permite el uso de modelos matemáticos que reproduzcan el comportamiento de estos procesos, reduciendo drásticamente la experimentación en planta piloto con la respectiva ganancia económica.

Procesos como la hidrodeseintegración, hidroisomerización y reformación de naftas entre otros, han sido estudiados enfocándose en el aspecto cinético con la finalidad de comprender el comportamiento de las reacciones que ocurren en ellos y así identificar las condiciones a las cuales se obtiene el comportamiento deseado para cada proceso. Tradicionalmente estos procesos se han estudiado empleando compuestos modelo representativos de distintos cortes de crudo, que pueden ser moléculas pesadas [4,5] o ligeras [6-8]. Compuestos como el n-heptano son comúnmente usados en este tipo de estudios [9-13] analizando el impacto del balance ácido/metal sobre la actividad y selectividad de las reacciones presentes en procesos como el de hidroisomerización e hidrodeseintegración [12, 14], en donde se ha determinado el balance ácido / metal del catalizador más adecuado para cada caso. Sin embargo estos procesos de refinación involucran sistemas complejos de reacción lo cual dificulta su estudio aún usando para su análisis un compuesto modelo, por ello, los estudios con mezclas de hidrocarburos son escasos a pesar de proporcionar información más representativa de las corrientes industriales [25,16] ya que generan reacciones como la alquilación de aromáticos [17] que repercuten en las propiedades del efluente, cambiando los requerimientos del catalizador.

El análisis de sistemas complejos de reacción presentes en los procesos de refinación del petróleo, se ha realizado principalmente mediante metodologías como el método del evento simple (“single-event”) [18, 19], el cual desarrolla los mecanismos de reacción tomando en cuenta cada reacción elemental presente, expresándola como un arreglo matricial, de esta manera reproduce el comportamiento real del proceso. En contraste, con

la simplificación del sistema de reacción, mediante el agrupamiento (“lumping”) de productos y reacciones de acuerdo a su importancia, peso molecular o rapidez de reacción, se reproduce el comportamiento general mediante esquemas de reacción con un grado de complejidad menor [20-21]. El modelado matemático de las reacciones del proceso de HCS permitirá predecir su comportamiento, disminuyendo los requerimientos de experimentación en planta piloto, lo cual representa un beneficio económico importante.

El proceso de HCS incrementa el índice de octano de cortes de hidrocarburos el cual mediante catalizadores bifuncionales ácido/metal, elevando el valor agregado de los mismos. Una aplicación específica del proceso de HCS es en los cortes de gasolinas catalítica hidrotratadas formando parte de un proceso dual aplicado para un mejor aprovechamiento de esta fracción [22].

El proceso consta de dos etapas, en la primera se elimina el azufre mediante un proceso de hidrodesulfuración convencional (HDS), que generalmente se lleva a cabo sobre catalizadores sulfurados de Ni/Mo o Co/Mo soportados en Al_2O_3 [23]. Posteriormente se presenta una segunda etapa en la que se busca recuperar el índice de octano (RON) disminuido al saturarse las olefinas presentes en el corte, lo cual ocurre de manera simultánea a la remoción de azufre [22].

Los catalizadores de hidroconversión presentan una función dual. Por un lado un soporte ácido en cuyos sitios activos se transforman las moléculas de hidrocarburo mediante reacciones de desintegración, isomerización, etc. El soporte debe a su vez presentar selectividad de forma para evitar la transformación de moléculas con alto octano, para esto se han empleado diferentes zeolitas [2, 24]. Por el otro, un componente metálico en cuyos sitios activos tienen lugar las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación de las moléculas de hidrocarburo, el cual debe ser resistente al envenenamiento por azufre, por lo que en este caso la mejor opción es utilizar un metal en su forma sulfurada en vista de que los sulfuros metálicos se caracterizan por cumplir con estas características [2]. Es evidente entonces que en el mecanismo del proceso de hidroconversión existe una cooperación entre ambas funciones (ácida y metálica).

Partiendo de la hipótesis de que el balance ácido / metal del catalizador bifuncional modifica las rutas de reacción de las moléculas de hidrocarburos, Se considera a este balance funcional como un parámetro fundamental en la actividad y selectividad de las

reacciones presentes en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva. Por lo tanto, es importante la construcción de un modelo matemático que simule el comportamiento de los principales tipos de reacción del proceso de HCS. Este modelo debe ser sensible al efecto de las variaciones en el balance ácido / metal del catalizador y debe ser capaz de aceptar la alimentación de mezclas complejas de hidrocarburos, representativas de los cortes reales alimentados al proceso.

Los catalizadores de hidroconversión serán estudiados tomando en cuenta dos sitios catalíticos diferentes, en los que se llevan a cabo distintos tipos de reacciones [25-27]. La probabilidad de que se lleve a cabo un tipo de reacción en particular dependerá del sitio activo en el cual sean adsorbidas las moléculas de hidrocarburo, lo cual será función de los sitios activos totales de cada tipo (balance ácido / metal) en la superficie del catalizador. En este análisis se busca variar esta relación, por lo que se prepararon catalizadores bifuncionales con diferente balance ácido / metal mediante el mezclado mecánico de catalizadores metal/alúmina y zeolita. El mezclado físico de los componentes evita modificaciones en la actividad catalítica de cada componente como pérdida de cristalinidad u oclusión de sitios activos al impregnar el metal directamente en la zeolita.

La zeolita HZSM5 incorpora al sistema la función ácida y propiedades de selectividad de forma [28,29], la cual restringe la formación de productos de isomerización multiramificados, evitando a su vez, que este tipo de productos presentes en la corriente reaccionen nuevamente, lo cual representaría pérdidas tanto en el número de octano como en el rendimiento líquido.

En el caso del componente metálico se ha considerado el uso de Molibdeno en forma sulfurada, ya que en estudios anteriores [30] este presentó un mejor balance entre el rendimiento líquido y el índice de octano y presenta resistencia al envenenamiento por azufre. A su vez el platino en forma reducida se emplea como referencia de un balance ácido/metal bajo por su alta actividad hidrogenante la cual permite que el mecanismo bifuncional se lleve a cabo idealmente simplificando el análisis del proceso.

Para determinar la actividad de los diferentes catalizadores bifuncionales se realizan experimentos de hidroconversión a tiempos de residencia pequeños (W/F_0 en un rango entre 645-466 g/mol-s) en un reactor diferencial tubular de lecho fijo de flujo tapón a

condiciones de operación de importancia industrial: Temperatura: 548-628°K, Presión: 28 Kg/cm², y relación H₂/hidrocarburo de 2 mol/mol. El reactor se alimenta con una mezcla de hidrocarburos integrada por n-heptano (60% vol), Metilciclohexano (10% vol) y Tolueno (20% vol). Además se añade en el caso de los catalizadores de Molibdeno 150 ppm de azufre como CS₂, representando al contenido de azufre presente en estas corrientes. Los productos de reacción se analizan por cromatografía de gases usando una columna HP-PONA de 50 m, y su identificación se realizó empleando espectrometría de masas.

Los sitios ácidos son cuantificados relacionando directamente el contenido de aluminio en coordinación tetraédrica presente en la estructura de la zeolita, dicha coordinación genera un sitio ácido de Brönsted lo suficientemente fuerte para llevar a cabo reacciones de isomerización y desintegración [24,29]. Con la finalidad de analizar la estructura cristalina del componente ácido del catalizador y verificar la cuantificación de los sitios activos, se realizan estudios de caracterización de los catalizadores mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica (SEM) y resonancia magnética nuclear (²⁷Al-RMN).

Por su parte, la cantidad de sitios metálicos se analizó por quimisorción dinámica de moléculas sonda cuantificando a los sitios hidrogenantes, en el caso de los catalizadores de sulfuro de Molibdeno se utilizó NO, el cual se adsorbe únicamente en los sitios metálicos [31], para los catalizadores de platino los sitios catalíticos fueron estimados teóricamente considerando una dispersión perfecta del metal sobre la superficie de la alúmina [32]

El balance entre los sitios ácidos y metálicos se modificó mediante el tipo y la concentración del metal impregnado en el catalizador con el objeto de identificar el efecto del balance ácido metal sobre la actividad y selectividad de las reacciones de hidroconversión.

A partir de la distribución de productos de experimentos de hidroconversión con diferentes catalizadores Metal/AL₂O₃+HZSM5, se identificaron las principales reacciones del proceso de hidroconversión que repercuten en el aumento de RON de las mezclas reaccionantes. Estas reacciones son: la isomerización y desintegración de parafinas y cicloparafinas, la dimerización-desintegración de parafinas y finalmente la alquilación aromática. Estas reacciones se llevan a cabo sobre los sitios ácidos tipo Brönsted de la zeolita HZSM5. Mientras que en el componente metálico se llevan a cabo las reacciones

de hidrogenación y deshidrogenación de las moléculas de hidrocarburo, Estas reacciones conforman las etapas de iniciación y terminación de la reacción global según la teoría general de catálisis polifuncional de Weisz [25]. Una vez identificadas las reacciones principales a partir de experimentos de hidroconversión, es evidente que un catalizador con una relación ácido/metal grande favorece las reacciones de rompimiento y reacciones secundarias como la alquilación de aromáticos mediante la captación de fragmentos olefínicos, de manera que el aumento de octano es debido a la generación de aromáticos alquilados. Por el contrario, una relación ácido/metal pequeña favorece reacciones de isomerización y desintegración del n-heptano y reduce drásticamente la alquilación de aromáticos.

Empleando los datos de actividad catalítica obtenidos experimentalmente, se identifican los tipos de reacción que participan en el aumento de octanaje de la mezcla, En base a estas reacciones se generan esquemas de reacción mediante la metodología de agrupamiento [29], los cuales explicaran de manera cualitativa la distribución global de productos. Para cada etapa del esquema de reacción se desarrolla la ecuación de rapidez de reacción empleando expresiones del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson [33] debido a la necesidad de tomar en cuenta el fenómeno de adsorción de los compuestos sobre la superficie del catalizador, ya que mediante estas expresiones se introduce la relación entre el número de sitios ácidos y metálicos del catalizador en los balances de un modelo de reactor integral isotérmico para cada componente global del esquema. De esta manera el modelo presenta sensibilidad con respecto al balance ácido/metal del catalizador.

Los parámetros aparentes de rapidez de reacción se obtienen mediante el ajuste del modelo contra datos experimentales empleando conjuntamente los métodos de Rosebrock y Marquardt. Una disminución significativa en el número de parámetros se obtiene al calcular las constantes de equilibrio y adsorción de manera independiente [27]. Los factores preexponenciales de las constantes cinéticas aparentes fueron estimados considerando la teoría del estado de transición [34].

La respuesta del modelo ajustado con respecto a la relación ácido/metal se analiza en un amplio rango de valores de esta relación. Este análisis paramétrico nos muestra que a valores pequeños del balance ácido/metal, la rapidez de las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación es considerablemente alta, favoreciendo principalmente a la ruta de

isomerización y en menor medida la de hidrodeseintegración mientras que la ruta de alquilación es prácticamente anulada. Al incrementar el valor de la relación ácido/metal, se favorecen las reacciones de hidrodeseintegración y alquilación sobre sitios ácidos debido a que las reacciones de hidrogenación son disminuidas.

La diferencia entre la capacidad hidrogenante de la especie metálica empleada, es incluida mediante un nuevo parámetro, el cual se presenta como una contribución a la energía de activación aparente de cada etapa de reacción global. Este parámetro permite al modelo discernir entre catalizadores con diferentes tipos de metal ya que es característico de cada uno de ellos.

El modelo de reacción por grupos es capaz de reproducir la distribución global de productos y simular el comportamiento del proceso de hidroconversión catalítica selectiva a diferentes temperaturas y relaciones ácido / metal a tiempos de residencia moderados. Por lo tanto, es una herramienta eficiente para determinar la formulación en sistemas catalíticos Metal / Al₂O₃ + HZSM-5 mediante la cual se obtenga la máxima ganancia de octano de las corrientes tratadas.

REFERENCIAS.

- [1] J. W. Gosselink, Sulfide Catalysis In Refineries, CatTech, 2, 3, 127-144, (1998).
- [2] Ch. N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw Hill, New York, (1991).
- [3] W. H. J. Stork, Molecules, Catalysts And Reactors In Hydroprocessing Of Oil Fractions, Elsevier Science Publishers B. V. (1997).
- [4] M. J. Girgis, Y. Peter Tsao, Impact of Catalyst Metal-Acid Balance in n-Hexadecane Hydroisomerization and Hydrocracking, Industrial and Engineering. Chemical Research, 35, 386-396, (1996).
- [5] A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, Hydroisomerization and cracking of n-octane and C8 isomers on Ni-containing zeolites, Applied catalysis, 176, 119-128, (1999).
- [6] V. Keller, F. Barath, G. Maire, Catalytic Activity of Reduced MoO₃/Al₂O₃ for Hexanes Reforming, Journal of Catalysis, 189, 269-280, (2000).
- [7] M. Höchtl, A. Jentys, H. Vinek, Isomerization of 1-pentene over SAPO, CoAPO (AEL, AFI) molecular sieves and HZSM-5, Applied Catalysis A: General, 207, 397-405, (2001).
- [8] K. Fujimoto, K. Maeda, K. Aimoto, Hydroisomerization of n-pentane over hybrid catalysts containing a supported hydrogenation catalyst, Applied Catalysis A. General, 91, 81-86, (1992).

- [9] M. Höchtl, A. Jentys and H. Vinek, Hydroisomerization of Heptane Isomers over Pd/SAPO Molecular Sieves: Influence of the Acid and Metal Site Concentration and the Transport Properties on the Activity and Selectivity, *Journal of Catalysis*, Vol. 190, Issue 2, 10 March, 419-432, (2000).
- [10] P. Raybaud, A. Patriceon and H. Toulhoat, The Origin of the C7-Hydroconversion Selectivities on Y, β , ZSM-22, ZSM-23, and EU-1 Zeolites, *Journal of Catalysis*, 197, 1, 98-112, (2001).
- [11] Z.B.Wang, A.Kamo, T. Yoneda, T. Komatsu, T. Yashima, , Isomerization of n-Heptane over Pt-loaded Zeolite β Catalysis. *Applied Catalysis A. General*, 159, 119-132, (1997).
- [12] A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, Hydroconversion of n-heptane over Co/Ni containing HZSM5. *Applied Catalysis*, 152, 1, 93-105, (1997).
- [13] G. Kinger, D. Majda, H. Vinek, n-heptane hydroisomerization over Pt-containing mixtures of zeolites with inert materials, *Applied Catalysis*, 225, 301-312, (2002).
- [14] T. F. Degnan, C. R. Kennedy, Impact of catalyst acid/metal Balance in hydroisomerization of normal paraffins, *AIChE Journal* , 39, 4, 607, (1993).
- [15] J. Muñoz , G. Martens, G. Froment, G. Marín, P. Jacobs, J. Martens, Hydrocracking and isomerization of n-paraffin mixtures and a hydrotreated gasoil on Pt/ZSM-22: confirmation of pore mouth and key-lock catalysis in liquid phase, *Applied Catalysis A. General*, 192, 9-22, (2000).
- [16] J. Muñoz , J. Thybaut, G. Marin, P. Jacobs, J. Martens, G. Baron, Reaction pathways of 1-cyclohexyloctane in admixture with dodecane on Pt/H-ZSM-22 zeolite in three-phase hydroconversion, *Journal of Catalysis*, 198, 29-40, (2001).
- [17] G. McVicker, M. Daage, M. Touvelle, C. Hudson, D. Klein, W. Baird, Selective Ring Opening of Naphthenic Molecules, *Journal of Catalysis*, 210, 137-148, (2002).
- [18] G.F. Froment, Kinetic modeling of acid-catalyzed oil refining proceses, *Catalysis Today*, 52, 153-163, (1999).
- [19] M. Baltanas., K. Van Raemdonck, G. Froment, S. Mohedas, Fundamental Kinetic Modeling of Hydroisomerization and Hydrocracking on Noble-Metal-Loaded Faujasites. 1. Rate Parameters for Hydroisomerization, *Industrial and Engineering. Chemical Research* , 28, 899-910, (1989).
- [20] J. Ancheyta Juarez, F. López Isunza, E. Aguilar Rodríguez, 5-Lump kinetic model for gas oil catalytic cracking, *Applied Catalysis A. General*, 1, 177, 227-235, (1999).
- [21] E. Vynkier, G. F. Froment, en G. Astarita and S. Sandler, “Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures”, Elsevier, Amsterdam, pp. 131-161, (1991).
- [22] S. S. Shih, K. M. Keville, & D. N. Lissy, Gasoline upgrading process. US patent. 5326462. July 5, (1994).
- [23] J. Quartararo, S. Mignard, S. Kasztelan, Hydrodesulfurization and hydrogenation activities of alumina-supported transition Metal Sulphides, *Journal of Catalysis*, 192, 307-315, (2000).
- [24] A. Corma, State of the art and future challenges of zeolites as catalysts, *Journal of Catalysis*, 216, 298-312, (2003).
- [25] P.B. Weisz, Polyfunctional Heterogeneous Catalysis, *Advances in Catalysis*, 13, 137, (1962).

- [26] M. Coonradt, W. Garwood, Mechanism of Hydrocracking, Industrial and Engineering. Chemical Product Research Development, 3, 38, (1964).
- [27] J. F. Denayer, G. V. Baron, G. Vanbutsele, P. A. Jacobs, J. A. Martens, Modeling of adsorption and bifunctional conversion of n-alkanes on Pt/H-ZSM-22 zeolite catalyst, Chemical Engineering Science, 54, 3553-3561, (1999).
- [28] J. Datka, S. Marschmeyer, T. Neubauer, J. Meusinger, H. Papp, Physicochemical and Catalytic Properties of HZSM-5 Zeolites Dealuminated by the Treatment with Steam, Journal of Physical Chemistry, 100(34), 14451–14456, (1996).
- [29] D. H. Olson, G. T. Kokotalio, S. L. Lawton, W. M. Meier, Crystal structure and structure related properties of HZSM-5. Journal of Physical Chemistry, 85, 2238-2243, (1981).
- [30] H. Gonzalez, Análisis de la hidroconversión selectiva de mezclas modelo de gasolina cobre catalizadores Metal/HZSM5-Alumina, Tesis de doctorado, Facultad de Química, UNAM, (2003).
- [31] Z. Shuxian, W. K. Hall, G. Ertl, H. Knözinger, X-ray photoemission study of oxygen and nitric oxide adsorption on MoS₂, Journal of Catalysis, 100, 1, 167-175, (1986).
- [32] F. Moreau, N. Gnep, S. Lacombe, E. Merlen, M. Guisnet, Ethylbenzene isomerization on bifunctional platinum alumina-mordenite catalysts. Industrial and Engineering Chemistry Research, 41, 1469–1476, (2002).
- [33] G. Froment, K. B. Bischoff, Chemical Reactor Analysis and Design, second Ed. Wiley, New York, 61–82, (1990).
- [34] R. L. Massel, Chemical Kinetics and Catalysis, John Wiley & Sons, New York, (2001).

CAPITULO I

MODELADO DE PROCESOS DE HIDROCONVERSIÓN ANTECEDENTES

1.1 Introducción.

En la actualidad es difícil imaginar un mundo sin productos derivados del petróleo, comenzando por combustibles (gas LPG, gasolina, keroseno, diesel, etc.), diversos productos para la industria química, lubricantes y asfaltos. El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos y componentes orgánicos ligados a heteroátomos como: azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados como el Níquel y el Vanadio. También puede contener compuestos inorgánicos y agua. La mayoría de estos componentes son parafinas, compuestos aromáticos y nafténicos. En la refinación, el crudo se fracciona por destilación y sus cortes son modificados posteriormente por diferentes procesos. Las fracciones son clasificadas de acuerdo a su punto de ebullición (Figura 1.1.1). La cantidad y tipo de productos obtenidos en las refinerías dependen de los objetivos particulares y la demanda de cada uno de ellos en el mercado.

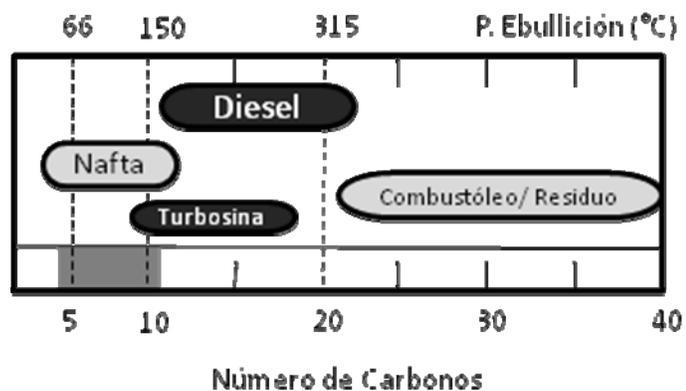


Figura 1.1.1- Rango de puntos de ebullición y números de carbonos y los principales productos de la industria de refinación [1].

En la actualidad, el desarrollo en la industria automotriz aunado al incremento en la contaminación del medio ambiente ha elevado de forma extraordinaria la demanda de combustibles de alta calidad y con un mínimo de contaminantes. La necesidad de reducir las emisiones contaminantes producidas por compuestos presentes en los combustibles como el azufre, metales pesados, aromáticos y VOC's ha motivado la implementación de normatividades rigurosas para las especificaciones de los combustibles fósiles [2, 3]. Por lo tanto, la industria de refinación de petróleo requiere modificar los procesos existentes en las refinerías y/o desarrollar nuevos procesos que permitan aprovechar a las fracciones de crudo de escaso valor agregado empleándolos para obtener productos de mayor importancia industrial como combustibles manteniendo una concentración mínima de compuestos fotoreactivos y tóxicos presentes en estos cortes [1, 4, 5]. Por lo tanto, el desarrollo de procesos catalíticos capaces de cumplir con estos requerimientos, se ha convertido en la principal línea de investigación de la industria petrolera [6]. Para esto, se han buscado optimizar los procesos existentes y se ha experimentado con distintos materiales para la producción de catalizadores de nueva generación más eficientes [7, 8].

El modelamiento del hidropocesamiento se ha convertido en una herramienta fundamental para el diseño, simulación y optimización de procesos catalíticos ya que permite el análisis del proceso eliminando los altos costos de experimentación en plantas piloto.

1.2. Modelamiento de procesos catalíticos.

El uso de modelos matemáticos para el diseño y simulación de procesos catalíticos en la industria de refinación de petróleo ha crecido a pasos gigantescos, debido al abatimiento los costos de experimentación, la disminución de los tiempos de análisis de procesos ante cambios en condiciones de operación, tipo de carga y/o modificación del reactor catalítico.

La simulación general del comportamiento de un proceso mediante un modelo se conforma por un modelo matemático que representa al reactor y un modelo de reacción. El modelo de reactor toma en cuenta el tipo de reactor utilizado por medio del balance de masa y energía. Por otro lado, el modelo de reacción describe la cinética de las reacciones

químicas presentes en el proceso seleccionado. Una vez formulado el modelo cinético, se desarrollan expresiones que representan cada una de las etapas de reacción del proceso [9-13]. De manera similar se han estudiado la gran parte de los procesos de hidrotratamiento [14-19] empleando a los modelos como una herramienta de control del proceso [20] y diseño del catalizador [21].

Uno de los principales puntos de interés son los procesos de refinación que aprovechan las fracciones de petróleo poco usadas proporcionando combustibles de mayor valor agregado, como son los procesos de hidrodésintegración [1, 22] y desintegración catalítica [23-24], los cuales generan combustibles ligeros a partir de cortes pesados de crudo. Y los procesos de hidroconversión y reformado catalítico que modifican estructuralmente a las corrientes tratadas buscando incrementar la calidad de los combustibles [25-28]. Estos procesos involucran mezclas y sistemas de reacción altamente complejos, Por lo que, para su análisis es necesario emplear metodologías que permitan su estudio cinético y posteriormente modelar su comportamiento.

1.2.1. Metodologías de modelamiento.

El análisis de sistemas complejos de reacción presentes en los procesos catalíticos en la industria petroquímica requiere de un balance entre exactitud y tiempo consumido, Generalmente, Un modelo cinético explícito que tome en cuenta cada una de las reacciones individuales tendrá una mayor capacidad para simular el proceso con exactitud en un amplio rango de condiciones de operación, además, los parámetros cinéticos presentaran independencia a la carga de alimentación. Sin embargo, el tiempo requerido para la simulación es importante. Por su parte modelos menos explícitos, requieren poco tiempo de calculo logrando una buena representación del proceso.

1.2.1.1 Modelos cinéticos fundamentales.

Los modelos cinéticos fundamentales fueron inicialmente desarrollados para los procesos de desintegración térmica [29], desintegración catalítica [30-32] e hidrodésintegración [33-35].

El desarrollo de este tipo de modelamiento está basado en la consideración de cada paso elemental que ocurre en la reacción, por lo que esta metodología es conocida como del evento simple (single-event) [33, 36]. El sistema de reacciones posibles se incrementa con el número de carbonos de los compuestos tratados. Por lo tanto, para cortes intermedios y pesados de crudo es necesaria la generación de un algoritmo de cómputo para la generación de la compleja red de reacciones. El algoritmo manipula a los compuestos representándolos como un arreglo matricial, por lo que las reacciones estudiadas serán representadas mediante operaciones matriciales específicas a la matriz inicial correspondiente a los reactivos, para obtener la matriz representativa del producto [30, 36, 37]. En la Figura 1.2.1 se observa el mecanismo para una reacción de transferencia de metilo. La matriz correspondiente al reactivo muestra un enlace entre el carbono 3 y el grupo metilo, con un 1 en el espacio correspondiente. Dicho enlace se divide sustrayendo el 1 y añadiéndolo en el enlace del carbono 2 y el metilo, obteniendo la matriz del producto [36].

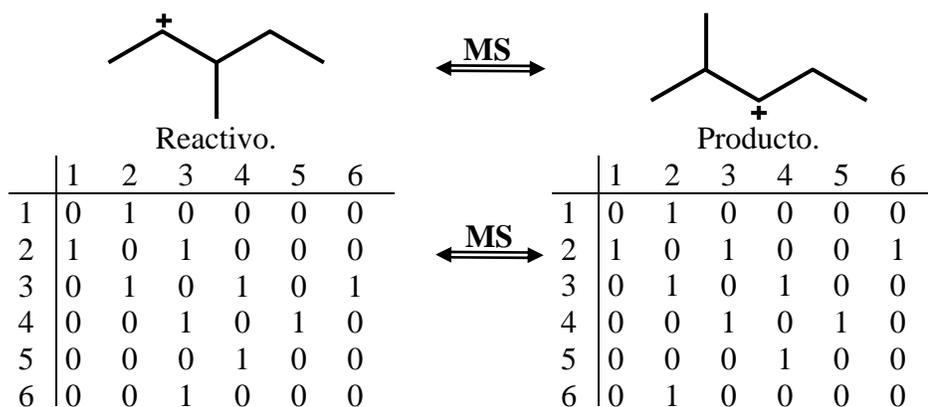


Figura 1.2.1. Representación de una reacción de transferencia de metilo por arreglos matriciales.

Al generar las ecuaciones cinéticas para cada una de las etapas elementales del sistema de reacción se obtiene un número extremadamente alto de parámetros a determinar. Sin embargo, las propiedades y parámetros de las reacciones llevadas a cabo por compuestos estructuralmente similares son las mismas, lo cual permite considerar estos compuestos

llevan a cabo las mismas reacciones [30,36], de esta manera en el método del evento simple se considera que cada “familia” de reacciones tiene el mismo parámetro cinético. El coeficiente cinético elemental dependerá solamente del tipo de radical o ión carbenio que participa en la reacción elemental como reactivo o producto.

A pesar de los modelos elementales pueden ser aplicados sin mayor problema a reacciones con compuestos modelo, Su uso se complica cuando se consideran mezclas complejas de hidrocarburos como en el caso de cortes de crudo, ya que el tiempo de generación y cálculo es muy alto. Además, Las técnicas de análisis actuales no permiten la identificación detallada de todos los compuestos presentes en las corriente, por lo que los modelos generados mediante el método del evento simple requirieron del desarrollo de técnicas de agrupamiento de los compuestos calculados por el modelo fundamental original (relumping) [37], este agrupamiento se realiza de acuerdo al número de carbonos y ramificaciones de los compuestos considerando que los compuestos pertenecientes a un mismo grupo se encuentran en equilibrio termodinámico [36-40]. El empleo de estos modelos en los últimos años se ha incrementado para el estudio de hidroconversión [41, 42] e hidrodeseintegración [43, 45] de moléculas modelo. Sin embargo, su uso en el estudio de mezclas de hidrocarburos es limitado [46].

1.2.1.2 Modelos cinéticos aglomerados (Lumping).

Los sistemas de reacción complejos se pueden simplificar mediante la aglomeración de compuestos y reacciones con características similares. De esta manera, es factible el modelado y simulación de procesos catalíticos mediante esquemas de reacción con un grado de complejidad menor al de los modelos fundamentales. Esta metodología de modelado por aglomeración (lumping) ha sido extensamente usada en el estudio de procesos catalíticos en la industria petroquímica, Scherzer [1] muestra un modelo para la hidrodeseintegración de corrientes de hidrocarburos pesadas el cual considera solamente 2 aglomerados (lumps) basándose en punto de ebullición final de los compuestos. El grupo de reactivos involucra a los compuestos cuyo punto de ebullición es mayor al punto de ebullición deseado (final), Con esta simplificación propuso una reacción de primer orden y determino la energía de activación aparente (47.7 Kcal/mol). Posteriormente se añade un

“lump” extra correspondiente al coque formado en un proceso de desintegración catalítica [47]. El principal inconveniente del modelamiento mediante el agrupamiento de compuestos, es la fuerte dependencia de los parámetros cinéticos determinados con la alimentación del proceso. Por lo tanto, se han propuesto nuevos modelos con un mayor número de “lumps”, buscando una descripción más detallada de la composición de la alimentación. De esta forma, han surgido modelos cinéticos eficientes para procesos como la desintegración térmica [48] y catalítica [24, 49, 50], así como para la hidrodésintegración [22, 51].

El aumento en el número de aglomerados mejora la capacidad del modelo, sin embargo, esta mejora está limitada ya que la complejidad del modelo, debida al número de parámetros a estimar, es incrementado con el número de “lumps” considerados. Por lo tanto, el modelamiento por aglomerados permite un estudio cinético detallado de las reacciones manteniendo un número razonable de parámetros cinéticos a determinar.

Un aglomerado es conformado por compuestos que presentan similitudes en cuanto a estructura y/o reactividad. Una vez identificados estos compuestos, todos ellos son considerados como un pseudocomponente con las mismas propiedades físicas y químicas [52]. Para la formación de aglomerados en un estudio cinético Alley and Liguras [53] propuso un método el cual consiste en seleccionar y determinar los aglomerados a partir de un análisis molecular, mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas. Con los datos del análisis, los compuestos con propiedades y estructuras similares son agrupados, determinando la concentración de cada pseudocomponente. Las ecuaciones de rapidez de reacción toman en cuenta solo al pseudocomponente, por lo tanto, es necesario estimar solo un número limitado de parámetros cinéticos mediante datos experimentales empleando compuestos modelo [53-55]. Por su parte, Quann et al. [56, 57] proponen el aglomerado orientado estructuralmente (Structured-Oriented Lumping) con la finalidad de simplificar el estudio de fracciones de crudo. El método SOL representa a los hidrocarburos mediante un vector estructural, el cual considera diferencias estructurales. Es decir, todos los isómeros estructurales serán representados por el mismo vector y por lo tanto tomados en cuenta como un pseudocomponente. Esta metodología permite establecer el número de aglomerados antes de obtener datos experimentales del proceso.

El calculo de propiedades para cada pseudocomponente, depende de la varianza de las propiedades de cada uno de los compuestos pertenecientes al aglomerado. Sin embargo, en el caso de sistemas de reacción extremadamente complejos, una forma de reducir el número de parámetros cinéticos del modelo, es la consideración de aglomerados “extensos”, que involucran compuestos de tamaño, estructura y propiedades diferentes. La determinación de las propiedades del pseudocomponente se realiza mediante métodos de aglomeración continua [58, 59]. Este método considera a las fracciones de crudo como mezclas con un número infinito de componentes cuyas propiedades son funciones continuas de variables como el punto de ebullición.

Actualmente, el modelamiento por aglomeración es la principal herramienta para el estudio de procesos en la industria petroquímica [60, 61], en especial cuando el estudio requiere de mezclas de hidrocarburos [62, 63, 64].

En este trabajo se empleara la metodología de aglomeración para estudiar el comportamiento del proceso de hidroconversión catalítica selectiva (HCS), el cual incrementa la calidad de fracciones de petróleo correspondientes a la gasolina.

1.3. Proceso de hidroconversión catalítica selectiva.

Uno de los procesos de gran importancia en los últimos años es el proceso de hidroconversión de hidrocarburos, que al igual los procesos de hidrodeseintegración y reformación de naftas, involucra reacciones de arreglo estructural como isomerización y desintegración, cuya finalidad es incrementar el valor agregado de las fracciones de hidrocarburos [28, 65]. Un ejemplo de la aplicación industrial de los procesos de hidroconversión es la problemática del corte de hidrocarburos correspondiente a la gasolina catalítica.

1.3.1 Problemática de la gasolina catalítica.

Las fracciones correspondientes a la gasolina presentan un intervalo de ebullición desde 28 hasta 200°C y esta conformadas principalmente por parafinas, cicloparafinas, olefinas y aromáticos, conteniendo hidrocarburos desde 5 hasta 11 átomos de carbono.

Estas fracciones se someten a procesos como reformación catalítica, alquilación, isomerización y desintegración entre otros, obteniendo gasolina limpia de alto octanaje. Finalmente, los productos de estos se mezclan en el llamado Pool de gasolina, donde se agregan diferentes aditivos para obtener la gasolina comercial.

La nafta producida por las plantas de desintegración catalítica (FCC), es la corriente que más aporta al pool de gasolina. Sin embargo, esta fracción presenta un alto contenido de compuestos azufrados. La Figura 1.3.1 muestra que la aportación del proceso de desintegración catalítica a la gasolina es significativa (36% aproximadamente). Sin embargo presenta un contenido de azufre cercano a las 2160 ppm, con lo que aporta aproximadamente el 98% del contenido total de azufre de la gasolina comercial [66], por lo que su uso debe ser restringido.

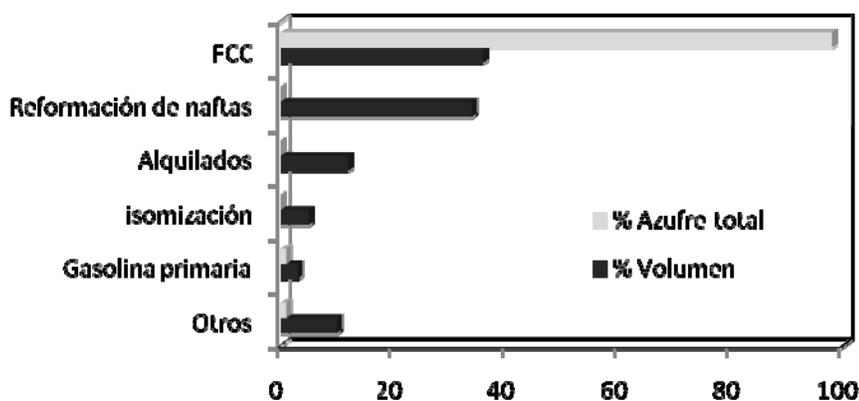


Figura 1.3.1. Proporción de las fracciones mezcladas en el pool de gasolina y su contenido característico de azufre [66].

Por lo tanto, el problema consiste en disminuir el contenido de azufre en esta fracción, para lograrlo se requiere aplicar una etapa de remoción de compuestos azufrados. Sin embargo, durante la remoción de azufre a altas presiones parciales de hidrógeno se presenta la saturación de compuestos olefínicos lo que disminuye el índice de octano (RON) y por lo tanto la calidad del carburante. Para contrarrestar el efecto no deseado del proceso de remoción de compuestos azufrados, se han planteado diversas estrategias para evitar la

pérdida de RON de la nafta. Dentro de estas estrategias se encuentra la modificación del proceso y del catalizador de hidrotratamiento para remover el azufre evitando la saturación de olefinas y la pérdida de octano [67].

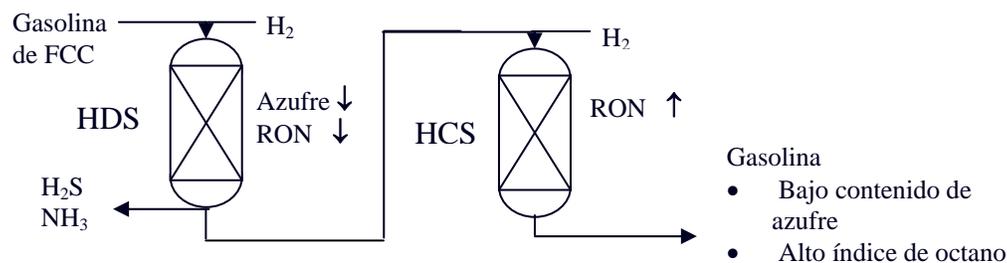


Figura 1.3.2: Esquema simplificado del proceso dual de hidrotratamiento-hidroconversión de gasolina catalítica.

Otra opción es aplicar procesos combinados en etapas secuenciales (Figura 1.3.2), primeramente se aplicara una etapa de hidrodesulfuración convencional (HDS), el cual opera a temperaturas y presiones elevadas (315–400°C y 48–138 Bar respectivamente), utilizando catalizadores sulfurados como NiMo/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃ [68]. En una segunda etapa se aplica un proceso de hidroconversión cuyo objetivo será recuperar el RON de la fracción hidrotratada.

En la literatura existen procesos con objetivos similares, sin embargo la información respecto a la etapa de hidroconversión está limitada [28, 64, 69]. Por lo tanto es el proceso de hidroconversión catalítica selectiva el que requiere de un estudio completo que permita entender su comportamiento y consecuentemente obtener mayores beneficios.

1.3.2 Catalizadores de hidroconversión catalítica selectiva.

Para determinar el tipo de reacciones que se desea que el catalizador de hidroconversión promueva, es necesario especificar la composición de la carga. Mediante el análisis PIONA de la nafta catalítica hidrotratada provenientes de la refinería de PEMEX Salamanca (Guanajuato) y de acuerdo a concentraciones reportadas [66], se identificaron

los componentes principales en estas fracciones, como son los compuestos parafínicos lineales (10-40% wt), compuestos parafínicos ramificados, (20-40% wt), compuestos olefínicos (10-20% wt), compuestos nafténicos (10-20% wt) y compuestos aromáticos (15-30% wt). En menor cantidad se encuentran compuestos pesados y heteroátomos de azufre y nitrógeno (0.5-5% wt).

Una alternativa para incrementar el RON de esta carga es necesario someter a la nafta hidrotratada a reacciones de isomerización y desintegración tanto de compuestos parafínicos como de nafténicos, así como la alquilación de los hidrocarburos aromáticos, para obtener compuestos de mayor octanaje como se muestra en la Figura 1.3.3 [70, 71].

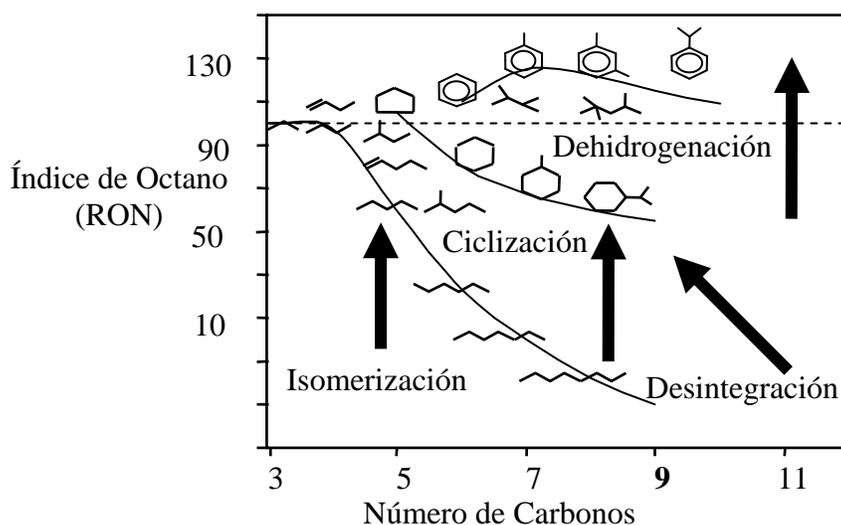


Figura 1.3.3. Reacciones para incrementar el índice de octano.

Para llevar a cabo las reacciones mencionadas e incrementar el índice de octano de la nafta hidrotratada, se requiere un catalizador que presente funciones tanto ácida como metálica [26, 72], además, deberá ser selectivo hacia moléculas de bajo número de octano, como las parafinas lineales o aromáticos y naftenos poco alquilados, para evitar una disminución en el índice de octano de la carga. Las zeolitas de poros medianos, como la

HZSM5, cumplen con estos requerimientos [73], debido a sus propiedades de selectividad de forma y aportando la función ácida necesaria [74].

Por su parte, como componente metálico puede emplearse metales nobles (Pt, Pd) que presentan gran capacidad hidrogenante [75], o metales de transición (Mo, W) los cuales se emplean en ambientes contaminados con azufre [1]. Debido a que las partículas de las zeolitas son muy pequeñas, no es práctico emplear formulaciones exclusivas metal/zeolita en los reactores industrial. Es necesario un soporte que proporcione resistencia mecánica al catalizador. Este soporte es conocido como “matriz” siendo usadas para este fin ya sea a la alúmina y/o a la sílica-alúmina [23].

Por lo tanto, el proceso de hidroconversión catalítica selectiva requiere de catalizadores bifuncionales que proporcione una función de hidrogenación/ deshidrogenación mediante un componente metálico y un componente ácido que lleve a cabo los arreglos estructurales y la desintegración de los hidrocarburos de acuerdo con el mecanismo bifuncional.

1.3.2.1. Mecanismo bifuncional del catalizador de hidroconversión

La teoría de catálisis polifuncional de Weisz [72] analiza el modo de operación de los catalizadores bifuncionales y analiza los requerimientos de cooperación entre sus funciones ácida y metálica para lograr el funcionamiento del mismo.

El mecanismo de operación del un catalizador bifuncional propone un sitio catalítico metálico en donde la molécula de hidrocarburo es hidrogenada y deshidrogenada rápidamente , mientras que las reacciones de isomerización y desintegración se llevan a cabo sobre los sitios ácidos mediante la química del ión carbenio [72,76] como se muestra en la Figura 1.3.4.

La selectividad del proceso puede verse modificada con la presencia de una zeolita como la HZSM5, debido al impedimento estérico al transporte de la moléculas en los poros de tamaño mediano de la zeolita [73,74,76], ya que actúa como una malla molecular permitiendo el acceso exclusivamente a moléculas poco voluminosas con número de octano bajo.

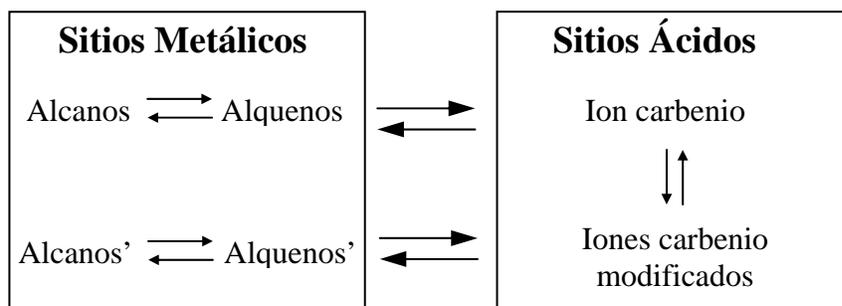


Figura 1.3.4. Esquema del Mecanismo Bifuncional de hidroconversión de hidrocarburos.

1.3.2.2. Componente ácido del catalizador.

Para una adecuada selección del componente ácido del catalizador, se requiere tomar en cuenta los requerimientos de esta función en el proceso. Dentro del grupo de reacciones de arreglo molecular sobre sitios ácidos en el proceso de hidroconversión se encuentran la isomerización, desintegración y la alquilación tanto alifática como aromática. Las reacciones de isomerización de olefinas requieren de una acidez débil, en relación con las reacciones de isomerización de parafinas y nafténicos, las cuales requieren de una acidez mayor. Por su parte, las reacciones de desintegración y alquilación requieren de una fuerza ácida fuerte [70]. Además estas reacciones deben restringirse a compuestos de bajo índice de octano, por lo que es necesario introducir al catalizador propiedades de selectividad de forma. Esta última propiedad se ha implementado utilizando diversas zeolitas cuya selectividad de forma es resultado de su estructura cristalina y el arreglo ordenado de sus poros.

La selectividad de forma se hace presente cuando las dimensiones de los poros de la zeolita son comparables con las dimensiones de las moléculas presentes en la reacción, de manera que existen tres posibilidades de impedimento estérico de una reacción [73,74]. La selectividad de forma hacia reactivos, limita el acceso al interior de los poros a moléculas voluminosas impidiendo que reacciones. La selectividad de forma hacia productos provoca

que los compuestos generados en el interior de los poros se difundan lentamente hacia el exterior, y finalmente la selectividad del estado de transición, esta involucra la restricción a la formación de intermediarios de reacción demasiado voluminosos. Estas restricciones generadas por los procesos de transporte dentro de los poros de la zeolita contribuyen a modificar al esquema de reacción [74]. En la Figura 1.3.5-A se muestra una comparación entre el tamaño de poro de diferentes zeolitas y el de las moléculas de hidrocarburos.

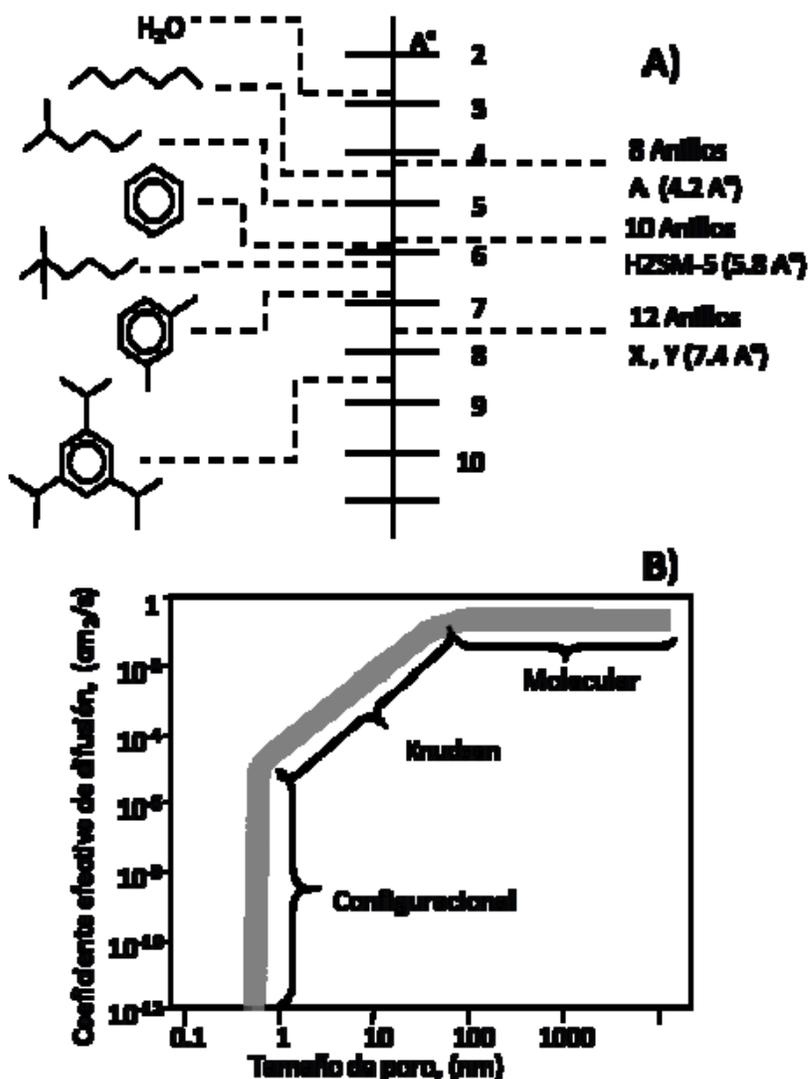


Figura 1.3.5. Comparación entre diámetro de canal máximo en los poros de diferentes zeolitas y el tamaño molecular mínimo de los compuestos característicos de la nafta hidrotratada[77].

Los procesos de transporte en los en los poros de la zeolita se lleva a cabo de diferentes formas. La difusión molecular ordinaria la cual se presenta en poros de tamaño grande donde predominan las interacciones entre moléculas y es descrita por la ley de Fick. En poros más pequeños predominan las interacciones de las moléculas con las paredes por lo que se lleva a cabo una difusión tipo knudsen. Finalmente, en poros con dimensiones similares a las moléculas que se difunden, el transporte se lleva a cabo mediante una difusión configuracional, donde el diámetro de poro es un parámetro primordial para el coeficiente de difusión, como se muestra en la Figura 1.3.5-B [77,78].

De acuerdo a los requerimientos de acidez y selectividad de forma del proceso de hidroconversión catalítica selectiva, se seleccionó a la zeolita HZSM5 como componente ácido del catalizador bifuncional, que proporciona la acidez y selectividad de forma deseada por su tamaño de poro mediano, brindando además estabilidad térmica y resistencia al envenenamiento [69].

La zeolita HZSM5 es un sólido cristalino constituido por aluminio, silicio y oxígeno. La estructura de la zeolita es un arreglo tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 [79]. Estas unidades forman cadenas de tetraedros y constituyen anillos pentagonales, por lo que se le conoce como unidad pentasil. A su vez, estos anillos forman estructuras tridimensionales como se muestra en la Figura 1.3.6 en donde cada línea representa un átomo de oxígeno y las intersecciones representan átomos de aluminio o silicio (Figura 1.3.6-a). La zeolita HZSM5 tiene dos tipos de canales estructurales (poros) formados por 10 anillos (Figura 1.3.6-b). Un tipo de poro tiene forma circular y se encuentra en zig-zag con dimensiones de $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$, el segundo tipo de poro es recto, presenta forma elíptica y tiene dimensiones un poco mayores $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ (Figura 1.3.6-c) [80]. Estos canales al interceptarse como se muestra en la Figura 1.3.6-d forman una cavidad de aproximadamente 9 \AA de diámetro y es en donde se presume la existencia de sitios ácidos y donde tienen lugar las reacciones de arreglo molecular.

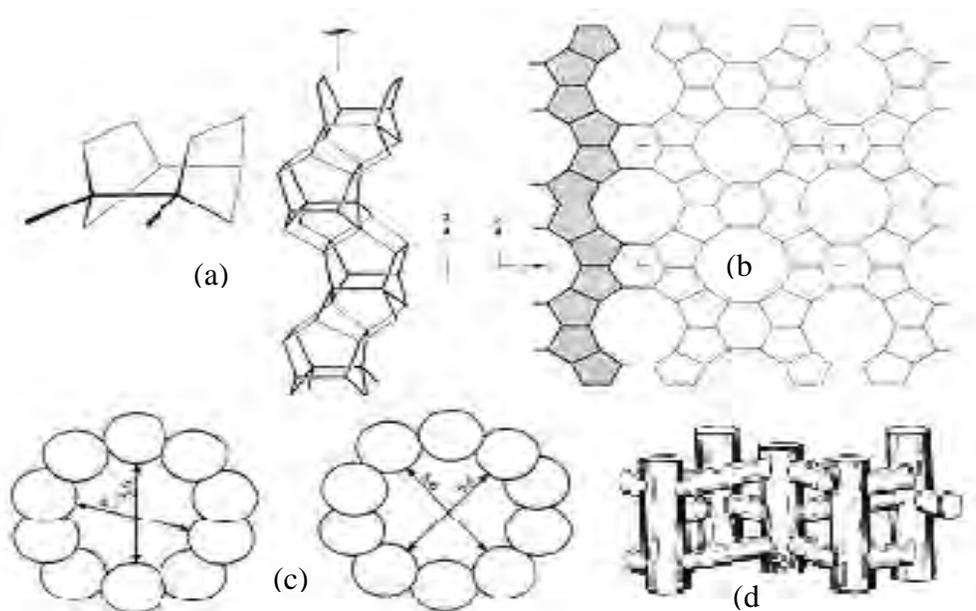


Figura 1.3.6. Estructura de la zeolita HZSM5 [80].

La acidez de la zeolita HZSM5 en su forma protonada, es del tipo Brönsted y es generada por grupos hidroxilo Al-OH-Si, presentes en sus cavidades internas. Las propiedades catalíticas de la zeolita dependen del número, fuerza y distribución de estos sitios ácidos, pues existe una relación directa entre ellos y la actividad catalítica en la desintegración de moléculas de hidrocarburos [79]. Esta acidez está relacionada con el desajuste de cargas catiónicas en la red, producido por la sustitución isomorfa de un átomo tetravalente de silicio por un átomo trivalente de aluminio o algún otro metal (Ga, Fe, In, etc). La red es balanceada por protones H^+ que se encuentran ligados a los átomos de oxígeno puenteados entre un átomo de aluminio y uno de silicio (Figura 1.3.7), lo anterior ha sido demostrado mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo [26,81].

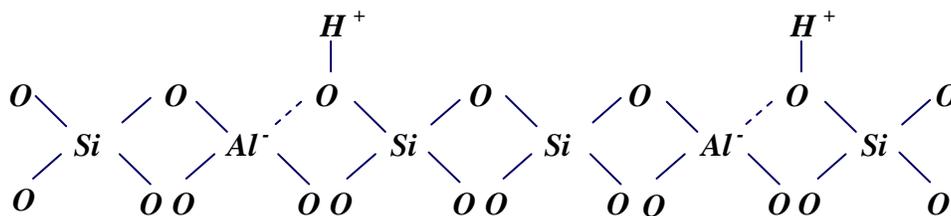


Figura 1.3.7. Estructura superficial de la zeolita HZSM5.

Diversas técnicas analíticas han sido empleadas para el estudio de la actividad ácida de las zeolitas, entre las más frecuentes se encuentra la espectroscopia de infrarrojo. Estos estudios han demostrado la presencia de grupos hidroxilo en diferentes posiciones [81,82].

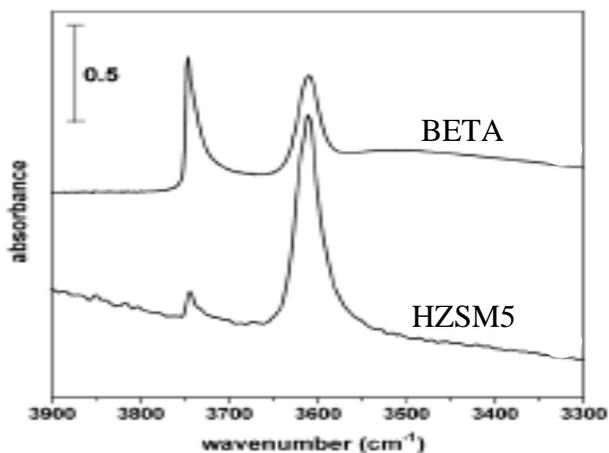


Figura 1.3.8. Espectros de infrarrojo de grupos hidroxilo para zeolitas H-Beta y HZSM5 [81].

En la Figura 1.3.8 se muestran en la región de infrarrojo correspondiente a los grupos hidroxilo (3200-4000 cm^{-1}) los espectros de zeolitas HZSM5 y Beta. Se presentan dos picos principales en 3745 cm^{-1} , correspondiente a la adsorción debida a un modo de vibración de elongación O-H característico de un grupo silanol (Si-OH) y un segundo aproximadamente

en 3610 cm^{-1} , este último se asigna a grupos hidroxilo formando un puente entre átomos de Si y Al, que se encuentran preferentemente en las cavidades internas de las zeolitas y son responsables de su acidez tipo Brønsted, pues se ha determinado una relación directa entre la cantidad de estos sitios en la zeolita HZSM5 y la rapidez de desintegración de hidrocarburos [79], indicando que estos sitios ácidos son responsables de la actividad acida del material. Se reporta también un banda débil en 3670 cm^{-1} , correspondientes a grupos hidroxilo asociados a especies de aluminio localizador fuera de la red cristalina de la zeolita [82].

1.3.2.3. Componente metálico del catalizador.

Los catalizadores de hidroconversión requieren de un componente metálico el cual provea la función hidrogenante y deshidrogenante. Esta función modifica la selectividad del catalizador al producir compuestos hidrogenados y genera reacciones de hidrogenólisis produciendo hidrocarburos de 1 y 2 carbonos los cual se ven incrementados con la temperatura. La función hidrogenante de diversos metales ha sido evaluada para diversos procesos como la hidrodesintegración, hidrotratamiento y reformación [26].

Los factores que determinan la función hidrogenante son: la cantidad de metal incorporado y su grado de dispersión en el catalizador, La localización del metal y su interacción con el soporte, La distancia entre los sitios metálicos y los sitios ácidos del soporte y finalmente el tipo de metal utilizado [1, 75, 83]. Se ha determinado que los metales nobles presentan la mayor capacidad hidrogenante, seguidos por los sulfuros de metales de transición. Sin embargo, los metales nobles como el platino, paladio y níquel son poco resistentes a las cargas contaminadas con azufre, lo cual restringe su uso a nivel industrial, ya que los metales nobles en forma sulfurada presentan una actividad hidrogenante muy débil con respecto a los metales de transición sulfurados. Existen estudios en donde los métodos de preparación de este tipo de catalizadores, les proporciona mayor resistencia contra el envenenamiento por azufre [84-86] aunque su uso no se ha generalizado.

Los metales que son empleados normalmente en presencia de azufre y nitrógeno se encuentran el Tungsteno y el Molibdeno en forma sulfurada [75], siendo este último

extensamente utilizado en procesos de hidrotratamiento a escala industrial [68, 87, 88] y aromatización de parafinas [89]. En menor proporción se han estudiado metales como el Rutenio, Hierro, Iridio y Cromo [75].

1.4. Principales reacciones del proceso de hidroconversión

Las reacciones esperadas sobre catalizadores bifuncionales para el proceso de hidroconversión son la hidrogenación/deshidrogenación en el metal y reacciones de arreglo molecular sobre sitios ácidos, esta últimas pueden ser explicadas mediante la química del ión carbonio/carbenio [23, 90, 91], considerando carbocationes adsorbidos como los intermediarios de reacción para las reacciones sobre sitios ácidos. La interacción entre los carbocationes adsorbidos y la superficie del catalizador se ha estudiado mediante química cuántica [92]. De esta manera se han establecido mecanismos de reacción aceptados para los mecanismos de reacción de hidrocarburos sobre catalizadores ácidos [93].

Los mecanismos aceptados sobre sitios ácidos, consideran que los compuestos olefínicos, al ser adsorbidos, inmediatamente llevan a cabo reacciones de protonación que atacan al doble enlace, dando lugar a iones carbenio [93]. Las parafinas, por su parte, son protonadas directamente al ser adsorbidas sobre sitios ácidos formando iones carbonio, Estos iones llevan cabo reacciones de protólisis, en donde se libera una molécula de hidrógeno generando un ión carbenio adsorbido [93, 94] como se aprecia en la Figura 1.4.1. Los iones carbenio adsorbidos son las especies activas que llevan a cabo las diferentes reacciones sobre los sitios ácidos, como la isomerización, la desintegración y alquilación entre otras.

El mecanismo aceptado para las reacciones de isomerización de parafinas lineales, contempla la formación de un intermediario del tipo ciclopropano protonado. Este intermediario se forma a partir de un ión carbenio secundario, en el cual se cierra un ciclo de tres átomos de carbono, en cuya estructura se encuentra una carga positiva. Para producir una ramificación extra en la molécula (isomerización tipo B) se requiere un desplazamiento de la carga de un extremo a otro del ciclo, seguida de la escisión en la pared adyacente a la carga [93,95]. Los tipos de isomerización se muestran en la Figura 1.4.2.

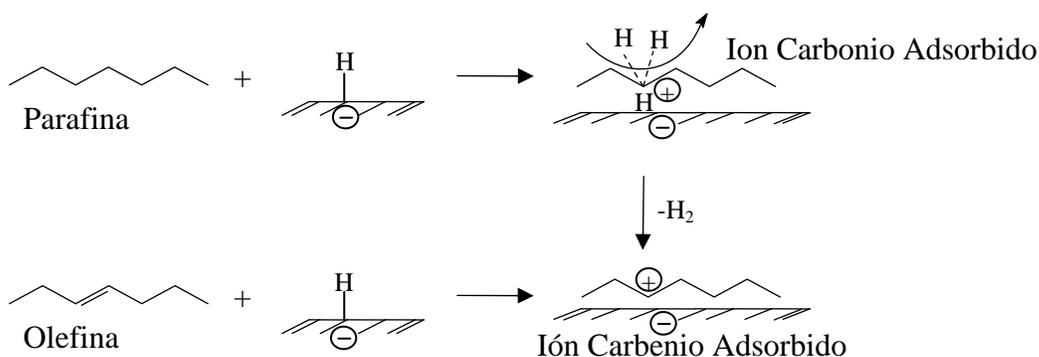


Figura 1.4.1. Formación de iones carbenio a partir de la protonación de olefinas (a) y parafinas (b) sobre sitios ácidos [93, 94].

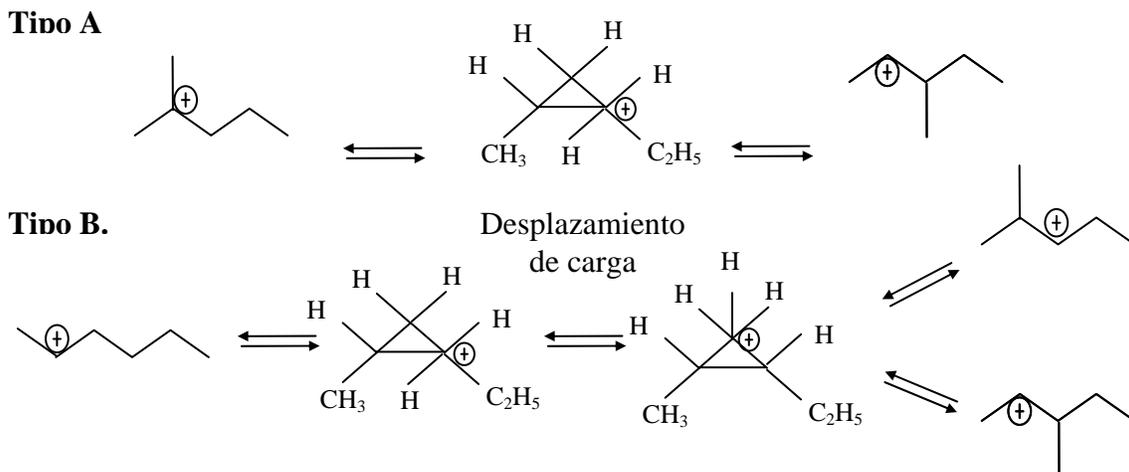


Figura 1.4.2. Reacciones de isomerización mediante la formación de un ciclopropano protonado (CPP).

Otras reacciones comunes sobre sitios ácidos son las reacciones de desintegración. En este caso, para explicar la gama de productos de reacción se consideran diferentes mecanismos propuestos.

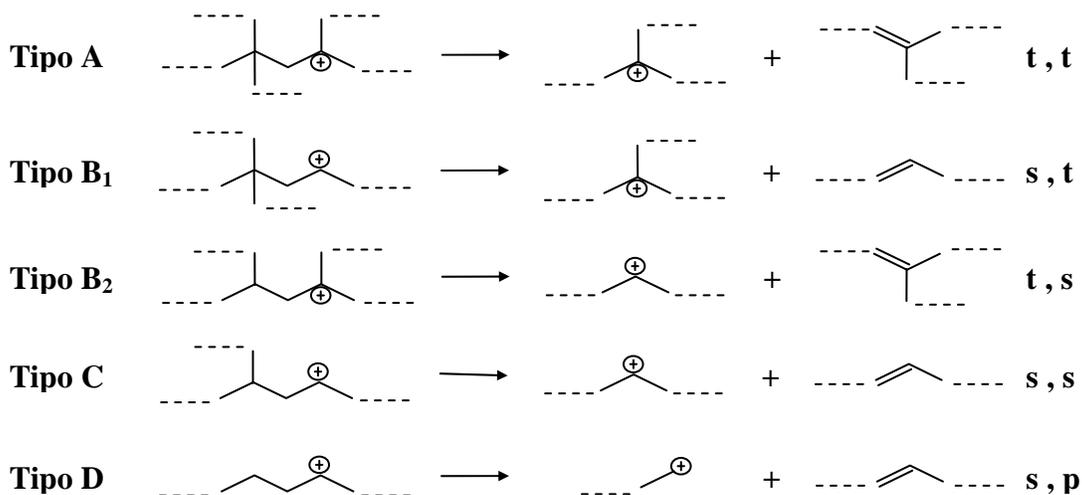


Figura 1.4.3. Tipos de reacciones de escisión β , de iones alquilcarbenio.

El mecanismo aceptado de desintegración [93,96] propone una reacción directa de escisión en la posición beta del ión carbenio adsorbido, Las reacciones de escisión son clasificadas de acuerdo a la estructura del ión carbenio desintegrado y de los productos de la reacción. La selectividad entre los tipos de reacciones de escisión β dependerán de la estabilidad de los iones alquilcarbenio que serán desintegrados. Por ejemplo, La reacción de escisión del tipo C parte de un ión secundario monoramificado, obteniendo un ión carbenio y una olefina lineales, se llevara a cabo con mayor probabilidad que una reacción del tipo D, partiendo de un ion carbenio lineal. Esto es debido a que el ion secundario es más estable que el ion primario generado en la reacción de escisión del tipo D, tal como se muestra en la Figura 1.4.3.

En 1992, Sie [97-99] mostró evidencia de un mecanismo de desintegración alterno considerando la formación de un intermediario ciclopropano protonado de manera similar a la isomerización. Mediante este mecanismo partiendo de un ión carbenio lineal se obtiene un ión carbenio ramificado y una olefina lineal (Figura 1.4.4).

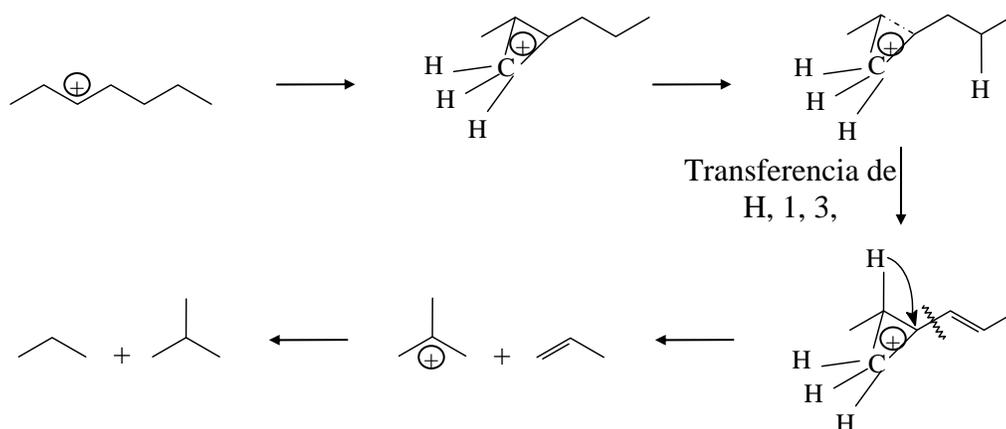


Figura 1.4.4. Mecanismo de desintegración mediante la formación de un ciclopropano protonado.

La formación de olefinas de 5 y 6 átomos de carbono a partir de parafinas C_7 sobre HZSM-5 en el proceso de HCS, requiere de un mecanismo alternativo para su comprensión [100]. La generación de compuestos de 5 y 6 átomos de carbono implica la formación de iones carbenio primarios, cuya producción está restringida termodinámicamente [100-102]. Un mecanismo propuesto para este proceso es mediante una desintegración bimolecular denominada “dimerización –desintegración”. El mecanismo inicia cuando un ión carbenio C_7^+ adsorbido en la superficie del catalizador, lleva a cabo una reacción de dimerización con una olefina C_7 en fase gas formando un ión carbenio C_{14}^+ , este compuesto es inmediatamente desintegrado debido a la selectividad de forma hacia productos de la zeolita, por lo que lleva a cabo reacciones de desintegración mediante el mecanismo de escisión- β generando iones carbenio y olefinas de 3 a 6 átomos de carbono (Figura 1.4.5).

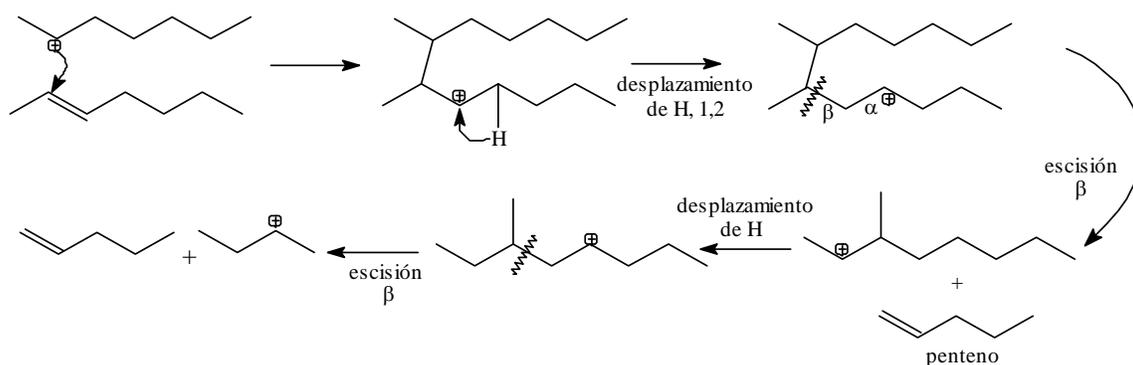


Figura 1.4.5. Mecanismo de dimerización-desintegración del n-heptano.

Otro tipo de reacciones importantes sobre sitios ácidos es la alquilación de compuestos aromáticos. La cual se produce mediante un ión carbenio adsorbido y un compuesto aromático, el ión ataca al anillo aromático alquilándolo generando un ion carbenio aromático cuya carga se encuentra en el anillo [90, 103], generando finalmente compuestos alquilaromáticos. Un ejemplo es la alquilación del benceno con un ión carbenio isopropilo mostrado en la Figura 1.4.6.

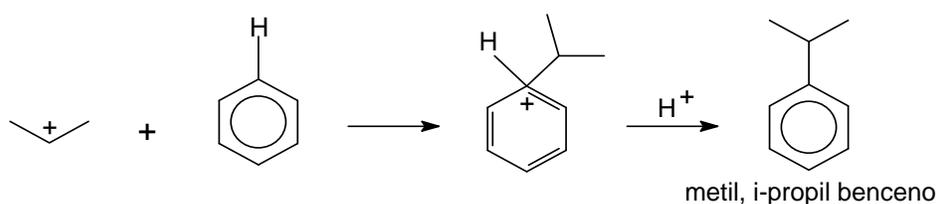


Figura 1.4.6. Alquilación del tolueno con un ión isopropilo.

Las reacciones de hidroconversión han sido extensamente estudiadas para entender su comportamiento cinético y de esta manera optimizar los procesos de los cuales forman parte, por lo que existen numerosos estudios cinéticos empleando moléculas modelo de

hidrocarburo de manera individual. En la literatura se encuentran principalmente trabajos con parafinas correspondientes a diferentes cortes de nafta, como son: el n-butano [104, 105] e isobutano [106, 107], los cuales no están presentes en la nafta proveniente de FCC. El pentano [108, 109], hexano [110-112], octano [113-115] y principalmente el n-heptano [100-102, 116-123]. Estos compuestos han sido estudiados empleando catalizadores con diferentes tipos de zeolitas y compuestos metálicos. Se encuentran también en la literatura estudios con compuestos parafínicos de mayor peso molecular característicos de procesos de hidrodesintegración como el n-decano [124-126], n-dodecane [127] y n-hexadecano [128]. Existen también estudios cinéticos empleando compuestos nafténicos como el metilciclopentano [129] y metilciclohexano [130, 131]. Así como para compuestos aromáticos como el benceno [132], tolueno [133,134], Etil-benceno [135-137], xilenos [138-140] e inclusive moléculas pesadas como el metil-naftaleno [141]. A pesar de que este tipo de estudios permiten el análisis de las reacciones llevadas a cabo para cada compuesto en particular, no permite determinar las modificaciones a los mecanismos de reacción debido a las interacciones entre diferentes moléculas, como la adsorción competitiva o el desplazamiento del equilibrio químico, las cuales se presentan en las mezclas reales. Un estudio cinético empleando cargas reales resulta extremadamente complejo debido a la presencia compuestos parafínicos, olefinicos, nafténicos, mono y poli-aromáticos, además de compuestos sulfurados y nitrogenados. Por lo que los trabajos de este tipo son limitados [142-144]. Una alternativa radica en el uso de mezclas modelo de hidrocarburos que simulen las cargas reales. Los estudios de este tipo se han incrementado recientemente principalmente en parafinas de distinto peso molecular [145-148], así como mezclas de compuestos parafínicos con aromáticos [103, 149], naftenos [150] o ambos [151,152]. Pues el análisis del comportamiento de estas mezclas proporciona información más cercana al proceso real.

1.4.1. Influencia del balance ácido/metal sobre la selectividad del proceso.

El mecanismo bifuncional con el que se llevan a cabo las reacciones de hidroconversión, requiere de la cooperación entre una función hidrogenante, brindada por el metal, y una función ácida [72,76]. Por lo tanto, La interacción y el balance entre ambas

funciones tendrán un impacto tanto en la actividad como en la selectividad de las reacciones. La función hidrogenante no solo deshidrogena los compuestos saturados para generar las olefinas que al adsorberse darán lugar a los iones carbenio, sin que hidrogena los productos olefínicos transformándolos en las especies saturadas observables en el efluente del proceso. De esta manera el tiempo de reacción de los iones carbenio estará determinado por la intensidad de la función metálica [72, 124, 152, 153].

El efecto de la función hidrogenante es evidente al comparar la selectividad de reacciones de desintegración sobre catalizadores ácidos contra la de catalizadores bifuncionales (Figura 1.4.7). La distribución de productos obtenida con catalizadores bifuncionales es similar a la obtenida mediante la desintegración de olefinas sobre sitios ácidos. Mientras que la obtenida en la desintegración de compuestos saturados muestra diferencias significativas, siendo esta una evidencia del mecanismo bifuncional Ácido/metal [76].

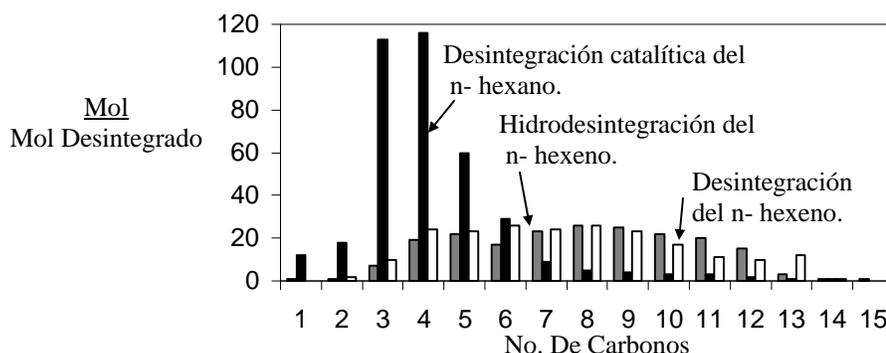


Figura 1.4.7. Distribución de productos de hidrodesintegración de n-hexadecano y desintegración catalítica de n-hexadecano y n-hexadeceno [76].

A diferencia de la desintegración catalítica, la presencia de una función metálica en los catalizadores de hidrodesintegración beneficia a las reacciones de isomerización, ya que con una función hidrogenante / deshidrogenante fuerte, es más probable que el compuesto insaturado sea hidrogenado impidiendo que continúe reaccionando sobre la función ácida. Es decir, que entre más intensa sea la función hidrogenante, se obtiene un mayor

rendimiento de isómeros. A cierto nivel de intensidad de la función hidrogenante es suficientemente alta para establecer un pseudo-equilibrio en las reacciones de hidrogenación /deshidrogenación y el rendimiento de isómeros no se incrementa más alcanzando un máximo. A partir de este punto se presenta el mecanismo denominado “hidrodesintegración ideal” [153,154]. El operar bajo el régimen de hidrogenación ideal, simplifica el estudio cinético de las reacciones ya que las etapas determinantes serán las reacciones de arreglo molecular sobre sitios ácidos [155, 156]. Por este motivo se ha buscado el balance entre las funciones ácida y metálica del catalizador que brinde estas condiciones. Este balance es determinado mediante la relación entre la cantidad de sitios ácidos y de sitios metálicos activos en la superficie de los catalizadores bifuncionales [118, 120, 124].

Analizando el comportamiento termodinámico de las reacciones de hidroconversión, se ha establecido que las reacciones de isomerización son reversibles y ligeramente exotérmicas, mientras que las reacciones de desintegración son endotérmicas, irreversibles y presentan un energía de activación mayor favoreciéndose a temperaturas altas [70]. Por su parte, las reacciones de alquilación e hidrogenación son reversibles y exotérmicas por lo que son favorecidas a temperaturas moderadas. Por lo tanto, El comportamiento de hidrodesintegración ideal no solo es función de las características del catalizador, sino que depende también de las condiciones de operación empleadas [153].

El objetivo de procesos de hidroconversión de cortes ligeros es diferente al de procesos de desintegración, ya que se busca incrementar el número de octano de la mezclas con la mínima pérdida de combustible líquido. Por lo que se requiere determinar la relación de las funciones ácida y metálica del catalizador que brinde el máximo rendimiento de isómeros manteniendo la desintegración en niveles bajos [155,156]. Sin embargo estudios con mezclas complejas muestran que reacciones como la alquilación aromática repercuten en el índice de octano de la mezcla modificando los requerimientos del catalizador [152], por lo que el balance óptimo puede encontrarse fuera de la región “ideal”.

Con base en la discusión presentada es evidente la necesidad de establecer un modelo matemático, empleando una mezcla representativa de los cortes reales, que permita simular el efecto de parámetros importantes como la formulación del catalizador, sobre la actividad

y selectividad de las reacciones del proceso de hidroconversión catalítica selectiva (HCS). Así mismo el modelo permitirá establecer la relación ácido/metal del catalizador bifuncional que brinde una mayor ganancia en el barril de octano de la mezcla tratada.

REFERENCIAS.

- [1] J. Scherzer, A. J. Gruia, *Hydrocracking Science and Technology*, Ed Marcel Dekker, Inc. New York (1996).
- [2] Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-128-ECOL-1998.
- [3] B. H. Cooper, B. B. Donnis, Aromatic saturation of distillates: an overview, *Applied Catalysis A General*, 137, 203-223, (1996).
- [4] C. Marcilly, Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals, *Journal of Catalysis*, 216, 47-62, (2003).
- [5] J. W. Gosselink, Sulfide Catalysis In Refineries, *CatTech*, Vol. 02. Dic. 03, 127-144, (1998).
- [6] J .C. Charpentier; T. F. McKenna, Managing complex systems: some trends for the future of chemical and process engineering, *Chemical Engineering Science*, 59, 1617-1640, (2004).
- [7] G. L. Haller, New catalytic concepts from new materials: understanding catalysis from a fundamental perspective, past, present, and future, *Journal of Catalysis*, 216, 12-22, (2003).
- [8] M. A. Ali, T. Tatsumi, T. Masuda, Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports, *Applied Catalysis A: General*, 233, 77-90, (2002).
- [9] E. Santacesaria, Fundamental chemical kinetics: the first step to reaction modelling and reaction engineering, *Catalysis Today*, 52, 113-123, (1999).
- [10] G. F. Froment, K.B. Bishoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, New York, (1990).
- [11] F. J. Keil, Catalytic reactions and reactors, *Chemical Engineering Science*, 59, 5473-5478, (2004).
- [12] O. Levenspiel, Modeling in chemical engineering, *Chemical Engineering Science*, 57, 4691-4696, (2002).
- [13] J. M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, New York, (1981).
- [14] R. J. Angelici, An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis, *Polyhedron* Vol. 16, No. 18, 3073-3088, (1997).
- [15] F. X. Long, B. S. Gevert, Modeling initial decay of hydrodemetallization catalyst with simultaneous adsorption and reaction mechanism, *Journal of Catalysis*, 222, 1-5, (2004).
- [16] M. H. Chisholm, Modeling the chemistry of hydrotreating; the hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, hydrodeoxygenation and hydrodemetallation of fossil fuels, *Polyhedron*, 16, 18, 3071, (1997).
- [17] Y. W. Li, B. Delmon, Modelling of hydrotreating catalysis based on the remote control: HYD and HDS, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 127, 163-190, (1997).

- [18] J. Guo, M. Al-Dahhan, A sequential approach to modeling catalytic reactions in packed-bed reactors, *Chemical Engineering Science*, 59, 2023–2037, (2004).
- [19] V. K. Bel'nov, N. M. Voskresenskii, S. I. Serdyukov, I. I. Karpov, V. V. Barelko, Mathematical modeling of endothermic reactions in the catalyst unit with structured catalytic beds, *Chemical Engineering Science*, 58, 4895–4901, (2003).
- [20] E. Mendizábal, J. Flores, J. E. Puig, F. López-Serrano, J. Álvarez, On the modeling of microemulsion polymerization, *Eur. Polym. Journal*, 34, 3, 411-420, (1998).
- [21] J. A. Dumesic, B. A. Milligan, L. A. Greppi, V. R. Balse, K. T. Sarnowski, C. E. Beall, T. Kataoka, D. F. Rudd, A Kinetic Modeling Approach to the Design of Catalysts: Formulation of a Catalyst Design Advisory Program, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 26, 1399-1407, (1987).
- [22] B. E. Stangeland, A Kinetic Model for the Prediction of Hydrocracker Yields, *Industrial Engineering Chemistry Process Des. Development*, 13, 1, 71-75, (1974).
- [23] B. W. Wojciechowski, A. Corma, *Catalytic Cracking: Catalysis, Chemistry and Kinetics*, Marcel Dekker, New York, (1986).
- [24] M. M. Sugungun, I. M. Kolesnikov, V. M. Vinogradov, S. I. Kolesnikov, Kinetic modeling of FCC process, *Catalysis Today*, 43, 315-325, (1998).
- [25] A. A. Lappas, D. K. Iatridis, I. A. Vasalos, Production of reformulated gasoline in the FCC unit Effect of feedstock type on gasoline composition, *Catalysis Today*, 50, 73-85, (1999).
- [26] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1992).
- [27] F. Le Normand, K. Kili, J. L. Schmitt, Mechanism of reforming reactions on PD/Al₂O₃ catalyst, *Journal of catalysis*, 139, 234-255, (1993).
- [28] B. Scheffer, M.A. van Koten, K.W. Röbschläger, F.C. de Boks, The shell residue hydroconversion process: development and achievements, *Catalysis Today*, 43, 217-224, (1998).
- [29] L. J. Broadbelt, S. M. Stark, M. T. Klein, Computer Generated Pyrolysis Modelling: on-the-fly Generation of Species, Reactions, and Rates, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33, 790-799, (1994).
- [30] B. A. Watson, M- T. Klein, R. H. Harding, Mechanistic Modelling of n-heptane cracking on H-ZSM-5, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 35, 1506-1516, (1996).
- [31] N. V. Dewachtere, G. F. Froment, I. Vasalos, N. Markatos, N. Skandalis, Advanced modelling of Riser-Type Catalytic Cracking Reactors, *Applied Thermal Engineering*, 17, 837-844, (1997).
- [32] B. A. Watson, M. T. Klein, R. H. Harding, Catalytic cracking of alkylbenzenes: Modeling the reaction pathways and mechanisms, *Applied Catalysis A: General*, 160, 13-39, (1997).
- [33] G. F. Froment, Single Event Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes, *Catalysis Reviews*, 47, 1, 83-124, (2005).
- [34] G. D. Svoboda, E. Vynckier, B. Debrabandere, G. F. Froment, Single-event rate parameters for paraffin hydrocracking on a Pt/US-Y Zeolite, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 34, 3793-3800, (1995).
- [35] G. G. Martens, G: B. Marin, J. A. Martens, P. A. Jacobs, G. V. Baron, A Fundamental Model for Hydrocracking of C8 to C12 Alkanes on Pt/US-Y Zeolites, *Journal of Catalysis*, 195, 253-267, (2000).

- [36] G. F. Froment, Kinetic modeling of acid-catalyzed oil refining processes, *Catalysis Today*, 52, 153-163, (1999).
- [37] C. S. Laxmi Narasimhan, J. W. Thybaut, G. B. Marin, J. F. Denayer, G. V. Baron, J. A. Martens, P. A. Jacobs, Relumped single-event microkinetic model for alkane hydrocracking on shape-selective catalysts: catalysis on ZSM-22 pore mouths, bridge acid sites and micropores, *Chemical Engineering Science*, 59, 4765–4772, (2004).
- [38] G. G. Martens, G. F. Froment, Kinetic Modelling of Paraffins Hydrocracking Based Upon Elementary Steps and the Single Event Concept, *Study Surface Science Catalysis*, 122, 333-340, (1999).
- [39] D. Guillaume, K. Surla, P. Galtier, From single events theory to molecular kinetics application to industrial process modeling, *Chemical Engineering Science*, 58, 4861–4869, (2003).
- [40] J. M. Schweitzer, P. Galtier, D. Schweich, A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor, *Chemical Engineering Science*, 54, 2441-2452, (1999).
- [41] K. Surla, H. Vleeming, D. Guillaume, P. Galtier, A single events kinetic model: n - butane isomerization, *Chemical Engineering Science*, 59, 4773–4779, (2004).
- [42] J. W. Thybaut, G. B. Marin, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, Alkene Protonation Enthalpy Determination from Fundamental Kinetic Modeling of Alkane Hydroconversion on Pt/H-(US)Y-Zeolite, *Journal of Catalysis*, 202, 324–339, (2001).
- [43] G. G. Martens, J. W. Thybaut, G. B. Marin, Single-Event Rate Parameters for the Hydrocracking of Cycloalkanes on Pt/US-Y Zeolites, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 40, 1832-1844, (2001).
- [44] G. G. Martens, G. B. Marin, Kinetics for Hydrocracking Based on Structural Classes: Model Development and Application, *AIChE Journal*, 47, 1607-1622, (2001).
- [45] J. C. Chavarría, J. Ramírez, H. González, M. A. Baltanas, Modelling of n-hexadecane hydroisomerization and hydrocracking reactions on a Mo/H -alumina Bi-functional catalyst, using the single event concept, *Catalysis Today*, 98, 235–242, (2004).
- [46] G. G. Martens, G. B. Marin, J. A. Martens, P.A. Jacobs, G. V. Baron, A Fundamental Model for Hydrocracking of C8 to C12 Alkanes on Pt/US-Y Zeolites, *Journal of Catalysis*, 195, 253-267, (2000).
- [47] V. W. Weekman, D. M. Nace, Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors, *AIChE Journal*, 16, 397-404, (1970).
- [48] E. Ranzi, M. Dente, A. Goldaniga, G. Bozzano, T. Faravelli, Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures, *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, 99–139, (2001).
- [49] , S. M. Jacob, B. Gross, S.R. Voltz, V. W. Weekman, A lumping and reaction scheme for catalytic cracking *AIChE Journal*, 22, 701-713, (1976).
- [50] J. Ancheyta-Juárez, F. López-Isunza, E. Aguilar-Rodríguez, 5-Lump kinetic model for gas oil catalytic cracking, *Applied Catalysis A: General*, 177, 227-235, (1999).
- [51] B. E. Stangeland, J. R. Kittrel, Jet fuel selectivity in hydrocracking, *Industrial Engineering Chemistry Product Research Development*, 11, 16, (1972).
- [52] G. E. Vynkier, G. F. Froment, en: G. Astarita S. I. Sandler, (Eds.), *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*, Elsevier, Amsterdam, 131-161, (1991).

- [53] D. T. Allen, D. K. Liguras, Structural Models of Catalytic Cracking Chemistry: a Case Study of a Group Contribution Approach to Lumped Kinetic Modelling, In A. V. Sapre, F. J. Krambeck, Chemical Reactions in complex Mixtures, Elsevier Science Publ., 101–125, (1991).
- [54] D. K. Liguras, D. T. Allen, Structural Models for Catalytic Cracking: 1. Model compound Reactions, Industrial Engineering Chemistry Research, 28, 665-673, (1989).
- [55] D. K. Liguras, D. T. Allen, Structural Models for Catalytic Cracking: 2. Reactions of Simulated Oil Mixtures, Industrial Engineering Chemistry Research, 28, 674-683, (1989).
- [56] R. J. Quann, S. B. Jaffe, Structure Oriented Lumping: Describing the chemistry of Complex Hydrocarbon Mixtures, Industrial Engineering Chemistry Research, 31, 2483-2497, (1992).
- [57] R. J. Quann, S. B. Jaffe, Building useful Models of Complex Reaction Systems in Petroleum Refining, Chemical Engineering Science, 51, 1615-1635, (1995).
- [58] P. Cicarelli, G. Astarita, A. Gallifuoco, Continuous Kinetic Lumping of Catalytic Cracking Processes, AIChE Journal, 38, 1038-1044, (1992).
- [59] C. S. Laxminarasimhan, R. P. Verna, P. A. Ramachandran, Continuous Lumping Model for Simulation of Hydrocracking, AIChE Journal, 42, 2645-2653, (1996).
- [60] G. Farkas, Kinetic lumping Schemes, Chemical Engineering Science, 54, 3909-3915, (1999).
- [61] J. Ancheyta-Juárez, E. Villafuerte-Macías, L. Díaz-García, E. González-Arredondo, Modeling and Simulation of Four Catalytic Reactors in Series for Naphtha Reforming, Energy & Fuels, 15, 887-893, (2001).
- [62] K. Basak, M. Sau, U. Manna, R. P. Verma, Industrial hydrocracker model based on novel continuum lumping approach for optimization in petroleum refinery, Catalysis Today, 98, 253–264, (2004).
- [63] P. Hagelberg, I. Eilos, J. Hiltunen, K. Lipiäinen, V. M. Niemi, J. Aittamaa, A. O. I. Krause, Kinetics of catalytic cracking with short contact times, Applied Catalysis A: General, 223, 73–84, (2002).
- [64] S. Melis, L. Erby, L. Sassu, R. Baratti, A model for the hydrogenation of aromatic compounds during gasoil hydroprocessing, Chemical Engineering Science, 59, 5671–5677, (2004).
- [65] N. P. Martínez, R. Monque, B. Solari, J. A. Salazar, ISAL: Intevap-UOP New Technology to produce Low Sulfur High Octane Reformulated Gasoline, 3er foro de avances en la industria de Refinación, 25-26, IMP, México, (1997).
- [66] C. Song, An Overview of New Approaches of Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel, Catalysis Today, 86, 211-263, (2003).
- [67] Y. Fan, X. Bao, G. Shi, W. Wei, J. Xu, Olefin reduction of FCC gasoline via hydroisomerization aromatization over modified HMOR/ HZSM-5/ H β composite carriers, Applied Catalysis A: General, 275, 61–71, (2004).
- [68] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, Hydrotreating catalysis, Springer Verlag, (1996).
- [69] S. S. Shih, K. M. Keville, D. N. Lissy, Gasoline upgrading process, US patent. 5326462, July 5, (1994).
- [70] J. F. Le page, Applied Heterogeneous catalysis, design, manufacture, use of solid catalysts., Editions Technip, Paris, Francia, (1987).

- [71] H. González Rodríguez, Análisis de la hidroconversión selectiva de mezclas modelo de gasolina sobre catalizadores Metal/HZSM5-alumina, Tesis de doctorado, Facultad de Química, UNAM, (2003).
- [72] P. B. Weisz, Polyfunctional heterogeneous catalysis, *Advances in catalysis*, 13, 137-190, (1962).
- [73] T. F. Degnan, The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries, *Journal of Catalysis*, 216, 32–46, (2003).
- [74] N. Y. Chen, W. E. Garwood, F. G. Dwyer, *Shape catalysis in industrial application*, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., (1996).
- [75] M. Breyse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Perot, Hydrogen Activation by Transition Metal Sulfides, *Catalysis Reviews*, 44, 4, 651-737, (2002).
- [76] M. Coonradt, W. Garwood, Mechanism of Hydrocracking, *Industrial Engineering Chemical Product Research Development*, 3, 38, (1964).
- [77] J. Xiao, J. Wei, Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites.-1 Theory, *Chemical Engineering Science*, 47, 5, 1123 –1141, (1992).
- [78] D. Schuring, Diffusion in zeolites, Towards a Microscopic Understanding, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, (2002).
- [79] D. H. Olson, W. O. Haag, R. M. Lago, Chemical and Physical properties of the ZSM-5 substitutional series, *Journal of Catalysis*, 61, 390-396, (1980).
- [80] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meler, Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 85, No. 15, 2238-2243, (1981).
- [81] J. Cejka, B. Wichterlová, Acid-catalyzed synthesis of mono- and dialkyl benzenes over zeolites: active sites, zeolite topology and reaction mechanisms, *Catalysis Reviews*, 44, 3, 375–421, (2002).
- [82] M. Trombetta, G. Busca, S. Rossini, V. Piccoli, U. Cornaro, A. Guercio, R. Catani, R. J. Willey, Ft-IR studies on light olefin skeletal isomerization catalysis III. Surface acidity and activity of amorphous and crystalline catalysts belonging to the SiO₂-Al₂O₃ system, *Journal of Catalysis*, 179, 581-596, (1998).
- [83] M. D. Romero, A. De lucas, J. A. Calles, A. Rodríguez, Bifunctional Catalyst Ni/HZSM-5: Effects of the nickel incorporation method, *Applied Catalysis A. General*, 146, 425-441, (1996).
- [84] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. Fierro, Hydrogenation of aromatics on sulfur-resistant PtPd bimetallic catalyst, *Journal of Catálisis*, 189, 184-194, (2000).
- [85] J. T. Miller, D. C. Koningsberger, The origin of sulfur tolerance in supported platinum catalysts: The relationship between structural and catalytic properties in acidic and alkaline PT/LTL, *Journal of Catalysis*, 162, 209-219, (1996).
- [86] M. Guenin, M. Breyse, R. Frety, K. Tifouti, P. Marecot, J. Barbier, Resistance to sulfur poisoning of metal catalysts, *Journal of catalysis*, 105, 144-154, (1987).
- [87] M. Sun, J. Adjaye, A. E. Nelson, Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 263, 131–143, (2004).
- [88] A. López Agudo, A. Benitez, J.L. Fierro, J. M. Palacios, Surface Properties of Molybdenum- impregnated ZSM-5 Catalysts, *Journal of Chemical Society Faraday Trans.*, 88, 385-390, (1992).

- [89] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene, *Journal of Catalysis*, 169, 347-358, (1997).
- [90] H. Pines, *The chemistry of catalytic hydrocarbon conversions*, Academic Press, New York, (1981).
- [91] A. Olah, A. Molnar, *Hydrocarbon Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., (1995).
- [92] V. B. Kazansky, Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformation of hydrocarbons, *Catalysis Today*, 51, 419-434, (1999).
- [93] J. A. Martens, P. A. Jacobs, Conceptual background for the conversion of hydrocarbons on heterogeneous acid catalysis, in: J. B. Moplar (Ed.), *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis*, Van Nostrand Reinhold, New York, 52-109, (1990).
- [94] S. Kötter, H. Knözinger, B. C. Gates, The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36, 11-20, (2000).
- [95] J. Weitkamp, Isomerization of Long-chain n-Alkanes on a Pt/CaY Zeolite Catalyst, *Industrial Engineering Chemistry Products Research Development*, 21, 550-558, (1982).
- [96] J. Weitkamp, P. A. Jacobs, J. A. Martens, Isomerization and Hydrocracking of C9 through C16 n-Alkanes on Pt/HZSM-5 Zeolite, *Applied Catalysis*, 8, 1, 123-141, (1983).
- [97] S. T. Sie, Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 1. Discussion of Existing Mechanisms and Proposal of a New Mechanism, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 31, 1881-1889, (1992).
- [98] S. T. Sie, Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 2. Evidence for the Protonated Cyclopropane Mechanism from Catalytic Cracking Experiments, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 397-402, (1993).
- [99] S. T. Sie, Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 3. Evidence for the Protonated Cyclopropane Mechanism from Hydrocracking/Hydroisomerization Experiments, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 403-408, (1993).
- [100] J. Meusinger, J. Liers, A. Mösch, W. Reschetilowski, Cracking of n-Heptane on Metal-Free H-ZSM-5 Zeolite at High Hydrogen Pressure, *Journal of Catalysis*, 148, 30-35, (1994).
- [101] E. Blomsma, J. A. Martens, P. A. Jacobs, Reactions Mechanisms of Isomerization and Cracking of n-Heptane on Pd/H-Beta Zeolites, *Journal of Catalysis*, 155, 141-147, (1995).
- [102] E. Blomsma, J. A. Martens, P. A. Jacobs, Mechanisms of Heptane Isomerization on Bifunctional Pd/H-Beta Zeolites, *Journal of Catalysis*, 159, 323-331, (1996).
- [103] T. F. Degnan Jr., C. M. Smith, C. R. Venkat, Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes, *Applied Catalysis A: General*, 221, 283-294, (2001).
- [104] G. D. Pirngruber, K. Seshan, J. A. Lercher, Dehydroisomerization of n-Butane over Pt-ZSM5. II. Kinetic and Thermodynamic Aspects, *Journal of Catalysis*, 190, 338-351, (2000).
- [105] M. Trung Tran, N. S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet, Isomerization of n-Butane over H-Mordenites under Nitrogen and Hydrogen: Influence of the Acid Site Density, *Journal of Catalysis*, 174, 185-190, (1998).

- [106] M. A. Sanchez-Castillo, N. Agarwal, C. Miller, R. D. Cortright, R. J. Madon, J. A. Dumesic, Reaction Kinetics Study and Analysis of Reaction Schemes for Isobutane Conversion over USY Zeolite, *Journal of Catalysis*, 205, 67–85, (2002).
- [107] M. A. Sanchez-Castillo, N. Agarwal, C. Miller, R. D. Cortright, R. J. Madon, J. A. Dumesic, Reaction kinetics studies and analyses of isobutane conversion over H-mordenite and β -zeolite, *Journal of Catalysis*, 215, 88-103, (2003).
- [108] M. Höchtl, A. Jentys, H. Vinek, Isomerization of 1-pentene over SAPO, CoAPO (AEL, AFI) molecular sieves and HZSM-5, *Applied Catalysis A: General*, 207, 397–405, (2001).
- [109] K. Fujimoto, K. Maeda, K. Aimoto, Hydroisomerization of n-pentane over hybrid catalysts containing a supported hydrogenation catalyst, *Applied Catalysis A. General*, 91, 81-86, (1992).
- [110] F. J. M. M. de Gauw, J. van Grondelle, R. A. van Santen, The Intrinsic Kinetics of n-Hexane Hydroisomerization Catalyzed by Platinum-Loaded Solid-Acid Catalysts, *Journal of Catalysis*, 206, 295–304, (2002).
- [111] V. Logie, G. Maire, D. Michel, J.-L. Vignes, Skeletal Isomerization of Hexenes on Tungsten Oxide Supported on Porous α -Alumina, *Journal of Catalysis*, 188, 90–101, (1999).
- [112] J. H. Song, P. Chen, S. H. Kim, G.A. Somorjai, R. J. Gartside, F. M. Dautzenberg, Catalytic cracking of n-hexane over MoO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184, 197–202, (2002).
- [113] A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, Hydroisomerization and cracking of n-octane and C₈ isomers on Ni-containing zeolites, *Applied Catalysis A: General*, 176, 119-128, (1999).
- [114] W. Zhang, P. G. Smirniotis, Effect of Zeolite Structure and Acidity on the Product Selectivity and Reaction Mechanism for n-Octane Hydroisomerization and Hydrocracking, *Journal of Catalysis*, 182, 400–416, (1999).
- [115] P. N. Kuznetsov, Study of n-octane hydrocracking and hydroisomerization over Pt/HY zeolites using the reactors of different configurations, *Journal of Catalysis*, 218, 12–23, (2003).
- [116] G. E. Glanetto, G. R. Perot, M. I. Guisnet, Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Alkanes. 1. Ideal Hydroisomerization PtHY Catalysts, *Industrial Engineering Chemistry Products Research Development*, 25, 481-490, (1986).
- [117] A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, Hydroconversion of n-heptane over Co/Ni Containing HZSM5, *Applied Catalysis A: General*, 152, 93-105, (1997).
- [118] A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, Hydroconversion of n-heptane over Bifunctional HZSM5 Zeolites Influence of the Metal Concentration on Distribution on the Activity and Selectivity, *Applied Catalysis A: General*, 166, 29-38, (1998).
- [119] A. Patriceon, E. Benazzi, C. Travers, J.Y. Bernhard, Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of n-heptane, *Catalysis Today*, 65, 149–155, (2001).
- [120] M. Höchtl, A. Jentys, H. Vinek, Alkane Conversion over Pd/SAPO Molecular Sieves: Influence of Acidity, Metal Concentration and Structure, *Catalysis Today*, 65, 171–177, (2001).
- [121] K. I. Alhumaizi, V. M. Akhmedov, S. M. Al-Zahrani, S. H. Al-Khowaiter, Low temperature hydrocracking of n-heptane over Ni-supported catalysts: study of global kinetics, *Applied Catalysis A: General*, 219, 131–140, (2001).

- [122] K. J. Chao, C. . Lin, C. H. Lin, H. C. Wu, C. W. Tseng, S. H. Chen, n-Heptane hydroconversion on platinum-loaded mordenite and beta zeolites: the effect of reaction pressure, *Applied Catalysis A: General*, 203, 211–220, (2000).
- [123] P. Raybaud, A. Patriceon, H. Toulhoat, The Origin of the C7-Hydroconversion Selectivities on Y, γ , ZSM-22, ZSM-23, and EU-1 Zeolites, *Journal of Catalysis*, 197, 98–112, (2001).
- [124] F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes 7. Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on PtHY Catalysts, *Journal of Catalysis*, 162, 179–189, (1996).
- [125] W. Huybrechts, J. Mijoin, P. A. Jacobs, J. A. Martens, Development of a fixed-bed continuous-flow high-throughput reactor for long-chain n-alkane hydroconversion, *Applied Catalysis A: General*, 243, 1–13, (2003).
- [126] L. M. Maesen, M. Schenk, T. J. Vlugt, B. Smit, Differences Between MFI- and MEL- Type Zeolites in Paraffin Hydrocracking, *Journal of Catalysis*, 203, 281-291, (2001).
- [127] Y. Liu, C. Liu, C. Liu, Z. Tian, L. Lin, Sn-Modified Pt/SAPO-11 Catalysts for Selective Hydroisomerization of n-Paraffins, *Energy & Fuels*, 18, 1266-1271, (2004).
- [128] M. J. Girgis, Y. P. Tsao, Impact of Catalyst Metal-Acid Balance in n-Hexadecane Hydroisomerization and Hydrocracking, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 35, 386-396, (1996).
- [129] Y. Zhuang, A. Frennet, Kinetic studies of methylcyclopentane ring opening on EuroPt-1 (Pt/SiO₂), *Applied Catalysis A: General*, 177, 205-217, (1999).
- [130] F. Figueras, B. Coq, C. Walter, J. Y. Carriat, Hydroconversion of Methylcyclohexane on Bifunctional Sulfated Zirconia-Supported Platinum Catalysts, *Journal of Catalysis*, 169, 103–113, (1997).
- [131] C. Berger, A. Raichle, R. A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp, Hydroconversion of methylcyclohexane on TEOS-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts: Production of a high-quality synthetic steamcracker feedstock, *Microporous and Mesoporous Materials*, 59, 1–12, (2003).
- [132] O. Cairon, K. Thomas, A. Chambellan, T. Chevreau, Acid-catalysed benzene hydroconversion using various zeolites: Brønsted acidity, hydrogenation and side-reactions, *Applied Catalysis A: General*, 238, 167–183, (2003).
- [133] J. Chupin, N.S. Gnep, S. Lacombe, M. Guisnet, Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, 206, 43–56, (2001).
- [134] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, Hydrogenation of Toluene over γ -Al₂O₃-Supported Pt, Pd, and Pd–Pt Model Catalysts Obtained by Laser Vaporization of Bulk Metals, *Journal of Catalysis*, 197, 335–343, (2001).
- [135] L. D. Fernandez, J. L. F. Monteiro, E. F. Sousa-Aguiar, A. Martinez, A. Corma, Ethylbenzene Hydroisomerization over Bifunctional Zeolite Based Catalysts: The Influence of Framework and Extraframework Composition and Zeolite Structure, *Journal of Catalysis*, 177, 363–377, (1998).
- [136] F. Moreau, S. Bernard, N. S. Gnep, S. Lacombe, E. Merlen, M. Guisnet, Ethylbenzene Isomerization on Bifunctional Platinum Alumina–Mordenite Catalysts 1. Influence of the Mordenite Si/Al Ratio, *Journal of Catalysis* 202, 402–412 (2001)

- [137] F. Moreau, N. S. Gnep, S. Lacombe, E. Merlen, M. Guisnet, Ethylbenzene Isomerization on Bifunctional Platinum Alumina-Mordenite Catalysts. 2. Influence of the Pt Content and of the Relative Amounts of Platinum Alumina and Mordenite Components, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 41, 1469-1476, (2002).
- [138] M. Guisnet, N. S. Gnep, S. Morin, Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36, 47–59, (2000).
- [139] A. K. Neyestanaki, P. Mäki-Arvela, H. Backman, H. Karhu, T. Salmi, J. Väyrynen, D. Y. Murzin, Gas-phase hydrogenation of o-xylene over Pt/alumina catalyst, activity, and stereoselectivity, *Journal of Catalysis*, 218, 267–279, (2003).
- [140] A. Iliyas, S. Al-Khattaf, Xylene transformation over USY zeolite: an experimental and kinetic study, *Applied Catalysis A: General*, 269, 225–236, (2004).
- [141] E. Ogata, X. Y. Wei, K. Horie, A. Nishijima, I. Saito, K. Ukegawa, Catalysis of iron sulfates on hydroconversion of 1-methylnaphthalene, *Catalysis Today*, 43, 161-169, (1998).
- [142] N. Y. Chen, W. E. Garwood, R. H. Heck, M-Forming Process, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 26, 706-711, (1987).
- [143] M. V. Landau, L. Vradman, V. Valtchev, J. Lezervant, E. Liubich, M. Talianker, Hydrocracking of Heavy Vacuum Gas Oil with a Pt/H-beta-Al₂O₃ Catalyst: Effect of Zeolite Crystal Size in the Nanoscale Range, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 2773-2782, (2003).
- [144] M. Kouzu, Y. Kuriki, K. Uchida, K. Sakanishi, Y. Sugimoto, I. Saito, D. Fujii, K. Hirano, Catalytic Hydrocracking of Petroleum Residue over Carbon-Supported Nickel-Molybdenum Sulfides, *Energy & Fuels*, 19, 725-730, (2005).
- [145] T. F. Narbeshuber, H. Vinek, J. A. Lercher, Monomolecular Conversion of Light Alkanes over H-ZSM-5, *Journal of Catalysis*, 157, 388-395, (1995).
- [146] A. Chica, A. Corma, P. J. Miguel, Isomerization of C₅–C₇ n-alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity and adsorption features, *Catalysis Today*, 65, 101–110, (2001).
- [147] J. F. Denayer, R. A. Ocakoglu, W. Huybrechts, B. Dejonckheere, P. Jacobs, S. Calero, R. Krishna, B. Smit, G. V. Baron, J. A. Martens, High-pressure liquid phase hydroconversion of heptane/nonane mixtures on Pt/H-Y zeolite catalyst, *Journal of Catalysis*, 220, 66–73, (2003).
- [148] A. Klerk, Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 44, 3887-3893, (2005).
- [149] F. N. Guerzoni, J. Abbot, Catalytic Cracking of a Hydrocarbon Mixtures of Combinations of HY and HZSM5 Zeolites, *Journal of Catalysis*, 139, 289-303, (1993).
- [150] D. Fârcasiu, K. H. Lee, Reactions of hexane isomers on H-mordenite at moderate temperatures in liquid and gas phases: the effect of cyclic hydrocarbons, *Journal of Catalysis*, 219, 186–196, (2003).
- [151] M. Trombetta, T. Armaroli, A. Gutiérrez, H. González, J. Ramírez, G. Busca, Conversion and hydroconversion of hydrocarbons on zeolite-based catalysts: an FT-IR study, *Catalysis Today*, 65, 285–292, (2001).
- [152] H. González, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, P. Castillo, T. Cortez, R. Zárate, Selective hydroconversion of a model mixture and hydrotreated FCC gasoline for octane enhancement, *Catalysis Today*, 98, 181–191, (2004).
- [153] J. W. Thybaut, C. S. Laxmi Narasimhan, J. F. Denayer, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, G. B. Marin, Acid-Metal Balance of a Hydrocracking Catalyst: Ideal

- versus Nonideal Behavior, *Industrial & engineering chemistry research*, 44, 14, 5159-5169, (2005).
- [154] G. E. Glanetto, G. R. Perot, M. I. Guisnet, Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Alkanes. 1. Ideal Hydroisomerization PtHY Catalysts, *Industrial Engineering Chemistry Product Research Development*, 25, 481-490, (1986).
- [155] T. F. Degnan, C. R. Kennedy, Impact Of Catalyst Metal-Acid Balance In Hydroisomerization Of Normal Paraffins, *AIChE Journal*, 39, 4, 607-614, (1993).
- [156] A. Chica, A. Corma, Hydroisomerization of Pentane, Hexane, and Heptane for Improving the Octane Number of Gasoline, *Journal of Catalysis*, 187, 167-176,(1999).

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Introducción.

A continuación se presentan las metodologías para la preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales. Así mismo se describe el procedimiento y el equipo experimental empleado en las pruebas de actividad catalítica para el estudio del proceso de hidroconversión catalítica selectiva.

2.2 Preparación de catalizadores

Para generar catalizadores bifuncionales con diferente relación ácido/metal, sin sufrir alteraciones en sus propiedades físicas se prepararon mezclas mecánicas del componente ácido (zeolita HZSM5) y un componente metálico soportado en alúmina (Metal/ Al_2O_3 + HZSM5). Así mismo, el comportamiento de estos catalizadores fue comparado contra un catalizador en el cual, el metal ha sido impregnado a una matriz de alúmina y zeolita al 20% (Metal/ Al_2O_3 -HZSM5) que es la formulación propuesta en estudios previos [1], como alternativa para la impregnación directa del metal en la zeolita [2].

2.2.1 Catalizadores de Metal/ Al_2O_3 .

En primer lugar se prepararon catalizadores Metal/ Al_2O_3 , con distintos porcentajes de metal en la alúmina, con objeto de variar la cantidad de sitios hidrogenantes del catalizador. Los metales utilizados son Molibdeno y platino los cuales presentan diferente capacidad hidrogenante.

Como precursor de la alúmina se empleó una bohemita comercial. El procedimiento de preparación de estos catalizadores es el siguiente: Primeramente se determinó el rendimiento de alúmina a partir de la bohemita, por lo que se calcinaron 16.0g de bohemita

a 700°C por 4 horas con un programa de calentamiento de 3°C/min, y se obtuvieron 12.19g de γ -alúmina, lo cual muestra un rendimiento de 76.19%.

El volumen de poro y área superficial de la alúmina se determinó previamente [3]. La γ -alúmina se analiza por adsorción física de nitrógeno con un equipo ASAP 2100 de micrometrics a una temperatura de 77°K. Los resultados se muestran en la Tabla 2.2.1.

Tabla 2.2.1.- Propiedades texturales de γ -alúmina.

	Área superficial m ² /g.	Vporo cm ³ /g.	dp (Å)
γ -Alúmina	264.1	0.46	44.3

La γ -alúmina se impregnó de manera separada por el método de volumen de poro con soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y ácido cloroplátinico H_2PtCl_6 , para catalizadores de molibdeno y platino respectivamente. Con el volumen de poro obtenido se calculó la cantidad de metal a impregnar en los catalizadores manteniendo la concentración del metal por debajo de la monocapa teórica para reducir la generación de aglomerados. Por lo tanto, se prepararon catalizadores cuyos contenidos de metal estuvieran dentro de los intervalos de 3-10% peso para el molibdeno equivalente a un rango de 1/3 a 2/3 de la monocapa teórica, y 0.01-0.5% peso para el platino. EL pH de la solución de impregnación correspondió a 5 – 6 para Molibdeno y a 1.5 – 2 para Platino. Posteriormente los catalizadores se secaron a 120°C y calcinaron en presencia de aire durante 4 horas a 500°C para molibdeno y a 305°C para platino.

2.2.2 Mezclado mecánico de catalizadores bifuncionales.

Con el objeto de evitar alteraciones físicas en el soporte, los catalizadores bifuncionales fueron formulados mediante el mezclado mecánico de catalizadores Metal/ Al_2O_3 como componente metálico y zeolita HZSM5 como componente ácido. La zeolita HZSM5 utilizada fue una muestra comercial de la compañía Zeolyst con una

relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$. los componentes se integraron con un porcentaje de 20% peso de zeolita. Este porcentaje se mostro con el mejor comportamiento para reacciones de hidroconversión en un estudio anterior [3].

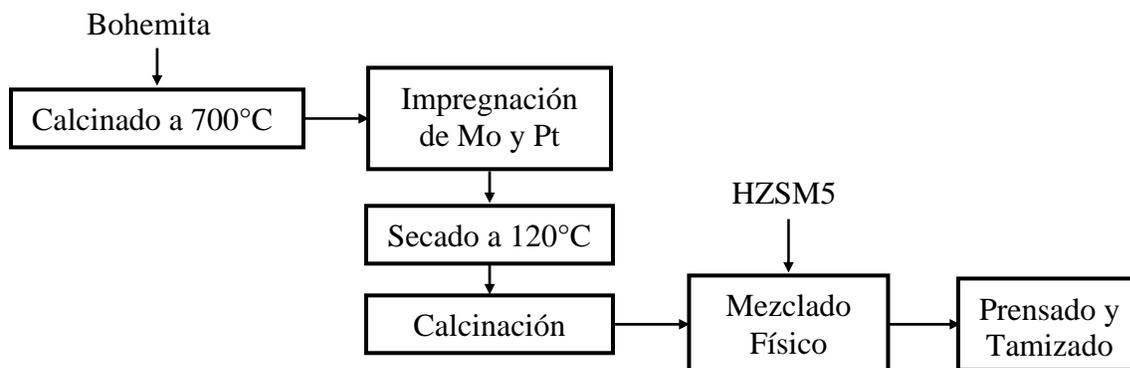


Figura 2.2.1. Procedimiento experimental para la preparación de catalizadores bifuncionales.

El procedimiento de preparación de estos catalizadores se muestra en la Figura 2.2.1. Primeramente los catalizadores Metal/ Al_2O_3 y la zeolita HZSM5 en la proporción indicada se mezclan en seco perfectamente en un mortero de ágata, asegurándose de que la mezcla resultante fuera uniforme. Con el objeto de incrementar el tamaño de partícula, las mezclas obtenidas se prensan a 12 toneladas, las pastillas resultantes se trituran y tamizan obteniendo partículas correspondientes a las mallas 60-100 (0.135-0.25mm). Las partículas de catalizador obtenidas se utilizan en las pruebas experimentales.

2.2.3 Catalizador monofuncional.

El catalizador monofuncional se preparó mediante el mezclado mecánico de γ -Alúmina y zeolita HZSM5 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$. La proporción de cada componente en la mezcla fue la misma empleada para los catalizadores bifuncionales, (80% γ -Alúmina y 20% HZSM5). Una vez mezclados de manera uniforme, el tamaño de

partícula de la mezcla obtenida se incrementó con un procedimiento similar al utilizado en la preparación de los catalizadores bifuncionales.

2.2.4 Catalizador Mo/HZSM5- Al_2O_3

Los catalizadores Mo/HZSM5- Al_2O_3 , son preparados integrando la zeolita HZSM5 en una matriz de alúmina en 20% peso, esta integración es la forma recomendada para la preparación del catalizadores bifuncionales ya que acorta las distancias entre los sitios activos reduciendo las resistencias difusionales. El procedimiento de preparación se muestra en la Figura 2.2.2. Para la preparación de soporte se toma el 10% del total de la bohemita y se peptizó con una solución acuosa de ácido fórmico al 5% vol. Esta mezcla fue agitada durante 1.5 h y se dejó reposar por 2 horas hasta formar un gel. El resto de la bohemita y la zeolita HZSM5 fueron mezcladas y adicionadas uniformemente al gel. Con la pasta resultante se forman extruidos, empleando una jeringa, los cuales se secaron a temperatura ambiente por 12 h, posteriormente fueron secados en una estufa a 120°C por 6 h y calcinados a 600°C por 4 h, con una rapidez de calentamiento de 1°C/min. Los extruidos se tamizaron obteniendo partículas correspondientes a las mallas 60-100 (0.135-0.25mm).

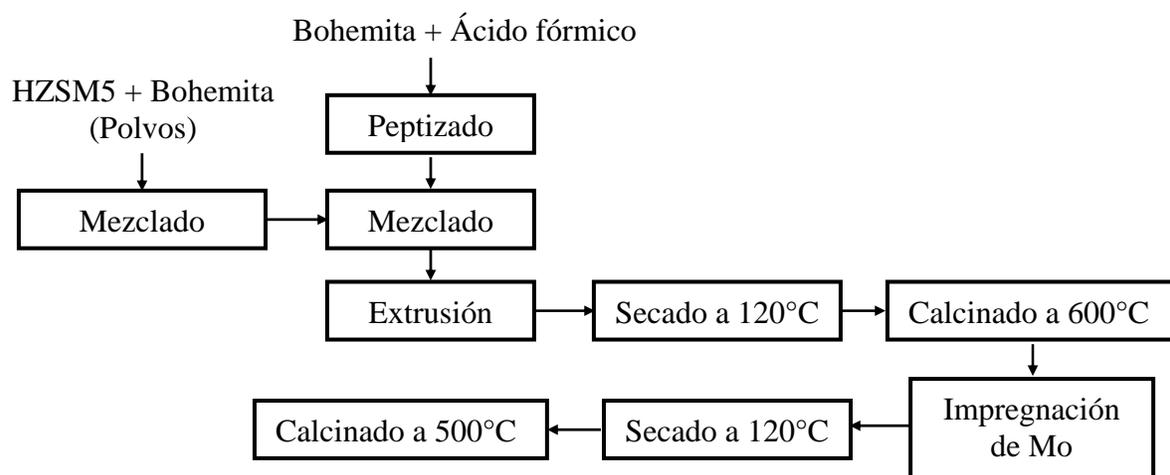


Figura 2.2.2. Procedimiento alternativo para la preparación de catalizadores Mo/HZSM5- Al_2O_3 .

La impregnación del Molibdeno se realiza mediante el método de volumen de poro con una solución de heptamolibdato de amonio. A fin de incrementar la solubilidad del heptamolibdato de amonio en la solución acuosa, se utilizó un método reportado en la literatura [4] para la preparación de estos catalizadores. La solubilidad del heptamolibdato de amonio se incrementa al agregar pequeñas cantidades de fósforo como ácido fosfórico, que permite la formación de complejos fosfo-molibdatos, propiciando una mejor dispersión del Molibdeno [5]. La solución impregnante se preparó de la siguiente manera: se diluyó en agua la cantidad correspondiente para obtener un porcentaje de 1.5% peso de H_3PO_4 en el catalizador. Posteriormente se agregó a la solución, la cantidad correspondiente de heptamolibdato de amonio ajustando el pH de la solución impregnante a un valor entre 5 y 6.

Empleando el método anterior se preparó un catalizador con 6% peso de molibdeno siendo las técnicas de impregnación, secado y calcinación similares a los descritos anteriormente para los catalizadores Mo/ Al_2O_3 .

En la Tabla 2.2.2 se presentan los diferentes catalizadores preparados para el desarrollo experimental de este trabajo.

Tabla 2.2.2 Catalizadores de hidroconversión.

Catalizador
Monofuncional
$Al_2O_3 + (20\%)HZSM5$
Bifuncional (Mezclado mecánico)
Mo (3%)/ $Al_2O_3 + (20\%)HZSM5$
Mo (6%)/ $Al_2O_3 + (20\%)HZSM5$
Mo (9%)/ $Al_2O_3 + (20\%)HZSM5$
Pt (0.01%)/ $Al_2O_3 + (20\%)HZSM5$
Pt (0.05%)/ $Al_2O_3 + (20\%)HZSM5$
Pt (0.2%)/ $Al_2O_3 + (20\%)HZSM5$
Bifuncional
Mo(6%)-P(1.5%)/ (20%)HZSM5- Al_2O_3

2.3 Caracterización de catalizadores.

Las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y el objetivo de cada una de ellas se describen en la Tabla 2.3.1.

Tabla 2.3.1. Técnicas de caracterización.

Estudio	Técnica de caracterización	Análisis
Coordinación de átomos de aluminio en la estructura de los catalizadores.	Resonancia Magnética Nuclear (^{27}Al -RMN)	Coordinación de Aluminio en la red cristalina de la zeolita para cuantificar los sitios ácidos de Brönsed.
Estructura de las fases	Difracción de rayos X (DRX)	Estructura cristalina de la zeolita y cambios originados durante la preparación.
Superficie metálica	Quimisorción de NO	Determinación de la superficie metálica activa en los catalizadores
Tamaño de partícula	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Determinación del tamaño de partícula de los catalizadores.

A continuación se describen los aspectos experimentales más relevantes de la metodología de análisis y el principio de cada técnica.

2.3.1. Coordinación de Aluminio en la estructura de los catalizadores.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al .

El fenómeno de resonancia magnética nuclear (RMN) ocurre debido al fenómeno de spin [6] que poseen ciertos átomos. Cuando un compuesto se coloca en un campo magnético fuerte y se irradia, simultáneamente, con energía electromagnética, los núcleos del compuesto son capaces de absorber energía mediante el proceso conocido como resonancia magnética. Dicha absorción de energía esta cuantizada y es verificable hasta que la intensidad del campo magnético y la frecuencia de la radiación electromagnética presenten valores específicos. Los aparatos de espectrometría de RMN se diseñan para irradiar al compuesto con energía electromagnética con una frecuencia constante, mientras tanto, se modifica la intensidad del campo electromagnético. Cuando la intensidad del campo magnético presenta un valor específico, los núcleos absorben energía y se produce el fenómeno de resonancia magnética generando una pequeña corriente eléctrica en una bobina, la cual rodea a la muestra, y se transforma en una señal.

El espectro de Resonancia Magnética nuclear es graficado mediante la intensidad de la señal contra la fracción del campo magnético requerida para que el compuesto estudiado presente resonancia, lo cual se expresa como desplazamiento químico (δ) con unidades en partes por millón. Este parámetro generalmente esta referido a un compuesto patrón al cual se le asigna un valor de cero. Por lo tanto el espectro identificara tanto la presencia, como la concentración relativa del compuesto (átomo), siendo un indicador sensible a las propiedades estructurales y de enlazamiento químico. Esta técnica es útil para la identificación de fases, así como para la caracterización del ambiente de enlace local en los materiales [7].

La técnica de resonancia magnética nuclear de sólidos brinda información fundamental acerca de la estructura cristalina de los compuestos presentes en la muestra analizada. Específicamente para el aluminio 27. Esta información se aprovecha para estimar de manera teórica los centros activos generados por los átomos de aluminio [3].

Los átomos de aluminio presentes en la red cristalina de la zeolita HZSM5 pueden encontrarse en coordinación tetraédrica u octaédrica [8, 12], (ver Figura 2.3.1) si el aluminio presenta una coordinación octaédrica se encuentra inactivo y recluido en la zeolita fuera de la estructura superficial [9-11, 13-15]. Por otro lado, si presenta una coordinación tetraédrica formando grupos hidroxilo, genera una desproporción en la carga electrónica del oxígeno ligado debido a la diferente electronegatividad del aluminio y el silicio lo cual genera un sitio ácido de Brönsted en la estructura superficial de la zeolita [6, 12]. Este sitio ácido presenta la fuerza suficiente para llevar a cabo reacciones de hidroconversión.

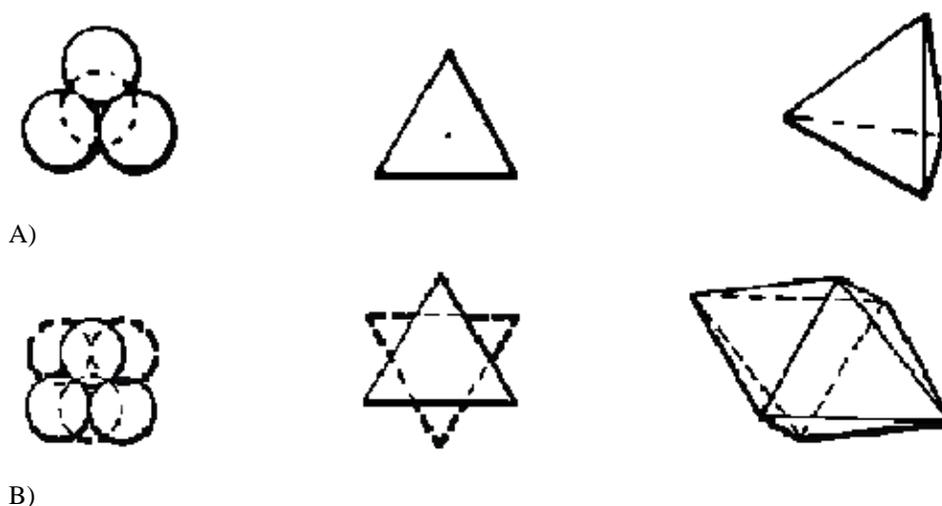


Figura 2.3.1. Representación esquemática de átomos de aluminio en coordinación tetraédrica (A) y octaédrica (B).

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se utilizó para determinar la coordinación de los átomos de aluminio en la zeolita HZSM5 empleada en el estudio con el objeto de estimar los sitios ácidos de Brönsted. Antes de realizar los experimentos la muestra se saturó con agua.

Los experimentos se realizaron en un espectrómetro Bruker ASX300 utilizando una radiación electromagnética de 59.63 MHz y un porta muestras de 4mm.

2.3.2. Estructura de las fases.

Difracción de rayos-X (DRX).

En esta técnica, al igual que con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a interferencias (tanto constructivas como destructivas) ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, dando como resultado la difracción.

Cuando un haz de rayos X ($\lambda \sim 0.5 - 2 \text{ \AA}$) se hace incidir sobre la superficie de un cristal a cualquier ángulo Θ , una porción se dispersa por la capa de átomos de la superficie de acuerdo a la Ley de Bragg, ($n\lambda = 2d \text{ sen}\Theta$) donde d , es el espaciado entre los planos atómicos en la fase cristalina.

La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción se dispersa y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz de rayos X monocromáticos cuyas líneas de difracción se producen por el arreglo repetitivo de planos cristalinos [13]. Los requisitos para la difracción de rayos-X son: 1) que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En este estudio se analizó la estructura cristalina de los catalizadores empleando la técnica de difracción de rayos X de polvos. Las muestras (soportes y catalizadores) obtenidas han sido medidos en un difractómetro Siemens D5000 en un intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ con un monocromador de grafito y una velocidad de goniómetro de $1.0^\circ/\text{min}$.

2.3.3. Superficie metálica.

Quimisorción Dinámica por pulsos de NO.

La quimisorción de moléculas sonda, ha sido aplicada a numerosos sistemas catalíticos incluyendo los catalizadores de sulfuros de metales de transición (TMS), y se ha obtenido información valiosa sobre el área superficial activa o la densidad de sitios activos. En el caso de sulfuros de Molibdeno (MoS_2) se han empleado diferentes moléculas sonda, como el hidrógeno [14] y el oxígeno [15]. Sin embargo, generan mediciones inexactas.

Para la caracterización de sitios activos de TMS, se obtienen resultados más precisos mediante el uso de CO [16], y NO [17, 18], que son fácilmente detectables por IR. La adsorción de NO es particularmente útil porque sólo se adsorbe en la fase activa y no el soporte, y los sitios de adsorción son los sitios catalíticos. El NO se adsorbe en los sitios disponibles de la esfera de coordinación del metal de transición. El enlace entre el metal y el NO se forma con la donación de densidad electrónica del átomo de nitrógeno hacia el metal formando un enlace σ , pero al mismo tiempo con la retrodonación electrónica de los electrones d de los cationes hacia el orbital de antienlace π^* del NO. Esta retrodonación disminuye el orden de enlace del NO y es la responsable del desplazamiento de la frecuencia de vibración en el infrarrojo hacia menores números de onda, comparada con la que presenta el NO gaseoso. Además, el electrón que posee el NO en el orbital π^* puede transferirse hacia el metal produciendo NO^+ y por lo tanto elevando la frecuencia de vibración por el incremento de la fuerza del enlace NO. La posición final de las bandas de vibración de este sistema resultará del balance entre los tres factores mencionados.

Cada átomo de Mo acepta dos átomos de NO. Hasta ahora no ha habido evidencias que indiquen si este par de moléculas se adsorbe como un dímero o como un dinitrosilo ver Figura 2.3.2 [19].

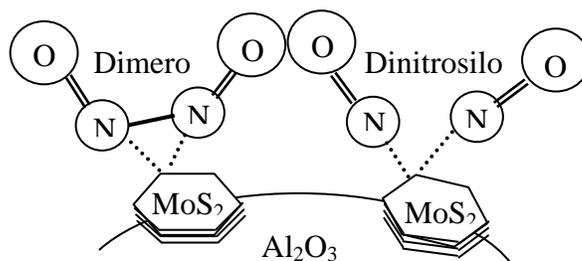


Figura 2.3.2. Modos de adsorción del óxido nítrico.

El sulfuro de molibdeno (MoS_2) se encuentra depositado en la alúmina como cristalitas hexagonales que forman agregados laminares, con un número de capas que va de 1 a 5 y una longitud entre 2 y 30 Å, dependiendo del sistema. La estructura del MoS_2 está constituida por una capa de cationes de Mo entre dos capas de aniones de azufre. Cada átomo de Molibdeno está unido a seis átomos de Azufre, tres en cada capa. Cada átomo de Azufre por su parte está unido a un máximo de tres átomos de Molibdeno. En las orillas de estos agregados, los átomos de azufre están unidos a uno o dos átomos de Molibdeno. Las especies que adsorben moléculas de NO en catalizadores sulfurados son sitios de MoS_2 con dobles y triples vacantes aniónicas, que se encuentran fundamentalmente en las orillas de los agregados, ya que es ahí en donde se ve favorecida la formación de sitios coordinativamente insaturados. Topsoe, et al. [19], realizaron experimentos similares y determinaron que la adsorción de NO es una buena herramienta para determinar el grado de dispersión de la fase activa en catalizadores de hidrotratamiento.

En esta tesis la medición de la dispersión de la fase activa de los catalizadores de Mo/ Al_2O_3 , se realizó empleando un equipo PULSECHEMISORB 2700 MICROMERITICS. Se colocaron 0.3 g del catalizador en su forma oxidada en una celda a la cual se le hace pasar He como gas de arrastre. Las muestras de catalizador son sulfuradas a 400°C con flujo de una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ durante 4 h. Posteriormente las mediciones se realizan en presencia de un flujo constante de H_2 , haciendo pasar una cantidad conocida de NO y determinando la cantidad de NO adsorbida, repitiendo la operación hasta obtener una medición constante.

2.3.4. Tamaño de partícula.

Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

Entre las técnicas de caracterización de materiales, la microscopía electrónica se considera una técnica esencial, tanto en la examinación simultánea de características microestructurales con una muy alta resolución, como en la adquisición de información química y cristalográfica de pequeñas regiones (submicrométricas) del espécimen [20]. Un microscopio electrónico analítico es un instrumento óptico electrónico clásico. El instrumento está construido a base de la columna de electrones, la cual se puede dividir en dos subsistemas principales: el cañón de electrones o fuente de electrones de alta energía, y los lentes electromagnéticos, los cuales se usan para controlar el haz y así generar una imagen. Las señales generadas, colectadas, y analizadas en el microscopio electrónico analítico se producen por las interacciones entre los electrones de alta energía del haz incidente y la muestra.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) opera típicamente entre 2 y 50 Kv, por lo general es el primer instrumento analítico que se usa cuando se requiere una vista rápida de la muestra. En el SEM, un haz de electrones es enfocado a la muestra y subsecuentemente se hace un barrido sobre una pequeña área rectangular de la muestra. Al interactuar el haz de electrones con la muestra se crean varias señales (electrones secundarios, corrientes internas, fotoemisiones, etc.), las cuales pueden ser detectadas apropiadamente. Estas señales son localizadas en el área bajo el haz. Usando estas señales para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos, el cual es barrido en sincronía con el haz de electrones y se forma una imagen sobre la pantalla. Este instrumento con detectores auxiliares es capaz de realizar análisis elemental (mapeo). El rango de resolución puede ser desde 10 hasta más 100 000 aumentos en un intervalo típico de operación.

Usando un microscopio electrónico de barrido SEM Jeol 5900 LV. Se estimó el tamaño de partícula para cada uno de los componentes de los catalizadores de hidroconversión mezclados mecánicamente. Con los datos obtenidos mediante este análisis se determina si el catalizador mezclado mecánicamente cumple con el criterio de intimidad establecido por Weisz [21] para el desarrollo de un mecanismo bifuncional.

2.4. Experimentos de actividad catalítica.

Tal como se muestra en la Figura 2.4.1. El equipo de reacción utilizado en el desarrollo experimental consiste en un reactor tubular de flujo continuo de acero inoxidable de 30 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno. El reactor cuenta con un sistema de controladores automáticos de temperatura y presión. El sistema de tuberías esta construido en acero inoxidable de ¼ de pulgada.

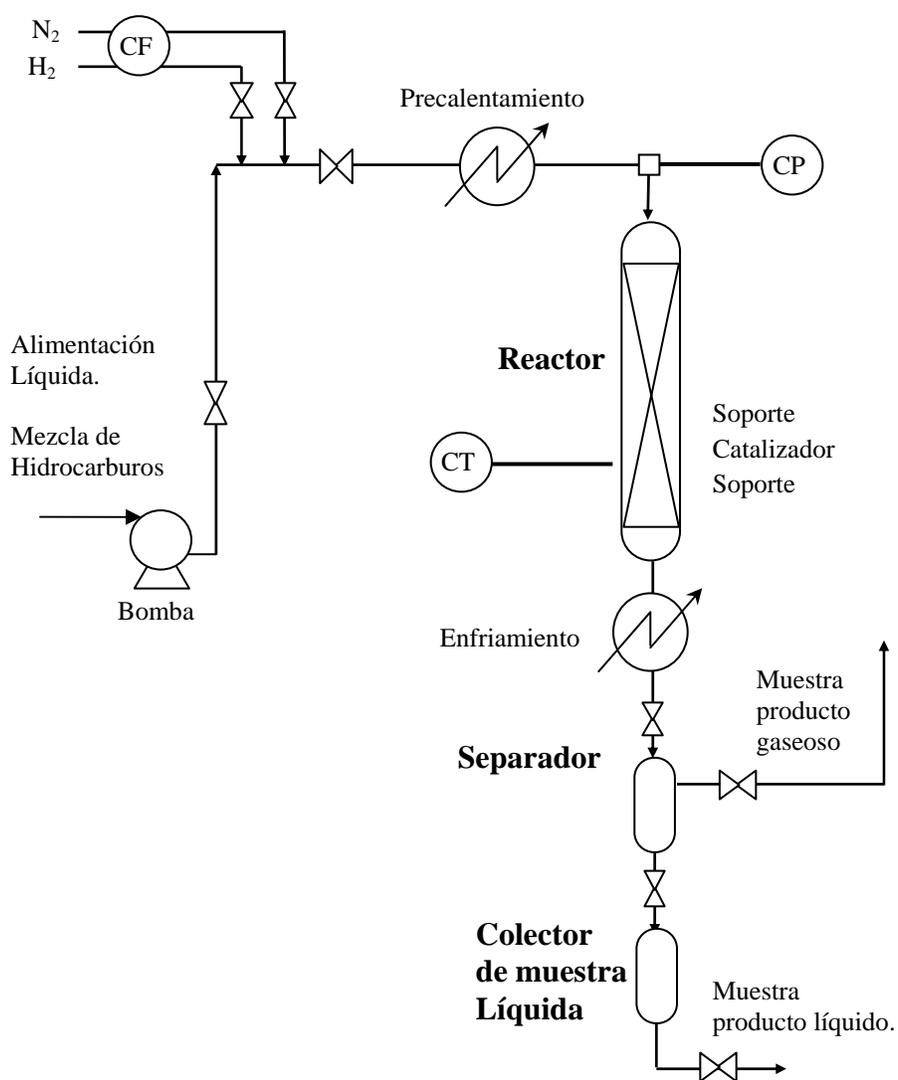


Figura 2.4.1. Esquema del equipo de reacción.

La mezcla líquida se alimenta hacia al reactor por medio de una bomba XPER-CHROM modelo 400, que se ubica en la parte inferior del equipo. El flujo de Hidrógeno se regula mediante controladores máxicos conectados a una interfase la cual controla la presión en el reactor. La mezcla de hidrocarburos e hidrógeno se somete a un precalentamiento antes de llegar al reactor mediante una resistencia eléctrica en la línea de acceso, permitiendo que la alimentación al reactor sea en fase gas.

Una vez que se lleva a cabo la reacción, los productos se transportan por gravedad a través de un condensador, para posteriormente llegar a un separador, en donde los productos gaseosos son retirados por un conducto lateral que lo dirige a la zona de venteo. El producto condensado se transporta por gravedad a un colector de líquidos, el cual se encuentra a presión atmosférica, permitiendo la toma de la muestra líquida. El condensador utiliza un sistema de enfriamiento a base de agua helada suministrada por un recirculador instalado en un depósito de agua unido a un refrigerador. La temperatura del equipo se mide y controla mediante un termopar instalado en el interior del lecho catalítico. Además se cuenta con sensores de presión, temperatura y flujo máxico a lo largo del equipo de reacción.

Un experimento típico inicia al eliminar la humedad de los catalizadores mediante el secado en una estufa a 110°C. A continuación, se pesa la cantidad seleccionada (0.1-1.5 g) y se deposita dentro del reactor entre un soporte de material inerte. Este soporte proporciona una dispersión más homogénea del flujo de la mezcla reaccionante antes de entrar en contacto con el catalizador. Como material inerte se emplea Carborondum. El empaque se coloca con una capa de carborondum sobre la cual se coloca el catalizador y es cubierta por una segunda capa de material inerte diluyendo el catalizador en el lecho catalítico (aproximadamente 6 ml). De esta manera la variaciones de temperatura dentro del reactor son reducidas. Una vez cargado el reactor, la presión es incrementada hasta 35 Kg/cm² con nitrógeno realizando una prueba de hermeticidad. Posteriormente se ajusta la presión a su valor de operación y se inicia simultáneamente la activación del catalizador, introduciendo N₂ con un flujo de 200ml/min. Al mismo tiempo la temperatura se incrementa a 150°C (2.5°C/min) manteniéndola por un periodo de 1 hora. De esta manera se retira la humedad presente en el catalizador.

Una vez eliminada la humedad, los catalizadores bifuncionales se someten a un pre-tratamiento de reducción o sulfuración dependiendo del tipo de catalizador utilizado. Tanto el proceso de sulfuración como el de reducción, se llevan a cabo en el equipo de reacción, en fase gaseosa y en presencia de una presión parcial alta de hidrógeno. La sulfuración de catalizadores de molibdeno se lleva a cabo alimentando una mezcla con 3.1% peso de bisulfuro de carbono (CS_2) y ciclohexano, utilizando un flujo líquido de 0.1 ml/min y un flujo de hidrógeno de 120 ml/min. Este pre-tratamiento se lleva a cabo por un periodo de 4 horas a una temperatura de 300 °C a la presión de operación del reactor (28 Kg/cm^2). El sistema de enfriamiento opera a temperatura ambiente para evitar cristalización del ciclohexano.

En el caso de los catalizadores de platino, se aplicó un proceso de reducción a 400°C durante un periodo de 4 horas, alimentando un flujo de hidrógeno de 60 ml/min.

Al terminar el pre-tratamiento se procede a la etapa de reacción. La bomba de líquido debe ser purgada con la mezcla de reacción y se procede a realizar el ajuste de las condiciones de operación.

La carga líquida utilizada en este estudio es una mezcla sintética modelo de la gasolina FCC hidrotratada, sabiendo que los principales componentes de esta son las olefinas, parafinas, aromáticos y cicloparafinas, se consideraron compuestos que por su estructura química y punto de ebullición presentaran características típicas de los compuestos a hidrotratar en este corte. Por lo tanto la alimentación consistió en una mezcla sintética con 62.3% mol de n-heptano, 26.9% mol de tolueno y 10.8% mol de metilciclohexano.

En los experimentos con catalizadores de Molibdeno pre-sulfurado, a estas mezclas se les añadió 150 ppm de azufre como CS_2 con el objeto de obtener el nivel de azufre típico del corte de la gasolina FCC hidrotratada. Las características de los reactivos utilizados en la preparación de la carga sintética para el desarrollo de este estudio se muestran en la Tabla 2.4.1.

Los experimentos de actividad catalítica se realizaron en el siguiente intervalo de condiciones de operación: Temperatura: 275-395°C, Presión: 28 Kg/cm^2 , Relación hidrógeno/hidrocarburo de 2 mol/mol y WHSV: 10 - 150 h^{-1} . Durante la reacción se realizó el muestreo del producto líquido a intervalos de 1 hora. Así mismo se tomo la lectura del

volumen de líquido alimentado, con lo que fue posible calcular el rendimiento líquido correspondiente a la fracción líquida (% peso) de los productos de reacción. Los resultados de los experimentos de hidroconversión tomados en cuenta corresponden a condiciones de estado estacionario el cual es alcanzado después de 3 horas de reacción, en donde no se detectó desactivación apreciable de los catalizadores bifuncionales.

Tabla 2.4.1. Características de los reactivos empleados en las pruebas de actividad catalítica.

Reactivo	Proveedor	Pureza
n-heptano	Aldrich	99+%
Metilciclohexano	Aldrich	99+%
Tolueno	Aldrich	99+%
Hidrógeno	Praxair	>99.9%
Nitrógeno	Praxair	>99.0%

2.5. Secuencia de experimentos catalíticos.

El trabajo experimental en el presente estudio tiene la finalidad de determinar el efecto de la relación ácido/metal de los sitios activos del catalizador sobre la selectividad de las reacciones de hidroconversión catalítica selectiva. El efecto de variables de operación tales como temperatura, presión y espacio velocidad (WHSV), ha sido analizado en un estudio anterior [22] mediante un diseño factorial 2^k [23, 24].

El análisis de las reacciones de hidroconversión se realizó mediante la distribución de productos variando el espacio-velocidad en un rango de bajas conversiones como se muestra en la Tabla 2.5.1. Tomando como punto de referencia a un catalizador bifuncional Mo(6%)/Al₂O₃ + (20%)HZSM5 cuya carga de metal representa el 50% de la monocapa teórica [3].

Tabla. 2.5.1. Experimentos con catalizadores de Mo(6%)/Al₂O₃ + (20%)HZSM5.

# serial de experimento.	Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Masa de Catalizador (g)	# de Repeticiones por temperatura
8	28	315, 355	0	2
2	28	315, 355	0.1	2
9	28	315, 355	0.20	2
5	28	315, 355	0.35	4
3	28	315, 355	0.5	2
6	28	315, 355	0.5	3
4	28	315, 355	0.8	2
1	28	315, 355	1	2
7	28	315, 355	1.5	2

El balance ácido/metal se modifico variando la carga de metal en el catalizador, el molibdeno se impregna en proporciones correspondientes a 30%, 50% y 75% de la monocapa teórica para evitar la aglomeración de los sitios activos asegurando una dispersión eficiente del metal sobre el soporte. Así mismo, se analizaron catalizadores de platino cuya carga metálica se mantiene por debajo de la concentración que produce el máximo rendimiento de isomerización [25] para ser comparable con los catalizadores de Molibdeno en forma sulfurada. Por su parte el contenido de zeolita se mantiene constante. De esta manera se realizaron aleatoriamente los experimentos mostrados en la Tabla 2.5.2 a diferentes balances ácido/metal manteniendo el espacio velocidad fijo en un punto intermedio dentro del rango analizado.

Tabla 2.5.2. Variación del contenido de metal en los catalizadores de hidroconversión.

# serial	Catalizador	Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Masa de Catalizador (g)	Repeticiones por temperatura.
5	Al ₂ O ₃ + HZSM5	28	315, 355	0.5	2
3	Mo(3%)/Al ₂ O ₃ + HZSM5	28	315, 355	0.5	2
1	Mo(6%)/Al ₂ O ₃ + HZSM5	28	315, 355	0.5	2
7	Mo(9%)/Al ₂ O ₃ + HZSM5	28	315, 355	0.5	2
4	Pt(0.01%)/Al ₂ O ₃ + HZSM5	28	315, 355	0.5	2
6	Pt(0.05%)/Al ₂ O ₃ + HZSM5	28	315, 355	0.5	4
2	Pt(0.2%)/Al ₂ O ₃ + HZSM5	28	315, 355	0.5	2

Posteriormente se analizó el comportamiento del catalizador de platino en un intervalo de espacio-velocidad similar al utilizado para el catalizador de Molibdeno, como se muestra en la Tabla 2.5.3.

Tabla. 2.5.3. Experimentos con catalizadores de Pt(0.05%)/Al₂O₃ + (20%)HZSM5.

# serial de experimento.	Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Masa de Catalizador (g)	Repeticiones por temperatura
3	28	315, 355	0.06	2
5	28	315, 355	0.1	4
6	28	315, 355	0.2	2
8	28	315, 355	0.3	2
4	28	315, 355	0.4	4
1	28	315, 355	0.5	4
7	28	315, 355	0.8	4
2	28	315, 355	1.0	4

Los experimentos son realizados a las condiciones descritas anteriormente, siguiendo un modelo aleatorio con la finalidad de minimizar el error por el factor humano [23].

2.6. Análisis de productos de reacción

Para calcular la conversión de cada uno de los reactivos que conforman la mezcla modelo de nafta, se determinan los flujos molares alimentados y los flujos molares estimados a la salida del reactor para cada reactivo i , considerando las muestras tanto en fase líquida como en fase gaseosa ($F_{i,g}$), como se muestra en la ecuación 2.6.1. La estimación de la conversión global de reactivos (X_T) de la mezcla de hidrocarburos alimentada se lleva a cabo mediante la ecuación 2.6.2, donde X_i , es la conversión de cada reactivo i calculada según la ecuación 2.6.1, y z_i , es su fracción molar.

$$X_i = \frac{F_{i,0} - F_i - F_{i,g}}{F_{i,0}} \quad (2.6.1)$$

$$X_T = \sum X_i \cdot z_i \quad (2.6.2)$$

Las muestras líquidas se recolectan y analizan utilizando un cromatógrafo de gases HP 5890 serie II con un detector de ionización de flama, el cual esta equipado con un inyector automático modelo 7673 GC/SFC. La columna cromatográfica se selecciona de acuerdo a las características de las muestras a analizar. En el caso de hidrocarburos, el análisis se realiza empleando columnas capilares cuya polaridad resulte compatible con las muestras analizadas (hidrocarburos no polares). Por lo tanto se empleó una columna HP-PONA de 50m de longitud y diámetro interno de 0.2 mm con suficientes platos teóricos para separar con buena resolución de los componentes de la gasolina hidrotratada. Las condiciones de operación del cromatógrafo se fijaron de acuerdo con los datos recomendados por el proveedor del equipo y una referencia especializada [26]. Las muestras en fase gas se extraen con una jeringa especial para el muestreo de gases y su contenido es inyectado manualmente al cromatógrafo de gases. Las características más importantes del cromatógrafo de gases son descritas en la Tabla 2.6.1, donde se describen

las condiciones de operación utilizadas en el análisis de las mezclas de hidrocarburos obtenidas a partir de los experimentos de hidroconversión.

Tabla 2.6.1. Características y condiciones de operación del cromatógrafo de gases.

Cromatógrafo		Columna cromatográfica	
Marca	Hewlett Packard	Marca	Hewlett Packard
Modelo	HP 5890 II	Modelo	HP-PONA
Detector	FID	Fase	100% Dimetilpolisiloxano
Horno	T programable	Longitud	50 m
Inyección	Inyector automático	Diámetro interno	0.2 mm
Interfase	A computadora	Espesor de película	0.5 μm
Software	HP 3365 ChemStation		
Condiciones de operación			
Temperatura del detector	280°C		
Temperatura del inyector	250°C		
Flujo de Helio en la columna	0.7 ml/min		
Presión de He en la columna	2 Kg/cm ²		
Relación de “split”	175:1		
Flujo de H ₂	30 ml/min		
Flujo de N ₂	30 ml/min		
Flujo de aire	460 ml/min		
Volumen de inyección	0.5 μm		
Programa de temperatura del horno	1) Permanecer en 35°C por 15 min 2) Calentamiento a 1.5°C/min hasta 70°C 3) Calentamiento a 3°C/min hasta 130°C 4) Permanecer en 130°C por 10 min		

La fracción líquida de los productos de reacción de la mezcla modelo de n-heptano-metilciclohexano-tolueno comprende 4 grupos principales de productos: Los compuestos ligeros disueltos en la mezcla líquida constituidos básicamente por hidrocarburos de 3 y 4 átomos de carbono, grupos de compuestos parafinicos y cicloparafinicos de 5 y 6 átomos de carbono, isómeros del n-heptano y metilciclohexano, y finalmente compuestos aromáticos alquilados. Es posible apreciar estos grupos en la Figura 2.6.1 correspondiente a un cromatograma típico de los productos de reacción.

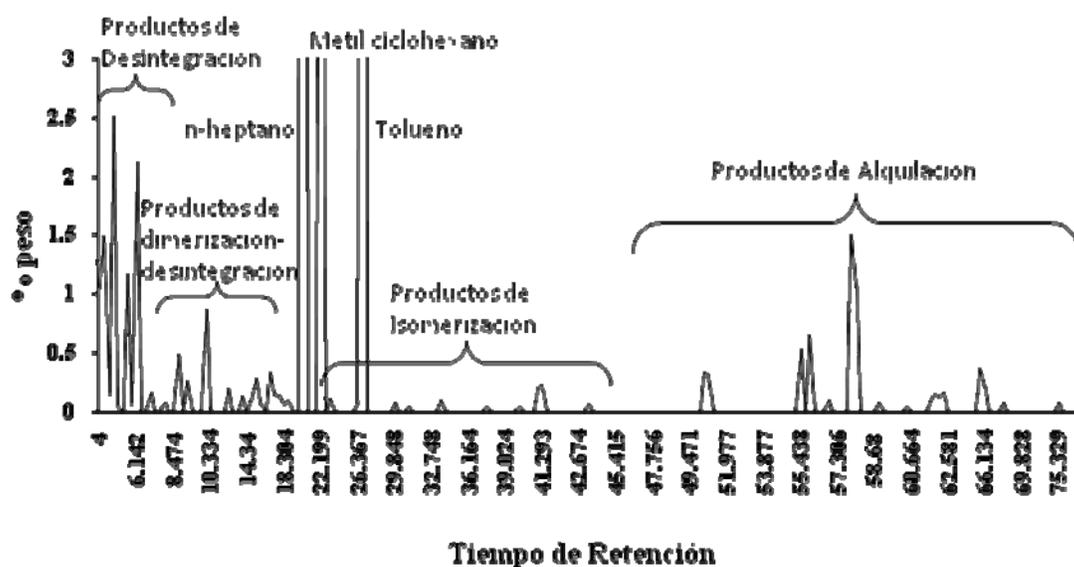


Figura 2.6.1. Cromatograma de la fracción líquida del producto de reacciones de hidroconversión catalítica selectiva sobre Mo(6%)/Al₂O₃ + HZSM5 a 315°C, 28 Kg/cm² y WHSV = 75 h⁻¹.

2.6.1. Identificación de productos de reacción.

La identificación de los productos de reacción se realizó empleando estándares cromatográficos y la técnica de espectrometría de masas.

Los estándares cromatográficos consisten en inyectar un compuesto puro y mezclas cuyos componentes sean conocidos bajo un programa de análisis similar al utilizado en las muestras problema determinando su tiempo específico de retención. Con estos datos, se genera finalmente una base de datos.

Los cromatogramas de las muestras a analizar son contrastados con la base de datos. Al coincidir los tiempos de retención, se asigna un pico específico del cromatograma a un compuesto determinado.

En este estudio se empleó un estándar certificado PIONA constituido por n-parafinas, olefinas, isoparafina, cicloparafinas y aromáticos que se encuentran en el intervalo de puntos de ebullición de la gasolina, el cual ya ha sido usado en un estudio similar [1, 3]. El estándar fue inyectado y se asignó un tiempo de retención específico para cada uno de los hidrocarburos en la mezcla. Estos datos se utilizaron para la identificación de las mezclas producto de los experimentos de hidroconversión.

Al inyectar repetidas veces una mezcla se pueden presentar variaciones en los tiempos de retención, esto es debido a cambios en el flujo de los gases, temperatura o velocidad de inyección, a pesar de que el uso de inyector automático minimiza este factor. Para evitar una asignación incorrecta, se empleó un tiempo de retención corregido, en donde los tiempos de retención de los diferentes compuestos desconocidos son normalizados con respecto un tiempo de retención anterior y uno posterior pertenecientes a un compuesto de referencia [27]. Este método permite determinar el tiempo en el cual los componentes de la mezcla aparecen en el cromatograma con respecto a compuestos conocidos, ya que la relación entre los tiempos de retención de un componente con los hidrocarburos de referencia se conserva, ya que sufren el mismo corrimiento.

Para obtener una mayor certeza en la identificación de algunos compuestos se empleó la técnica de espectrometría de masas. Esta técnica permitió identificar la presencia de algunos compuestos que no estaban considerados en la base de datos, así como verificar la identidad de algunos otros.

En la espectrometría de masas las moléculas orgánicas se bombardean por haces de electrones de alta energía ionizando y fragmentando dichas moléculas. Los iones resultantes de esta fragmentación se separan de acuerdo a su relación masa/carga (m/z) registrando la cantidad relativa de cada ion [28]. Finalmente se genera el espectro de masa

que grafica la abundancia de cada ion con respecto a m/z. Al comparar el espectro de un componente desconocido contra las bases de datos existentes de espectros de compuestos puros, es posible verificar se coincide con algún estándar presente en la base de datos y asignar una determinada estructura química al compuesto analizado [29, 30]. De esta manera el espectro de masas permitió la identificación directa de los compuestos desconocidos.

El análisis se realizó en un equipo HP GCD plus GI800B el cual consiste de un cromatógrafo de gases con un detector de ionización de electrones cuyas características se presentan en la Tabla 2.6.2. Los componentes de la mezcla se separan primeramente en el cromatógrafo, posteriormente Los compuestos individuales se introducen a la cámara de ionización del detector donde son fragmentados. Estos fragmentos ionizados pasan por un filtro y llegan al analizador, el cual detecta la abundancia de cada ion con base en la intensidad de su señal.

Tabla 2.6.2. Características y condiciones de operación del detector de masas.

Espectrómetro de Masa		Condiciones de Operación	
Modelo	HP GCD plus GI800B	Temperatura del detector	280°C
Detector	Ionización de electrones	Temperatura del inyector	250°C
Software	HP 3365 ChemStation	Flujo de Helio de la columna	0.7 ml/min
Base de datos	NIST MS ChemStation	Presión de Helio de la columna	2 Kg/cm ²
Columna	HP-PONA	Relación de “split”	175:1
		Vacío en el detector	15 – 30 torr
		Intervalo de masas	10 –150 m/z
	Programa de	1) Permanecer en 35°C por 15 min	
	Temperatura	2) Calentamiento a 1.5°C/min hasta 70°C	
		3) Calentamiento a 3°C/min hasta 130°C	
		4) Permanecer en 130°C por 10 min	

La cuantificación de los productos de reacción se realizó mediante el método de normalización de área por factores de respuesta [31, 32]. Un Factor de respuesta (FR) es un factor de corrección, el cual mide la respuesta dada por un compuesto específico en el detector [33, 34] En la literatura [35] se encuentran los factores de respuesta de varios compuestos para un detector de ionización de flama (FID) definidos como en la siguiente ecuación (Ecuación 2.6.2).

$$FR = \frac{(a_i)(m_{std})}{(m_i)(a_{std})} \quad (2.6.2)$$

Donde a_i y m_i , es el área y la masa del compuesto i respectivamente, mientras que a_{std} y m_{std} , corresponden un compuesto de referencia. Tomando al n-heptano como compuesto estándar y asignándole un factor de respuesta de 1.0. Los factores de respuesta de la mayoría faltante de los compuestos fueron estimados empleando el método y datos reportados en la literatura [31, 34].

El porcentaje másico (%w) de cada componente de la mezcla de reacción es calculado mediante la normalización de la masa calculada para cada compuesto, a partir del producto del área del cromatograma por el respectivo factor de respuesta (Ecuación 2.6.3).

$$\% w_i = \frac{(FR_i)(A_i) \times 100}{\sum_{i=1}^{nc} (FR_i) \cdot (A_i)} \quad (2.6.3)$$

Donde A_i es el área integrada para el componente i . Finalmente, el balance de materia se realiza tomando en cuenta la concentración de los productos en la muestra líquida complementada por la composición en la fase gas. Es decir, La masa de cada componente disuelto en la muestra líquida es sumada con la masa del mismo componente presente en la fase gaseosa. La composición másica se transforma posteriormente a composiciones molares emplean los pesos moleculares de cada compuesto específico.

2.6.2. Cálculo del número de octano

Para calcular el índice de octano de las mezclas de hidrocarburos producto de los experimentos de hidroconversión se empleó un método cromatográfico reportado anteriormente [27, 36], el cual divide el cromatograma de la muestra líquida en 32 grupos, considerando que los componentes de cada uno de ellos presentan características de ignición similares. En seguida se realiza una regresión polinómica de la forma mostrada en la ecuación 2.6.4.

$$RON = \sum_{i=1}^{32} (b_i) \cdot (\%W_i) \quad (2.6.4)$$

El análisis de regresión múltiple se realizó a diferentes muestras de gasolina de RON conocido mediante un método estándar en un motor de combustión interna, de esta manera se realizó el cálculo de los coeficientes (b_i) del polinomio.

REFERENCIAS.

- 1) H. González, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, P. Castillo, T. Cortez, R. Zárate, Selective hydroconversion of a model mixture and hydrotreated FCC gasoline for octane enhancement, *Catalysis Today*, 98, 181–191, (2004).
- 2) M. Trombetta, T. Armaroli, A. Gutiérrez-Alejandre, H. Gonzalez, J. Ramirez, G. Busca, Conversion and hydroconversion of hydrocarbons on zeolite-based catalysts: an FT-IR study, *Catalysis Today*, 65, 285–292, (2001).
- 3) H. Gonzalez, Análisis de la hidroconversión selectiva de mezclas modelo de gasolina sobre catalizadores Metal/HZSM5-Alumina, Tesis de doctorado en Ingeniería, Facultad de Química, UNAM, (2003).

- 4) C. W. Fitz, H. F. Rase, Effect of phosphorous on nickel Molybdenum HDS/HDN catalyst of varying metals content., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, 22, 40 - 44, (1983).
- 5) R. Iwamoto, J. Grimblot, Influence of phosphorous on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts., *Advances in Catalysis*, 44, 417-503, (2000).
- 6) G. Engelhardt, Solid state NMR spectroscopy applied to zeolites, en *Introduction to zeolite science and practice*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, V, 58, Elsevier, (1991).
- 7) J. H. Van Hooff, J. W. Roelofsen, Techniques of zeolite characterization, en, *Introduction to zeolite science and practice*, *Stud. Surface Science Catalysts*, V, 58, Elsevier, (1991).
- 8) W. Zhang, D. Ma, X. Na, X. Liu, X. Bao, X. Guo, X. Wang, methane Dehydroaromatization over Mo/HZSM5 in the absence of oxygen: A Multinuclear Solid-state NMR study of the interaction between supported Mo species and HZSM5 zeolite with different crystal sizes, *Journal of Catalysis*, 188, 393-402, (1999).
- 9) G. Seo, R. Ryoo, ³¹P, ²⁷Al, ¹²⁹Xe NMR study of phosphorus-impregnated HZSM-5 zeolite catalysts, *Journal of Catalysis*, 124, 224-230, (1990).
- 10) J. Pérez-Pariente, J. Sanz, V. Fornes, A. Corma, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study of zeolite β with different Si/Al ratios, *Journal of Catalysis*, 124, 217-223 (1990).
- 11) G. Quin, L. Zheng, Y. Xie, C. Wu, On the framework hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites, *Journal of Catalysis*, 95, 609, (1985).
- 12) D. Olson, W. Haag, R. Lago, Physicochemical and Catalytic Properties of HZSM-5 Zeolites Dealuminated by the Treatment with Steam, *Journal of Catalysis*, 61, 390, (1980).
- 13) G. M. Rodríguez, La difracción de Rayos X, Alambra, (1982).
- 14) M. H. Farias, A. J. Gellman, G. A. Somorjai, R. R. Chianelli, K. S. Liang, The CO coadsorption and reactions of sulfur, hydrogen and oxygen on clean and sulfided Mo(100) and on MoS₂ (0001) crystal faces, *Surface Science*, 140, 1, 181-196, (1984).
- 15) G. Muralidhar, B. E. Concha, G. L. Bartholomew, C. H. Bartholomew, Characterization of reduced and sulfided, supported molybdenum catalysts by O₂ chemisorption, X-ray diffraction, and ESCA, *Journal of Catalysis*, 89, 2, 274-284, (1984).

- 16) A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, Parallel between infrared characterisation and ab initio calculations of CO adsorption on sulphided Mo catalysts, *Catalysis Today*, 70, 255–269, (2001).
- 17) Z. Shuxian, W. K. Hall, G. Ertl, H. Knözinger, X-ray photoemission study of oxygen and nitric oxide adsorption on MoS₂, 100, 167-175, (1986).
- 18) L. Portela, P. Grange, B. Delmon, XPS and NO adsorption studies on alumina-supported Co-Mo Catalyst sulfided by different procedures. *Journal of catalysis*, 156, 253-254, (1995).
- 19) N. Topsøe, H. Topsøe, Adsorption studies on hydrodesulfurization catalysts: I. Infrared and volumetric study of NO adsorption on alumina-supported Co, Mo, and Co-Mo catalysts in their calcined state, 75, 354-374, (1982).
- 20) L. E. Murr, "Electron Optical Applications in Materials Science". McGraw Hill, (1970).
- 21) P. B. Weisz, Polyfunctional Heterogeneous catalysis, *Advances in Catalysis*, 13, 137, (1962).
- 22) C. B. Siller Villarelo, Análisis de la hidroconversión selectiva en una mezcla modelo de gasolina. Efecto de las condiciones de operación, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, (2000).
- 23) D. C. Montgomery, Diseño y Análisis de Experimentos, Grupo Editorial México, Iberoamericana, (1991).
- 24) H. Gonzalez, A. Rodríguez, L. Cedeño, J. Ramírez, Isomerization of C₈ Aromatics over a Pt/Mordenite Catalyst. A Statistical Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3964, (1996).
- 25) T. F. Degnan, C. R. Kennedy, Impact of catalyst acid/metal Balance in hydroisomerization of normal paraffins, *AIChE J.*, 39, 4, 607, (1993).
- 26) SUPELCO Inc. Petroleum/chemicals Applications guide, Bulletin 858B, (1996).
- 27) J.P. Durand, Y. Boscher, N. Petroff, Automatic gas chromatography determination of gasoline components. Application to octane number determination, *Journal of Chromatography*, 395, 229-240, (1987).
- 28) L.M. Horwood, T.D. Claridge, Introduction to organic spectroscopy, Oxford, (1997)
- 29) F.W. McLafferty, F. Turecek, Interpretacion of mass spectra, University science books, (1993).
- 30) T. A. Lee, Mass spectral interpretation, John Wiley and Sons, (1998).

- 31) M. A. Domínguez Barron, Análisis detallado de hidrocarburos en gasolinas y su confirmación por técnicas espectrométricas, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, (2000).
- 32) R. L. Miller, L. S. Ettre, N. G. Johansen, Quantitative analysis of hydrocarbons by structural group types in gasolines and distillates, III combined use of liquid and gas chromatography, *Journal of Chromatography*, 264, 19-32, (1983).
- 33) A. R. Katritzky, E.S. Ignatchenko, R. A. Barcock, L. S. Lobanov, Prediction of gas chromatographic retention times and response factors using a general quantitative structure-property relationship treatment, *Analytical Chemistry*, 66, 1799-1807, (1994).
- 34) H. Y. Tong, F. W. Karasek, Flame ionization detector response factors for compounds classes in quantitative analysis of complex organic mixtures, *Analytical Chemistry*, 56, 2124-2128, (1984).
- 35) W. A. Dietz, Response factors for gas chromatographic analysis, *Journal of Gas Chromatography*, 5, 68, (1967).
- 36) R. P. Walsh, J. V. Mortimer, New Way to test product quality, *Hydrocarbon Processing*, 153, (1971).

Capítulo III

RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CATALIZADORES PARA EL PROCESO DE HCS

3.1 Introducción.

A continuación se presenta una breve descripción de los catalizadores bifuncionales desarrollados en el presente trabajo y algunas de sus propiedades físicoquímicas evaluadas por las diferentes técnicas de investigación mencionadas en el capítulo anterior, para la estimación de parámetros fundamentales como el número de sitios catalíticos activos tanto ácidos como hidrogenantes (metálicos).

Los catalizadores desarrollados para este estudio se muestran en la Tabla 2.2.2, y abarcan desde un catalizador mono funcional ácido (relación ácido/metal máximo), catalizadores Mo/Alúmina mezclados con zeolita HZSM5 (relación ácido/metal media), y catalizadores Pt/alúmina con zeolita HZSM5 (relación ácido/metal baja).

Los catalizadores bifuncionales se prepararon mediante mezclas mecánicas de estos componentes, con el objeto de evitar alteraciones en la actividad catalítica de cada componente como pérdida de cristalinidad u oclusión de sitios activos. La relación ácido/metal de los catalizadores se modifica variando la proporción Metal:HZSM5, Esto se logra variando la carga de metal impregnado para variar el número de sitios metálicos en la superficie del soporte, de manera que se obtengan catalizadores con diferente relación ácido/metal. Finalmente un catalizador Mo-P(1.5%)/HZSM5(20%)-Al₂O₃, para verificar el efecto de las resistencias difusionales de los catalizadores mezclados mecánicamente.

Para soportar la interpretación de los resultados de reacción es necesaria una etapa de caracterización para analizar y cuantificar cada función de los sistemas catalíticos empleados.

En primer lugar se buscó estimar cuantitativamente los sitios catalíticos activos en la superficie de los catalizadores empleados, empleando técnicas de ²⁷Al-RMN para los sitios

ácidos y quimisorción de NO para sitios hidrogenantes de molibdeno. Por otra parte, fue necesario verificar si la técnica de mezclado mecánico empleada en la preparación de los catalizadores bifuncionales afecta la actividad catalítica del catalizador debido a un posible deterioro en la estructura cristalina de la zeolita o principalmente a las resistencias difusionales debido a la mayor distancia entre los distintos sitios catalíticos. Para esto se emplearon análisis de difracción de rayos X (DRX) y determinación del tamaño de partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM) respectivamente.

3.2 Resonancia magnética nuclear ^{27}Al -RMN

La técnica de resonancia magnética nuclear de sólidos brinda información fundamental acerca de la estructura cristalina de los compuestos presentes en la muestra analizada. La técnica de ^{27}Al -RMN se aprovecha para determinar los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica [1], los cuales generan un sitio ácido de Brönsted en la estructura superficial de la zeolita [2]. Este sitio ácido presenta la fuerza suficiente para llevar a cabo reacciones de hidroconversión.

Al analizar la coordinación mostrada por los átomos de aluminio presentes en la muestra de zeolita mediante un estudio de resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al -NMR) será posible establecer la relación entre los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica (sitios activos) y los octaédricos, de esta manera el porcentaje de aluminio en coordinación tetraédrica se tomará como índice para el cálculo del número de sitios activos del total de átomos de aluminio establecido por la relación Si/Al por gramo de material zeolítico.

El espectro obtenido en el estudio por ^{27}Al NMR para la zeolita HZSM5, presentado en la Figura 3.2.1, muestra un único pico intenso colocado en 52 ppm el cual está asociado con especies de aluminio tetraédrico presente en la estructura de la zeolita. Es posible apreciar también una pequeña señal en 0 ppm correspondiente a las especies de aluminio octaédrico localizado fuera de la estructura del material.

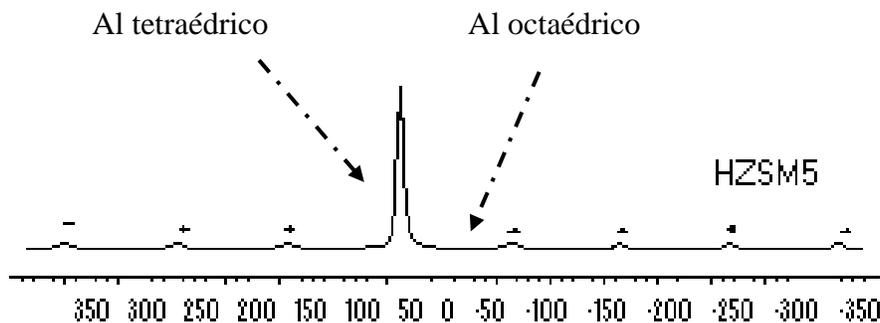


Figura 3.2.1. Espectro de ^{27}Al -NMR mostrando el porcentaje de aluminio en coordinación tetraédrica en la estructura de la zeolita HZSM-5.

En el caso de catalizadores bifuncionales (Figura 3.2.2-B) donde el molibdeno se incorpora a la zeolita, se genera una señal asociada a la presencia de aluminio octaédrico debido a la interacción entre el molibdeno y el aluminio que repercute en la cristalinidad de la zeolita.

Este efecto se inhibe mediante la co-impregnación de fósforo originando la formación de complejos fosfomolibdatos que conserva su estructura disminuyendo la interacción del metal con el aluminio del soporte [3], como se aprecia en la Figura 3.2.2-A, donde el pico correspondiente al aluminio octaédrico es eliminado por lo que la impregnación del metal en el soporte de zeolita-alúmina no presenta alteración en la estructura de la zeolita.

La impregnación del metal en los catalizadores mezclados mecánicamente no altera a la zeolita HZSM5. Por lo tanto, la intensidad relativa de las señales en los espectros de los catalizadores empleados, permite concluir que prácticamente la totalidad de átomos de aluminio presentes en la zeolita HZSM5 se encuentran en coordinación tetraédrica dentro de la estructura cristalina. Por lo que el número de sitios ácidos activos se estimaran relacionando en forma directa el contenido de aluminio en la zeolita establecido por la relación Si/Al.

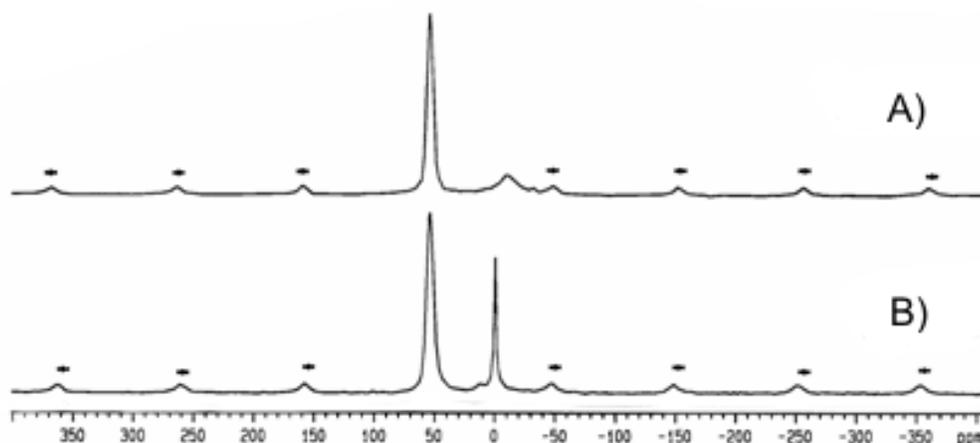


Figura 3.2.2. Espectros de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al para muestras Mo soportado en HZSM5. A) Mo(6%)-P(1.5%)/HZSM5, B) Mo(6%)/HZSM5.

La relación Si/Al es un parámetro importante ya que la fuerza ácida de los sitios catalíticos de la zeolita varía de manera inversa con la cantidad de átomos de aluminio presentes en su estructura [4, 5]. La zeolita HZSM5 empleada presenta una relación Si/Al con un valor de 80. La cual fue seleccionada buscando una función ácida suficientemente fuerte para llevar a cabo reacciones de arreglo molecular evitando la desintegración excesiva [4].

El cálculo de átomos de aluminio en la zeolita se realizó de manera teórica mediante la relación de pesos moleculares obteniendo su concentración atómica por gramo de material zeolítico. Los datos mostrados en la Tabla 3.2.1, corresponden a la concentración de sitios ácidos en el soporte del catalizador, los cuales se emplean para la estimación de la relación ácido/metal de los catalizadores de hidroconversión.

Tabla 3.2.1. Concentración teórica de átomos de aluminio generando sitios ácido de Brönsted en la zeolita HZSM5 con relación Si/Al = 80 empleada en la preparación de catalizadores de HCS y Si/Al =30.

% de zeolita en el catalizador.	Zeolita HZSM5 Si/Al = 80.	Zeolita HZSM5 Si/Al = 30.
	# Sitios ácidos /g cat	# Sitios ácidos /g cat
10	4.2569×10^{19}	6.3323×10^{19}
20	4.91391×10^{19}	1.2665×10^{20}
30	7.37087×10^{19}	1.8997×10^{20}
100	1.22848×10^{20}	6.33228×10^{20}

3.3 Difracción de rayos X (DRX).

La actividad catalítica se modifica seriamente por variaciones en las propiedades texturales de los catalizadores de manera independiente al tipo y fuerza de los sitios catalíticos. En el caso de materiales zeolíticos, ligeras variaciones en la estructura cristalina pueden causar cambios en la actividad y selectividad de los catalizadores en los experimentos de HCS. Tomando en cuenta esta posibilidad, se estableció un estudio mediante la técnica de difracción de rayos X para determinar los posibles cambios en la estructura cristalina de la zeolita HZSM5 desarrollados durante el proceso de preparación de los catalizadores bifuncionales.

Al comparar los espectros de difracción de las muestras de Zeolita HZSM5 y de la alúmina con los respectivos espectros de catalizadores bifuncionales de molibdeno mostrados en la Figura 3.3.1, resulta claro que la estructura cristalina del los catalizadores bifuncionales (Figuras 3.3.1 D y E) corresponde a la zeolita HZSM5 (Figura 3.3.1-A).

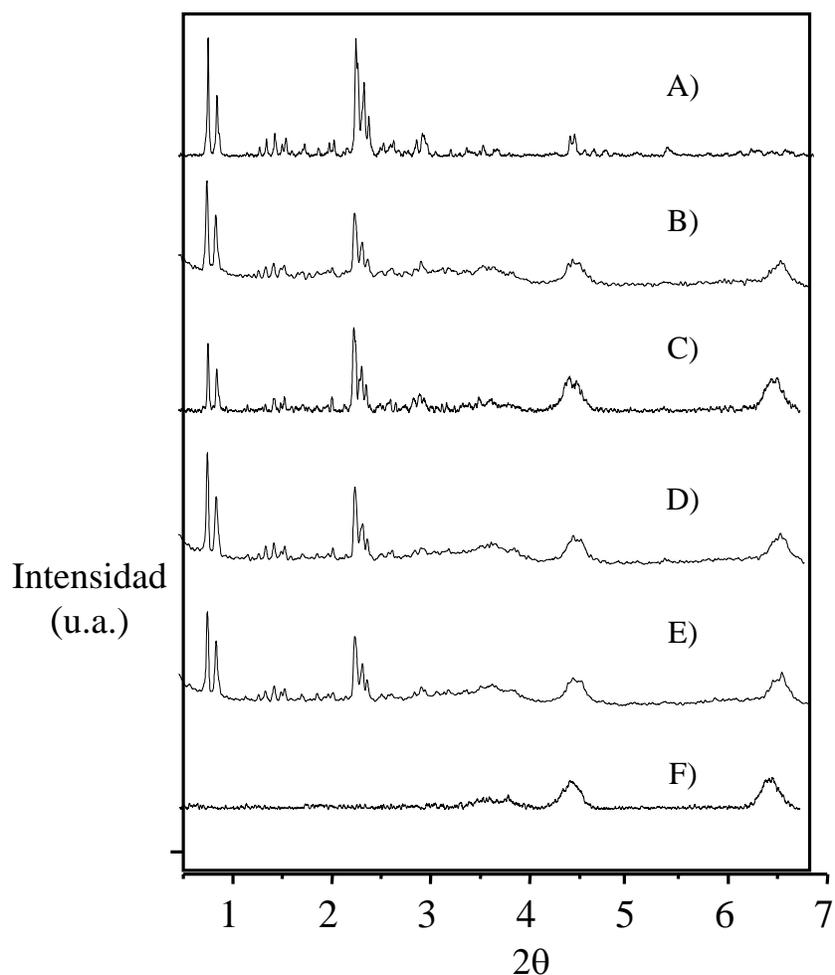


Figura 3.3.1. Espectros de Difracción de Rayos X (DRX) de Zeolita HZSM5 (A), mezcla mecánica $\text{Al}_2\text{O}_3 + (20\%)\text{HZSM5}$ (B), catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3 - (20\%)\text{HZSM5}$ (C), mezcla mecánica $\text{Mo}(6\%)\text{Al}_2\text{O}_3 + (20\%)\text{HZSM5}$ (D), catalizador $\text{Mo}(6\%)\text{Al}_2\text{O}_3 - (20\%)\text{HZSM5}$ (E) y Al_2O_3 (F).

En la misma figura podemos apreciar también que no existe cambio significativo en la estructura de la zeolita cuando la mezcla se lleva a cabo mecánicamente (Figura 3.3.1-B y D) y cuando la zeolita se incorpora a la matriz de alúmina (Figuras 3.3.1-C y E) por lo que podemos deducir que no existen alteraciones en la función ácida al usar mezclas

mecánicas. Los espectros de DRX obtenidos coinciden con los reportados en la literatura para catalizadores de hidroconversión similares [6, 7].

Otro punto de análisis mediante DRX fue el efecto del prensado sobre la estructura cristalina de la zeolita HZSM5. La resistencia mecánica de la zeolita HZSM5 es capaz de soportar un máximo de aproximadamente 15 toneladas [8]. El prensado de los catalizadores mezclados mecánicamente se realiza con aproximadamente 12 toneladas, por lo que se corría el riesgo de que la cristalinidad de la zeolita fuera alterada durante el proceso de preparación. Sin embargo, analizando los espectros de las mezclas mecánicas $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$, mostrados en la Figura 3.3.2, puede concluirse que la estructura de la zeolita no sufre daño durante el prensado de los catalizadores mezclados mecánicamente.

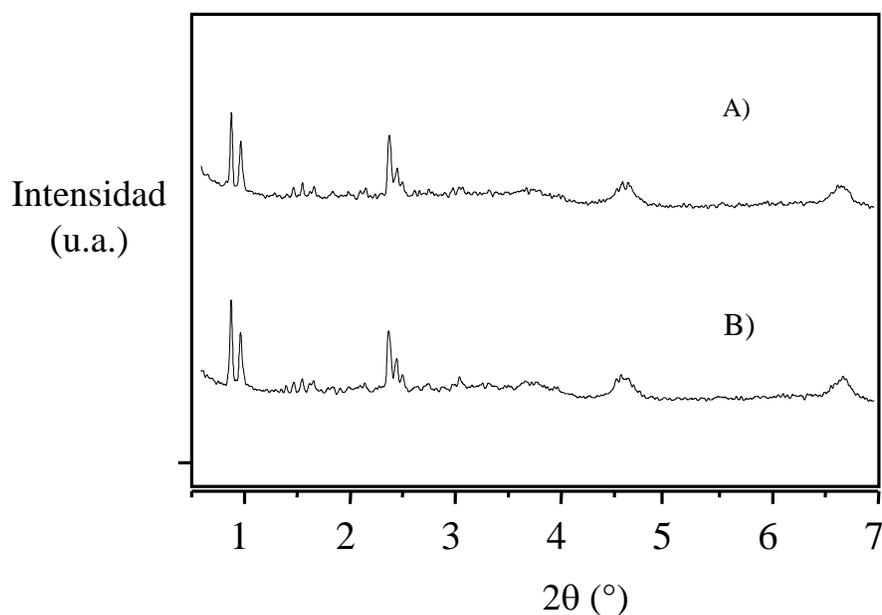


Figura 3.3.2. Espectros de difracción de rayos X (DRX) de mezclas mecánicas de alúmina y zeolita HZSM5. $\text{Al}_2\text{O}_3 + (20\%)\text{HZSM5}$ sin prensar (A) y $\text{Al}_2\text{O}_3 + (20\%)\text{HZSM5}$ prensada a 12 ton. (B).

En las Figuras 3.3.1 y 3.3.2, es posible apreciar una disminución en la intensidad de las señales características de la zeolita HZSM5 en las muestras de los catalizadores bifuncionales, lo cual podría identificarse como una alteración en la estructura cristalina, sin embargo este efecto es proporcional al porcentaje de zeolita contenido en la muestra [6], como se observa en la Figura 3.3.3, donde al variar el contenido de zeolita HZSM5 en el catalizador, la intensidad de los picos lo hace proporcionalmente.

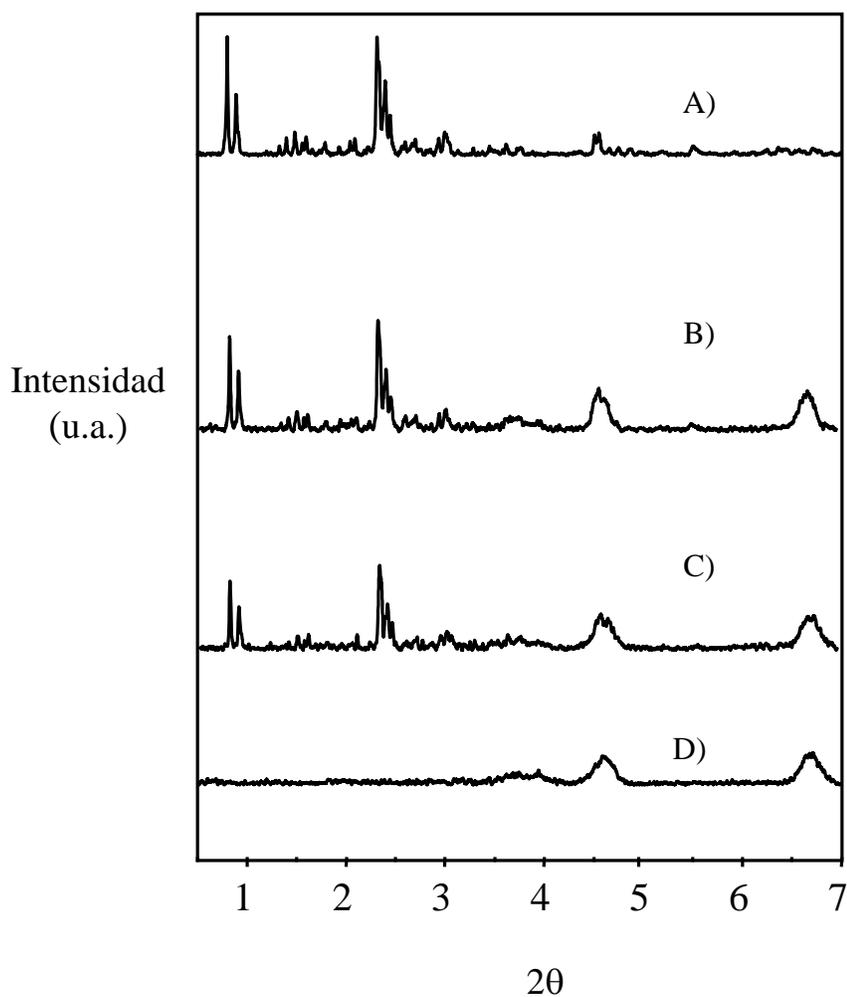


Figura 3.3.3. Espectros de difracción de rayos X (DRX) para catalizadores Al_2O_3 -HZSM5 con diferentes contenidos de zeolita HZSM5. HZSM5 (A) Catalizador Al_2O_3 - (30%)HZSM5 (B), catalizador Al_2O_3 - (20%)HZSM5 (C) y Al_2O_3 (D).

Con base en los resultados anteriores, podemos afirmar que no existe evidencia de alteraciones en la estructura cristalina de la zeolita durante los diferentes métodos de preparación de catalizadores bifuncionales empleados en este trabajo, por lo que es posible suponer que los sitios catalíticos ácidos no son afectados y pueden ser estimados teóricamente del contenido de aluminio en la zeolita.

3.4 Caracterización de la función metálica

La función metálica o hidrogenante de los catalizadores bifuncionales es determinante para la actividad del catalizador debido a que ella desarrolla reacciones de hidrogenación y des hidrogenación que conforman las etapas de inicio y término de las reacciones consecutivas presentes en el mecanismo de hidroconversión bifuncional. En el presente trabajo, la función metálica juega un papel importante, pues mediante la variación de esta función se modifica la relación ácido/metal del catalizador.

Los cambios en la intensidad de esta función catalítica en este trabajo se realizan cambiando el tipo y la concentración del metal en el catalizador. Cada metal utilizado en los procesos de hidrotratamiento muestra una actividad hidrogenante diferente. El platino es un metal noble ampliamente utilizado en catalizadores de hidrodésintegración [9-11] y reformación de naftas [11-15] por su gran capacidad hidrogenante, esta última propiedad permite que los catalizadores de platino presenten valores bajos de la relación ácido/metal. Por otro lado, un metal de transición como es el Molibdeno en forma sulfurada presenta características hidrogenantes [16] tales que se generan catalizadores con relación ácido/metal relativamente mayor.

Para cada tipo de metal específico, se estimó cuantitativamente la relación ácido/metal de catalizadores modificando la cantidad de metal impregnado en el soporte.

La relación ácido/metal se estima relacionando directamente el número de sitios catalíticos activos del soporte ácido, calculados con el número de átomos de Aluminio presentes en la zeolita, y el número de sitios activos metálicos.

Para la estimación de los sitios activos en los catalizadores de platino se considera que cada átomo de platino impregnado en la alúmina, al encontrarse en estado reducido

(metálico) genera un sitio hidrogenante. La estimación se realiza considerando que el platino esta bien disperso en la superficie de la alúmina, ya que al impregnar cantidades pequeñas de ácido cloroplatínico sobre alúmina se obtiene una fase metálica bien dispersa [17-19], esto es debido a la atracción electrostática entre la superficie de la alúmina y los aniones de platino en solución.

Con las consideraciones anteriores, se estimo la cantidad de sitios catalíticos metálicos en catalizadores de Pt/Alúmina como se muestra en la Tabla 3.4.1. Cuyas relaciones ácido/metal resultantes coinciden estudios anteriores [20]

Tabla 3.4.1. Estimación teórica de sitios de platino metálico en catalizadores Pt/Al₂O₃, y los valores del balance ácido/metal en la mezcla mecánica.

Catalizador Bifuncional	# sitios metálicos / g cat.	Relación ácido/metal + 20% HZSM5 (Si/Al = 80)
Pt(0.01%)/Al ₂ O ₃	3.0869 x 10 ¹⁷	99.5
Pt(0.05%)/Al ₂ O ₃	1.5435 x 10 ¹⁸	19.9
Pt(0.2%)/Al ₂ O ₃	61739 x 10 ¹⁸	4.97

Al estimar teóricamente lo sitios metálicos de platino se establece una relación lineal inversa entre el platino impregnado y el balance ácido metal del catalizador bifuncional al mantener constante la función ácida.

Para catalizadores sulfurados de Molibdeno la cantidad de sitios catalíticos requiere ser estimada experimentalmente por quimisorción de moléculas sonda.

3.4.1 Quimisorción de NO

La función metálica en catalizadores sulfurados de molibdeno fue estimada mediante la adsorción química de óxido nítrico (NO). La molécula de NO presenta la cualidad de solo ser adsorbida por los sitios hidrogenantes “activos” de sulfuro de molibdeno y no en el soporte, por lo que brinda una medición de sitios catalíticos activos y accesibles a los hidrocarburos [21, 22].

La adsorción de NO fue cuantificada para los catalizadores de Molibdeno mediante quimisorción dinámica por pulsos sobre muestras pre-sulfuradas de los diferentes catalizadores Mo(x)/Al₂O₃, y de Mo(x)/ Al₂O₃-(20%)HZSM5, desarrollados en este estudio. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.4.2.

Tabla 3.4.2. Resultados de la adsorción de óxido nítrico (NO) en catalizadores sulfurados de Mo(x)/Al₂O₃, y Mo(x)/ Al₂O₃-(20%)HZSM5.

Catalizador	NO quimisorbido ($\mu\text{mol} / \text{g}$)
Mo(3) / Al ₂ O ₃ .	14.849
Mo(6) / Al ₂ O ₃ .	16.229
Mo(9) / Al ₂ O ₃ .	18.55
Mo(6) / Al ₂ O ₃ -(20%)HZSM5	37.511
Mo(9) / Al ₂ O ₃ -(20%)HZSM5	41.975

En el caso de catalizadores de molibdeno soportado en HZSM5 (20)-Al₂O₃, la cantidad de óxido nítrico adsorbido se incrementa con respecto a los catalizadores correspondientes de molibdeno soportado en alúmina. Este fenómeno es atribuido a una posible retención de las moléculas de NO en las cavidades de la zeolita, ya que la variación de NO adsorbido con respecto a la cantidad de molibdeno es proporcional como se aprecia en la Tabla 3.4.1.

De los datos anteriores, se observa una relación entre la cantidad de molibdeno incorporado al soporte y la cantidad de NO adsorbido por el catalizador, lo cual indica que el número de sitios hidrogenantes activos, considerando la adsorción de 2 moléculas de NO por sitio catalítico, es directamente proporcional a la concentración de metal en el catalizador. Así mismo, este resultado indica una buena dispersión del metal sobre el soporte concordando con estudios anteriores [6]. De lo anterior, resulta claro que la cantidad de sitios activos aumentan proporcionalmente con la cantidad de metal incorporado al catalizador. (Figura 3.4.1).

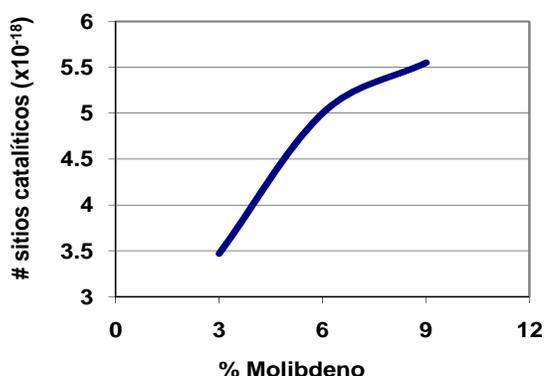


Figura 3.4.1. Número de Sitios catalíticos vs porcentaje de metal impregnado en catalizadores pre-sulfurados de molibdeno.

3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Para el análisis de la interacción entre los diferentes sitios catalíticos participantes en el mecanismo bifuncional, es imprescindible estimar la distancia existente entre ellos y con base en ella determinar la importancia de las resistencias difusionales en las reacciones de hidroconversión.

Por un lado el tamaño de partícula del catalizador permite evaluar las resistencias difusionales externas, mientras que el tamaño del cristal de la zeolita es un indicador de la distancia entre diferentes sitios catalíticos en la superficie del catalizador estimando así las resistencias al mecanismo bifuncional. La distancia entre los sitios catalíticos para muestras

de catalizadores mezclados mecánicamente es mayor debido a que diferentes tipos de sitios catalíticos se encuentran en partículas independientes. Para estimar estas distancias se determinaron las dimensiones promedio de las partículas del catalizador.

Para la determinación del tamaño de partícula, muestras de catalizadores fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) cuyas imágenes se muestran en la Figura 3.5.1.

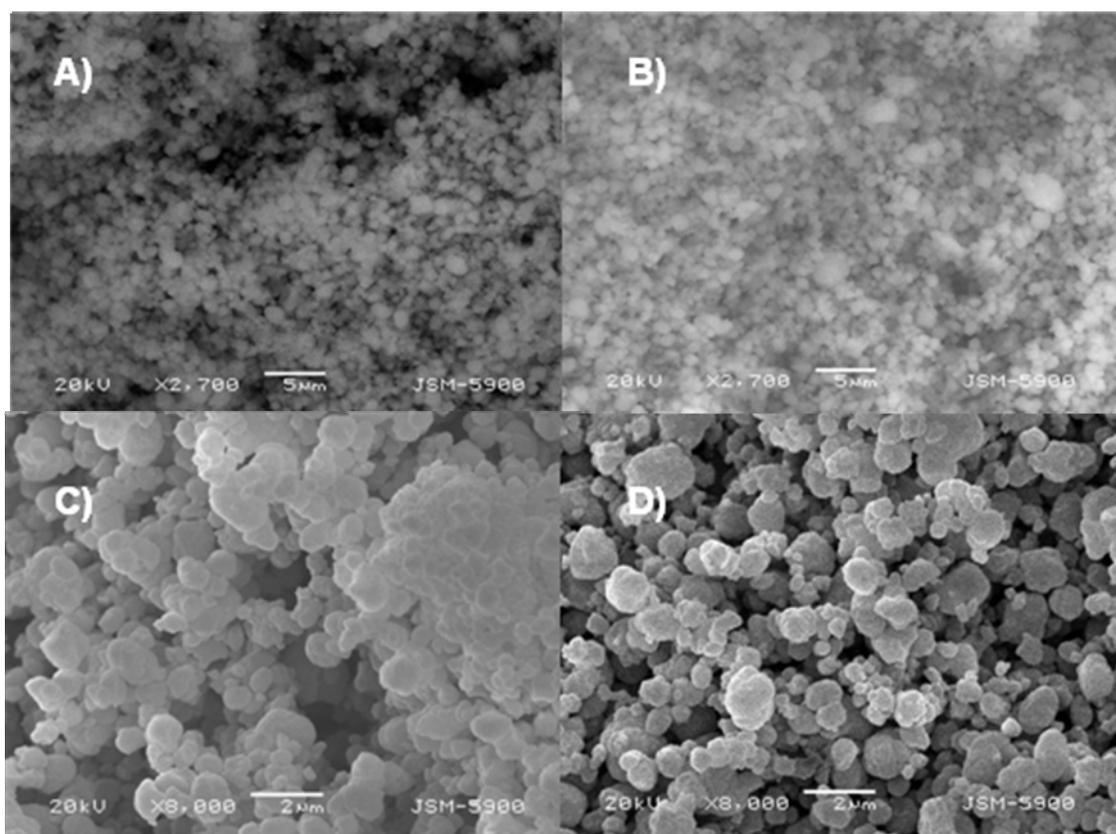


Figura 3.5.1.- Imágenes de microscopía electrónica de Barrido (SEM) para catalizadores Mo/ Al₂O₃. (A), Pt/ Al₂O₃. (B), Mo/ Al₂O₃-(20%)HZSM5 (C) y HZSM5 (D)

Por medio de esta técnica es posible la obtención de información acerca del tamaño promedio de las partículas tanto de la zeolita HZSM5 como de los catalizadores de molibdeno o platino soportados en alúmina y del catalizador Mo/ HZSM5(20)-Al₂O₃. Los

resultados de la medición sobre los diferentes tamaños de partícula se muestran en la Tabla 3.5.1. Estos datos serán empleados posteriormente en el capítulo 4 en la sección 4.1.2 (3.3.1.2) para el cálculo y estimación de las resistencias difusionales, en los catalizadores de hidroconversión utilizados, a nivel inter-partícula e intra-partícula.

Tabla 3.5.1. Datos de Tamaño característico de partícula para los catalizadores utilizados en las reacciones de hidroconversión.

	Mo/Al₂O₃-HZSM5 (μm)	Mo/Al₂O₃ + HZSM5 (μm)
Conteo	110	70
Mínimo	16.66	0.86
Máximo	62.87	1.92
Media	42.90	1.40
Desviación Standard	11.5310732	0.3597

3.6 Comentarios generales de caracterización físicoquímica de catalizadores de hidroconversión.

Los estudios de caracterización presentados anteriormente permiten establecer cuantitativamente cada una de las funciones catalíticas desarrolladas en los catalizadores de hidroconversión, como son la función ácida y la función metálica que tiene actividad hidrogenante y des hidrogenante.

Las propiedades ácidas de los catalizadores son generadas por sitios ácidos de Brönsted que tiene lugar en los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica presentes en la estructura cristalina de la zeolita, mientras que la función metálica se genera por sitios catalíticos de platino metálico (pre-reducido) y de molibdeno pre-sulfurado.

El balance funcional ácido/metal del catalizador se determina mediante la relación directa entre la cantidad de sitios ácidos y metálicos existentes. Los sitios ácidos se

mantienen constantes fijando la proporción de zeolita en el catalizador ya que estos no se ven afectados durante el proceso de preparación de los diferentes catalizadores como se observó mediante los estudios por DRX y ^{27}Al -RMN, por lo que la relación ácido/metal del catalizador es función únicamente de la cantidad de sitios metálicos.

De acuerdo a los resultados de adsorción química de NO se determinó que la cantidad de sitios metálicos activos de sulfuro de molibdeno, es proporcional a la cantidad de molibdeno incorporado al soporte gracias a que se obtiene una buena dispersión en el mismo. En el caso de los catalizadores de Platino, se presume la existencia de una relación proporcional entre el metal incorporado y la cantidad de sitios activos debido a que la impregnación de platino sobre alúmina a bajas concentraciones, se obtienen dispersiones cercanas al 99%.

De esta manera la relación ácido metal del catalizador se modificó con el tipo y cantidad de metal incorporado al catalizador de hidroconversión.

El valor de la relación ácido/metal de los catalizadores formulados se muestra en la Tabla 3.6.1 en donde el límite superior de la relación ácido/metal es evaluado mediante un catalizador mono funcional ácido.

Tabla 3.6.1. Valores estimados de la relación ácido/metal de catalizadores de hidroconversión empleados.

Catalizador	Relación ácido/metal
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM5}(20)$	∞ (Alta)
$\text{Mo}(3)/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM5}(20)$	0.6721
$\text{Mo}(6)/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM5}(20)$	0.3359
$\text{Mo}(9)/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM5}(20)$	0.2239
$\text{Pt}(0.01)/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM5}(20)$	97.5(Baja)
$\text{Pt}(0.05)/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM5}(20)$	19.5(Baja)
$\text{Pt}(0.2)/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM5}(20)$	4.9(Baja)

A medida que se incrementa la cantidad de metal en el catalizador la relación ácido/metal disminuye proporcionalmente. Así mismo, la capacidad hidrogenante intrínseca del metal utilizado altera este balance por lo que los catalizadores de platino muestran relaciones ácido/metal menores con respecto a los catalizadores de molibdeno sulfurado.

La variación en la magnitud de la relación ácido/metal debida al tipo de metal utilizado es posteriormente estimada mediante un modelo matemático empleando los datos cinéticos de las reacciones de hidroconversión.

REFERENCIAS

- 1) W. Zhang, D. Ma, X. Na, X. Liu, X. Bao, X. Guo, X. Wang, methane Dehydroaromatization over Mo/HZSM5 in the absence of oxygen: A Multinuclear Solid-state NMR study of the interaction between supported Mo species and HZSM5 zeolite with different crystal sizes, *Journal of Catalysis*, 188, 393-402, (1999).
- 2) D. Olson, W. Haag, R. Lago, Physicochemical and Catalytic Properties of HZSM-5 Zeolites Dealuminated by the Treatment with Steam, *Journal of Catalysis*, 61, 390, (1980).
- 3) S. Bates, R. Van Santen, The Molecular basis of zeolite catalysis; a Review of theoretical simulations, *Advances In Catalysis*, 42, 1, (1998).
- 4) R. Le Van Mao, T. S. Le, M. Fairbairn, A. Muntasar, S. Xiao, G. Denes, ZSM-5 Zeolite with enhanced acidic Properties, *Applied Catalysis A. General*, 185, , 41-52, (1999).
- 5) K. Sillar, P. Burk, Calculation of the properties of acid sites of the zeolite ZSM-5 using ONIOM method, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 589–590, 281–290, (2002).
- 6) H. González, “Análisis de la hidroconversión selectiva de mezclas modelo de gasolina sobre catalizadores Metal/HZSM5-Alumina”, Tesis para obtener el grado de doctor en ingeniería, Facultad de Química, UNAM, (2003).

- 7) B. Li, S. Li, N. Li, H. Chen, W. Zhang, X. Bao, B. Lin, Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 244–253, (2006).
- 8) W.H. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, 4 Ed., (1996).
- 9) J. W. Thybaut, C. S. Laxmi Narasimhan, J F. Denayer, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, G. B. Marin, Acid-Metal Balance of a Hydrocracking Catalyst: Ideal versus Nonideal Behavior, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research*, 44 (14), 5159-5169, (2005).
- 10) W. Souverijns, J. A. Martens, G. F. Froment, P. A. Jacobs, Hydrocracking of Isoheptadecanes on Pt/H-ZSM-22: An Example of Pore Mouth Catalysis, *Journal of Catalysis*, 174, 177–184, (1998).
- 11) F. Alvarez, F.R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes, *Journal of Catalysis*, 162, 179–189, (1996).
- 12) C. L. Pieck, M.B. Gonzalez, J. M. Parera, Total metallic dispersion of sulfided Pt-Re/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts, *Applied catalysis. A, General*, 205, 2, 305-312, (2001).
- 13) G. J. Arteaga, J. A. Anderson, C. H. Rochester, Effects of Catalyst Regeneration with and without Chlorine on Heptane Reforming Reactions over Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 187, 219–229, (1999).
- 14) A. K. Neyestanaki, P. M. Arvela, H. Backman, H. Karhu, T. Salmi, J. Väyrynen, D. Y. Murzin, Gas-phase hydrogenation of O-xylene over Pt/alumina catalyst, activity, and stereo selectivity, *Journal of Catalysis*, 218, 267–279, (2003).
- 15) A. S. Belyi, M. D. Smolikov, D. I. Kir'yanov, I. E. Udras, Modern views on the state of platinum in supported catalysts for production of motor fuels, *Russian J. Gen. Chem.*, 77, 12, (2007).
- 16) M. Sun, J. Adjaye, A. E. Nelson, Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 263, 131–143, (2004).
- 17) P. Denton, A. Giroir-Fendler, H. Praliaud., M Primet, Role of the Nature of the Support (Alumina or Silica), of the Support Porosity, and of the Pt Dispersion in the Selective

- Reduction of NO by C₃H₆ under Lean-Burn Conditions, *Journal of Catalysis*, 189, 410–420, (2000).
- 18) F. Moreau, S. Bernard, N. Gnep, S. Lacombe, E. Merlen, M. Guisnet, Ethylbenzene Isomerization on Bifunctional Platinum-Alumina-Mordenite Catalysts, *Journal of Catalysis*, 202, 402–412, (2001).
- 19) F. Moreau, N. Gnep, S. Lacombe, E. Merlen, M. Guisnet, Ethylbenzene isomerization on bifunctional platinum aluminamordenite catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 1469–1476, (2002).
- 20) T. F. Degnan, C. R. Kennedy, (1993), Impact of catalyst acid/metal balance in hydroisomerization of normal paraffin, *AIChE J.*, 39, 4, 607-614, (1993).
- 21) N. Topsøe, H. Topsøe, Adsorption studies on hydrodesulfurization catalysts : I. Infrared and volumetric study of NO adsorption on alumina-supported Co, Mo, and Co-Mo catalysts in their calcined state, *Journal of Catalysis*, 75, 2, 354-374, (1982).
- 22) M. T. Bueno Carmona, Caracterización de catalizadores de hidrotratamiento por la técnica de quimisorción (adsorción de moléculas sonda), Tesis para obtener el grado de maestro en ingeniería, Facultad de Química, U.N.A.M. (1995).

Capítulo IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ANÁLISIS DEL PROCESO DE HCS

4.1. Introducción.

A continuación se presenta una breve descripción del efecto tanto del catalizador como de las condiciones de operación en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva a partir de los resultados de actividad catalítica de cada uno de los catalizadores elaborados, así como los mecanismos de reacción propuestos.

Para el estudio de las reacciones de hidroconversión catalítica selectiva y su comportamiento en términos del balance ácido/metal de catalizadores bifuncionales, se realizó la formulación de diferentes catalizadores bifuncionales en un intervalo amplio del balance ácido /metal. Por este motivo se desarrollaron catalizadores metálicos soportados en alúmina considerando como función metálica, el uso de Molibdeno en forma sulfurada y de Platino en forma reducida. Se eligió al sulfuro de Molibdeno debido al buen balance entre el rendimiento líquido y el índice de octano mostrado en estudios anteriores [1-4], y el platino como caso extremo de una relación ácido/metal baja, debido a su gran capacidad de hidrogenación.

Para generar un mecanismo bifuncional fue necesario incorporar al catalizador un componente de características fuertemente ácidas como son las zeolitas, para este caso, la zeolita HZSM-5 brinda una gran densidad de sitios activos en una estructura ordenada [5-7], además proporciona una selectividad de forma restringiendo la formación de moléculas más voluminosas [8-11].

El estudio de actividad catalítica del catalizador se lleva a cabo por medio de experimentos de reacción a las condiciones de operación del proceso de hidroconversión catalítica selectiva para cada uno de los catalizadores desarrollados y analizando el

comportamiento cinético de las reacciones de HCS, así como también el efecto de cada catalizador en la selectividad del proceso.

La actividad catalítica se caracteriza como la conversión de reactivos a productos. Por su parte, la selectividad del catalizador hacia un producto se define como la relación del rendimiento del producto entre la sumatoria de los rendimientos de los productos alternos [12]. En este estudio simplemente se calcula como el porcentaje de la composición molar del producto sobre la sumatoria de la composición molar de los productos que conforman la mezcla de reacción.

Para establecer las bases para el estudio experimental en el equipo de reacción utilizado, se llevan a cabo experimentos preliminares los cuales se comentan en la sección 4.2 para garantizar los resultados obtenidos. Las reacciones de hidroconversión siguen un mecanismo bifuncional conocido [13], en el cual existe una contribución entre las funciones ácida y metálica. (ver Figura 4.1.1).

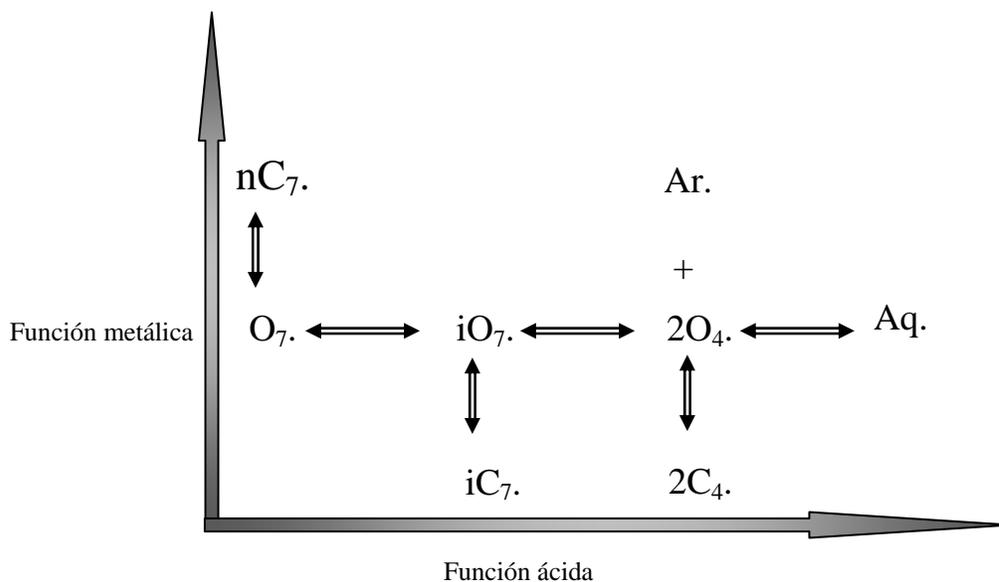


Figura 4.1.1. Esquema simplificado de las reacciones del proceso de hidroconversión catalítica selectiva. nC_7 . n- heptano, O_7 . Heptenos, iO_7 . Isoheptenos, iC_7 . Isoheptanos, O_4 . Olefinas pequeñas (nC_3 y nC_4), C_4 . Parafinas pequeñas (nC_3 y nC_4), Ar. Aromáticos (Tol), Aq. Aromáticos alquilados (C_9 , C_{10} , C_{11}).

Para que este mecanismo se lleve a cabo, la molécula debe poder ser adsorbida en cualquiera de los dos sitios catalíticos indistintamente. De esta manera el funcionamiento del catalizador, en términos de actividad catalítica y selectividad, dependerá tanto de la concentración de sitios ácido como de sitios metálicos.

Sin embargo, los procesos de transporte juegan un papel importante en la actividad de estos catalizadores. Al ser preparados mecánicamente, ambos sitios catalíticos se encuentran en partículas independientes, por lo que las resistencias difusionales al transporte inter-partícula podrían inhibir el mecanismo bifuncional alterando significativamente la actividad del catalizador, por lo que resulta necesario verificar su importancia relativa. Las resistencias difusionales internas son características de las cavidades de la zeolita, pues brindan la selectividad de forma requerida por el catalizador modificando la selectividad con respecto a catalizadores de tamaño de poro mayor. La evaluación de estas resistencias difusionales se comenta en la sección 4.2.1.

Posteriormente se evaluaron las funciones catalíticas de los catalizadores, por lo que se realizaron experimentos utilizando catalizadores cuyo único aporte ácido es el brindado por la alúmina. Estos experimentos permiten establecer la aportación de la alúmina a la acidez, así como las reacciones de hidroconversión importantes sobre catalizadores con relación ácido/metal pequeña comentadas en la sección 4.3. Mientras que en las secciones 4.4 y 4.5, se analiza el efecto sobre los mismos del tamaño de poro en la red zeolítica y de la relación Hidrógeno/Hidrocarburos respectivamente.

En la Sección 4.6, se estudiarán las reacciones de hidroconversión selectiva sobre catalizadores con relación ácido/metal altas empleando catalizadores Pt/Al₂O₃+ (20)HZSM5, y en la sección 4.7, el estudio se repite sobre catalizadores Mo/Al₂O₃+ (20)HZSM5 presulfurados brindando valores intermedios de la relación ácido/metal.

Los experimentos de hidroconversión se desarrollaron utilizando una mezcla ternaria característica de los cortes de gasolina tratada. En un trabajo anterior [3] se evaluaron las reacciones de hidroconversión para los componentes puros de la mezcla, así como para sus mezclas binarias en el equipo de reacción y a las condiciones de operación utilizadas en este trabajo. Estos experimentos mostraron que las reacciones llevadas a cabo concuerdan con las comentadas en el capítulo 1, de acuerdo al mecanismo bifuncional de Weisz [13].

Finalmente se analizará el efecto de la relación ácido/metal sobre los productos de las reacciones de hidroconversión selectiva en la sección 4.8.

El análisis de los resultados de los experimentos de actividad catalítica permitirá establecer la complejidad del proceso de hidroconversión y comprender a profundidad su comportamiento para su modelamiento y simulación posterior.

4.2. Experimentación preliminar

Antes de evaluar el comportamiento de los catalizadores de hidroconversión, fue necesario determinar si en los experimentos de actividad catalítica realizados, existían fenómenos físicos que alteraran el comportamiento aparente de las reacciones de hidroconversión, tales como la desactivación del catalizador, la pérdida de producto líquido por problemas de diseño del equipo o resistencias difusionales en las partículas de los catalizadores empleados. Los experimentos se realizaron con el procedimiento y equipo descritos en la sección 2.4.

Primeramente se realizaron experimentos de hidroconversión catalítica selectiva para cada componente de la mezcla modelo de manera individual empleando un catalizador bifuncional $\text{Mo}(3\%)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(20\%)\text{HZSM-5}}$ y condiciones de operación de $T = 315\text{-}555^\circ\text{C}$, $P = 28 \text{ Kg/cm}^2$, $\text{H}_2/\text{Hidrocarburo} = 2$ y $\text{WHSV} = 30 \text{ h}^{-1}$. Los datos adquiridos se resumen a continuación:

- a) n-heptano. La conversión fue del 34% a 315°C y del 59% a 355°C , los productos principales fueron compuestos parafínicos ligeros de 3 y 4 átomos de carbono. Los compuestos con 5, 6 y 7 átomos de carbono son principalmente parafinas ramificadas, la producción de ciclo parafinas y aromáticos es menor al 0.6% y 0.48% respectivamente. No se encuentran compuestos mayores de 8 átomos de carbono en porcentajes mayores al 0.4%. Por lo tanto las reacciones a considerar son solamente de isomerización e hidrodeseintegración.
- b) Metilciclohexano. Las conversiones se determinaron en 9.2% a 315°C y 14.6% a 355°C , las cuales son pequeñas con respecto a las determinadas con n-heptano,

Los productos principales son principalmente ligeros como el propano ($Y = 46\%$) dimetilciclopentanos producto de reacciones de reducción de anillo. Se producen heptanos ramificados producto de reacciones de apertura de anillo a bajas concentraciones (7.6%). Los compuestos aromáticos como el tolueno se detectaron en concentraciones menores al 4%, por lo que las reacciones de aromatización no se consideran importantes a las condiciones de operación utilizadas. Compuestos mayores de 8 átomos de carbono solo se detectaron en trazas.

- c) Tolueno. A las condiciones de operación utilizadas, las conversiones del tolueno son solo de 1.3% a 315°C y 2.8% a 355°C. Los productos principales son compuestos ligeros de 3 átomos de carbono. Las reacciones de desaromatización no son favorecidas a estas condiciones pues los compuestos nafténicos solo se detectan en 0.03%.

Los datos anteriores permiten establecer que las reacciones de ciclización del n-heptano y la aromatización del metilciclohexano son despreciables a las condiciones de operación estudiadas, de acuerdo con análisis previos con compuestos y condiciones de operación similares [3].

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores desarrollados se llevan a cabo experimentos de hidroconversión con $WHSV = 30 \text{ h}^{-1}$, en los cuales el tiempo de reacción se prolonga hasta 12 horas para determinar si existía una desactivación apreciable con respecto a la conversión global de reactivos (X_T) de la mezcla de hidrocarburos alimentada, la cual se determina como se muestra en la ecuación 2.6.2.

Los resultados de estos experimentos mostrados en la Figura 4.2.1, muestran que la actividad de los catalizadores evaluados permanece constante a temperatura de 355°C, presión de 28 Kg/cm², y relación Hidrógeno /Hidrocarburo de 2. Por lo que se concluye que no hay presencia de desactivación catalítica en los catalizadores utilizados en los experimentos de hidroconversión desarrollados.

La resistencia a la desactivación por formación de carbón es característica de la zeolita HZSM5 debido a su estructura cristalina la cual minimiza la polimerización de fragmentos olefínicos a las condiciones de operación empleadas en el estudio [8].

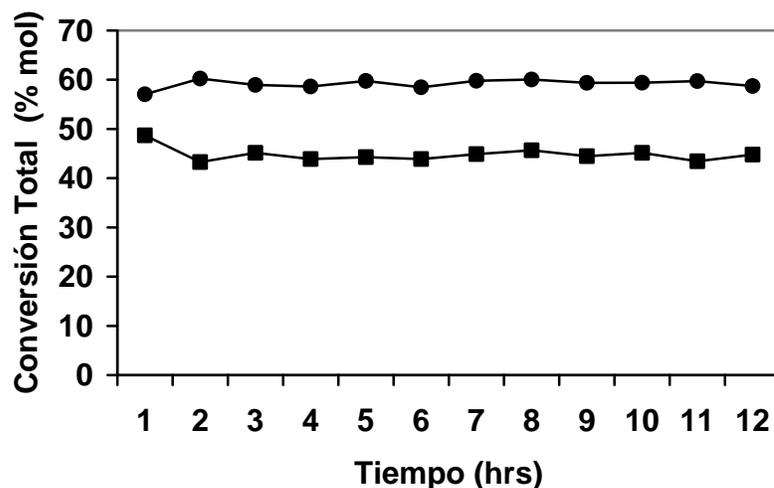


Figura 4.2.1. Variación de la conversión total con respecto al tiempo de operación de catalizadores Mo(6%)/Al₂O₃-(20%)HZSM5 (■) y Pt(0.2%)/Al₂O₃-(20%)HZSM5 (●) a 355°C, 28 kg/cm², WHSV = 30 hr⁻¹ y H₂/HC = 2.

El cálculo del rendimiento líquido se establece mediante la diferencia volumétrica entre la mezcla de hidrocarburos líquida alimentada y la recolectada durante el muestreo. Para verificar si la variación del rendimiento era solamente atribuible a la producción de gases ligeros fue necesario realizar experimentos con las mismas condiciones de operación en ausencia de catalizador por lo que el empaque es solo material inerte (carborondum). Con estos experimentos se registraron las variaciones en las mediciones del rendimiento líquido y la conversión total para cada repetición. Se observó que existe variaciones del rendimiento líquido debido a que fracciones pequeñas de los reactivos (<1%) escapan del reactor en fase gaseosa y debes ser consideradas al analizar la muestra en fase gas. Se determinó también que a las condiciones de reacción utilizada en los experimentos realizados no se presentan reacciones de desintegración térmica.

La figura 4.2.2, muestra los datos obtenidos de los experimentos de hidroconversión en ausencia de catalizador, donde las variaciones en el rendimiento líquido se incrementan con la temperatura del 2% a 315°C hasta un máximo de 5% a 355°C. Sin embargo la conversión total calculada a partir de los análisis de las muestras líquida y gaseosa se

encuentra en un rango menor al 1 % a cualquier temperatura, por lo que para cada experimento se realizara el ajuste del rendimiento de gases ligeros mediante el análisis de la muestra gaseosa.

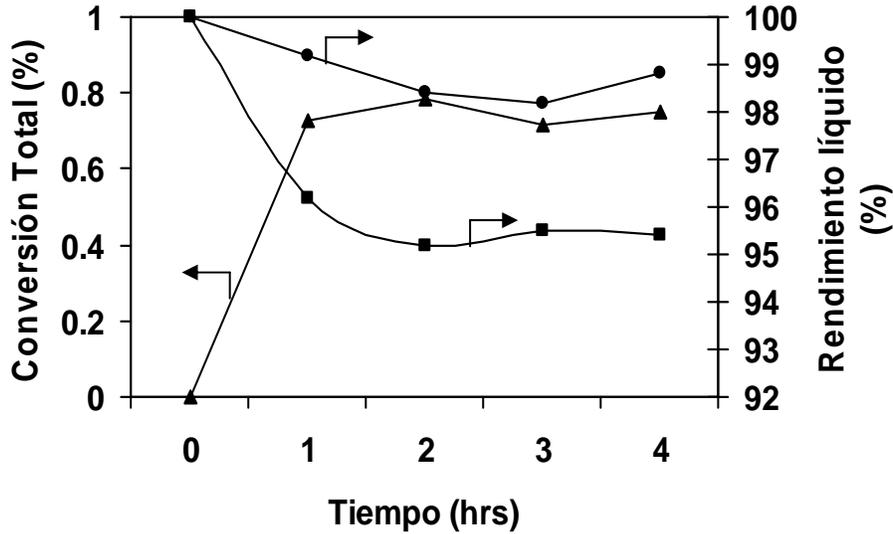


Figura 4.2.2. Variación de la conversión total a 355°C (▲) y del rendimiento líquido en experimentos de hidrogenación en ausencia de catalizador a 355°C (■) y 315°C (●), con 28 kgf/cm², WHSV = 30 hr⁻¹ y H₂/HC = 2.

4.2.1. Resistencia difusionales externas.

La presencia de fenómenos difusionales en reacciones heterogéneas es indudable, por lo que es preciso estimar su efecto sobre la cinética de dichas reacciones.

Las resistencias externas a la partícula de catalizador dependen principalmente del flujo de alimentación [12], por esta razón se realizaron experimentos variando los flujos de alimentación manteniendo constante el tiempo de contacto (W_{cat}/F_0) modificando proporcionalmente la cantidad de catalizador en el empaque.

La figura 4.2.3 muestra la variación de la conversión total de los experimentos de hidrogenación con respecto a las variaciones del flujo de alimentación. El flujo base es el

empleado para los experimentos de actividad catalítica, el cual consiste en 18 ml/hr de mezcla líquida de hidrocarburos y 120 ml/hr de hidrógeno alimentados a un empaque con 0.5g de catalizador $\text{Mo}(6\%)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(20\%)\text{HZSM5}}$ a 355°C y 28 Kg/cm^2 .

En la figura 4.2.3 se puede observar que la conversión total alcanza un valor de 48% y permanece constante en el intervalo de operación del flujo base por lo que este tipo de resistencias difusionales pueden considerarse de poca importancia en el presente estudio lo cual concuerda con estudios anteriores [14].

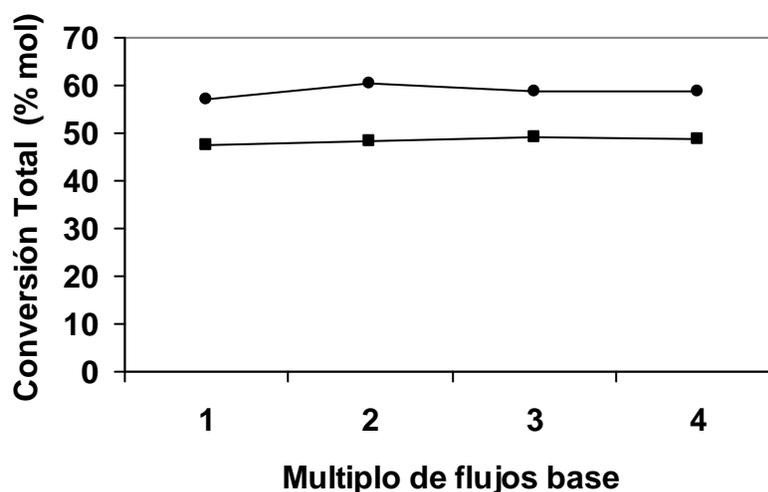


Figura 4.2.3. Verificación experimental del efecto de las resistencias externas sobre la actividad catalítica de catalizadores $\text{Mo}(6\%)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(20\%)\text{HZSM5}}$ (■) y $\text{Pt}(0.2\%)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(20\%)\text{HZSM5}}$ (●) a 355°C , con relación $\text{H}_2/\text{HC} = 2$.

4.2.2. Resistencia difusionales internas

El tipo de catalizadores propuestos para el proceso de hidroconversión requiere de propiedades de selectividad de forma por lo que las resistencias difusivas en el interior de la partícula son importantes. Para establecer la importancia de las resistencias al transporte de masa sobre los resultados observables de rapidez de reacción se emplearon criterios en los cuales se asegura que el factor de efectividad mayor a 0.95.

El tipo de catalizadores utilizados cuenta con un sistema poroso bimodal con micro poros en la zeolita HZSM5 y meso poros en la alúmina. La alúmina presenta poros con dimensiones entre 1 nm a 7 nm en los cuales las resistencias difusionales internas o intra-partícula pueden ser estimadas por criterios convencionales como el criterio de Mears [15] para transporte dentro de los poros del catalizador, el cual determina la relación entre la velocidad de difusión y la velocidad de reacción en el interior de la partícula mediante un número adimensional de Damköhler.

Por su parte la zeolita HZSM5 presenta micro poros rectos de 0.53 x 0.56 nm y en “zig-zag” de 0.51 x 0.55nm. El tamaño de estos poros es similar a los radios críticos de las moléculas de hidrocarburos tratados, actuando como una malla molecular y por lo tanto generando impedimentos estéricos [7, 8, 11]. Estas restricciones son deseables ya que brindan las propiedades deseadas de selectividad de forma al catalizador, así como una disminución en la formación de precursores de carbón en el interior de los poros impidiendo la desactivación catalítica [8]. Las resistencias difusionales en los poros de la zeolita o resistencias intra-cristal controlan el acceso a los sitios catalíticos ácidos del catalizador, y por lo tanto al mecanismo bifuncional del catalizador. Las resistencias intra-cristal serán evaluada por el criterio de Weisz [13], el cual determina si estas resistencias limitan al mecanismo bifuncional para un compuesto dado.

4.2.2.1. Estimación de las resistencias difusionales intra-partícula.

Para estimar la influencia de las resistencias internas presentes en los macro poros de la alúmina se empleo el criterio tradicional de Mears [15, 16], evaluado mediante un experimento de hidroconversión operando el reactor de modo diferencial con 0.2g de catalizador Mo(6%)Al₂O₃-(20%)HZSM5 a 315°C y 28 Kg/cm² y relación H₂/HC=2. El criterio establece que para asegurar que la difusión sea adecuada $n > 0.95$, se requiere de un tamaño de partícula tal que cumpla la condición presentada en la ecuación 4.2.1. desarrollada para una partícula esférica [15].

$$\frac{(r_{obs})(r_p^2)}{(C_s)(D_e)} < 1 \quad (4.2.1)$$

Donde C_s es la concentración de reactivo en la superficie del catalizador, la cual debido a la poca influencia de las resistencias externas en los experimentos anteriores se considera de igual valor que en la fase fluida ($C_s = 1.131 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$). R_p , es el radio de la partícula de catalizador determinada por SEM para este cálculo se toma el diámetro mayor que es de 0.0135 cm. D_e , es la difusividad efectiva se calcula para el n-heptano según la ecuación 4.2.2 considerando la combinación de la difusividad molecular (D_{AB}) como la de Knudsen (D_k).

$$D_e = \frac{\epsilon \left(\frac{1}{1/D_{AB} + 1/D_k} \right)}{\tau} \quad (4.2.2)$$

Los valores de porosidad $\epsilon = 0.4$ y tortuosidad $\tau = 2.5$ de la zeolita HZSM5 del catalizador se tomaron de la literatura [17] obteniendo un valor de difusividad efectiva de $9.271 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Finalmente R_{obs} es la rapidez de reacción observada experimentalmente donde la conversión de n-heptano fue de 2.73% y la total fue de 2.48% tomando un flujo molar a la entrada de 0.0798 mol/hr. Empleando la ecuación 4.2.3 se estimó el valor de la rapidez de reacción observada en 0.01165 mol/hr gcat.

$$\frac{F_{Ao} \Delta X}{W} = r_{obs} \quad (4.2.3)$$

Con los datos anteriores el valor calculado para el criterio de Mears es de 0.06135, el cual al ser menor a la unidad satisface dicho criterio indicando que los procesos de transporte en el interior de los poros de la alúmina son poco importantes.

4.2.2.2. Estimación de las resistencias difusionales intra-cristal.

Las resistencias difusionales en los poros de la zeolita HZSM5 intervienen de manera importante en las reacciones de hidroconversión debido a la selectividad de forma provista tanto hacia algunos reactivos como para productos [18]. Los resultados de la selectividad de forma se pueden ser observados como variaciones en la selectividad del proceso de acuerdo al tamaño de los poros de la zeolita como se vera posteriormente en este capítulo. En esta etapa se determinara si dichas resistencias afectan el mecanismo bifuncional propuesto por Weisz [13]. Este mecanismo plantea que las distancias entre dos sitios catalíticos es tal que las moléculas pueden desplazarse de uno a otro manteniendo que la reacción de las especies adsorbidas en los sitios catalíticos sea la etapa limitante del mecanismo.

Para determinar si en nuestros catalizadores propuestos realmente se lleva a cabo un mecanismo bifuncional se empleo el llamado criterio de Weisz expresado a través de la siguiente correlación conocida como el número de Weisz [13] (ecuación 4.2.4). El criterio compara la velocidad de reacción de una molécula específica contra su velocidad de transferencia a través de los poros del material zeolítico cuando el valor del número de Weisz es menor a la unidad podemos considerar que el factor de efectividad de la partícula (considerando geometría esférica) es mayor a 0.9.

$$W_z = \eta_z \phi_z^2 = \frac{-dNa}{V_z \cdot dt} \cdot \frac{1}{\langle Cs \rangle} \cdot \frac{R^2}{D_z} < 1 \quad (4.2.4)$$

Donde R es la longitud característica de la partícula calculada, considerando que presentan una forma esférica, a partir del diámetro de partícula de la zeolita ($R = D_p/6$) obteniendo un valor de $2.33 \cdot 10^{-5}$ cm. D_z es la difusividad efectiva en los poros de la zeolita tomados de la literatura [7, 17] y mostrados en la Tabla 3.3.1. El termino $(-dNa / V_s \cdot dt)$ es la rapidez de reacción observada en términos del volumen del catalizador. El valor de la densidad de los cristales de zeolita se obtiene de la bibliografía [17] y se considera de 2

g/cm^3 . Obteniendo un valor de la velocidad de reacción de $6.11 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s cm}^3$. Con estos datos se determinaron los valores para el número de Weisz (Wz), para los compuestos de interés en las reacciones de hidroconversión realizadas. Valores característicos de los datos empleados en el cálculo del número de Weisz se muestran en la Tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Datos característicos para el cálculo de criterio de intimidad de Weisz para diferentes hidrocarburos.

	n-heptano	Tolueno	3-propil Tolueno
Flujo Molar (mol/hr)	0.082	0.082	0.082
WHSV (h^{-1})	75	75	75
Rapidez de reacción Observada (mol/h g)	0.011	0.011	0.011
Difusividad Efectiva (cm^2/s)	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Wz	0.029	0.573	1.862

Con estos cálculos se determino que con los catalizadores mezclados mecánicamente, es posible llevar a cabo un mecanismo bifuncional para el n-heptano, debido a que el valor de difusividad efectiva para los compuestos considerados no limitan la velocidad aparente de las reacciones superficiales. En el caso de compuestos con diámetro de partícula mayor como el O-xileno los procesos de difusión interna son lentos comparados con la reacción química por lo tanto las resistencias serán de mayor importancia alterando la velocidad de reacción esperada. Los valores de difusión efectiva para compuestos con diámetro de partícula grande como el 3-propil tolueno, son hasta 4 órdenes de magnitud menores confirmándola presencia de selectividad de forma en la zeolita HZSM-5.

4.3. Actividad catalítica de catalizadores Metal /Al₂O₃.

En todos los catalizadores preparados en este estudio se utiliza γ -alúmina como soporte de la actividad hidrogenante (metal) en el caso de las mezclas mecánicas y como matriz en el catalizador bifuncional. Por lo tanto, antes de analizar las reacciones de hidroconversión con los catalizadores bifuncionales, se llevo a cabo un análisis del aporte de la alúmina a la función ácida en el mecanismo de reacción.

La actividad catalítica ácida de la γ -alúmina es conocida y se ha utilizado en procesos de reformación, sin embargo la acidez aportada por la misma es insuficiente para la mayoría de los procesos de hidroconversión [19], por lo que ha sido necesario incrementarla mediante la adición de algún aditivo como el cloro [20, 21] y otros [22].

Por lo tanto con la finalidad de establecer la contribución a la función ácida de la alúmina en el catalizador se realizaron experimentos con catalizadores Mo(x)/Al₂O₃ pre sulfurado y Pt(x)/Al₂O₃ pre reducido, llevándose a cabo el mismo procedimiento de reacción mencionado en el capítulo 2, a una presión de 28kg/cm² y a temperaturas de 315, 355 y 395°C. Los resultados de dichos experimentos, se muestran en la Figura 4.3.1.

A las condiciones posibles de operación del proceso de HCS con WHSV = 30 h⁻¹, Los resultados de reacción no muestran conversión a 315°C y muestran conversiones globales menores al 2% a 355°C. Al incrementar la temperatura a 395°C, La conversión es de aproximadamente 3.9% en el catalizador de molibdeno y 4.6% en el de platino.

A partir del análisis cromatográfico de las muestras líquidas encontramos que en el catalizador de molibdeno a la temperatura de 395°C se encuentran pequeñas cantidades de productos C7's (principalmente el 3,3 dimetil-pentano y productos de hidrogenación del tolueno) y rastros de productos ligeros como el butano, i-butano y menores (propano).

En el caso del catalizador de platino no se encuentran productos ligeros a ninguna temperatura. Los productos de isomerización están presentes (principalmente 3,3 dimetil-pentano y 2,2,3-timetil-butano). En ambos caso no se encuentran rastros de productos de alquilación con ocho átomos de carbono o mayores.

En el análisis de la muestra de la fase gaseosa se encuentran solamente trazas de los compuestos de la carga de alimentación y en el caso del catalizador de molibdeno sulfurado productos ligeros (i-butano).

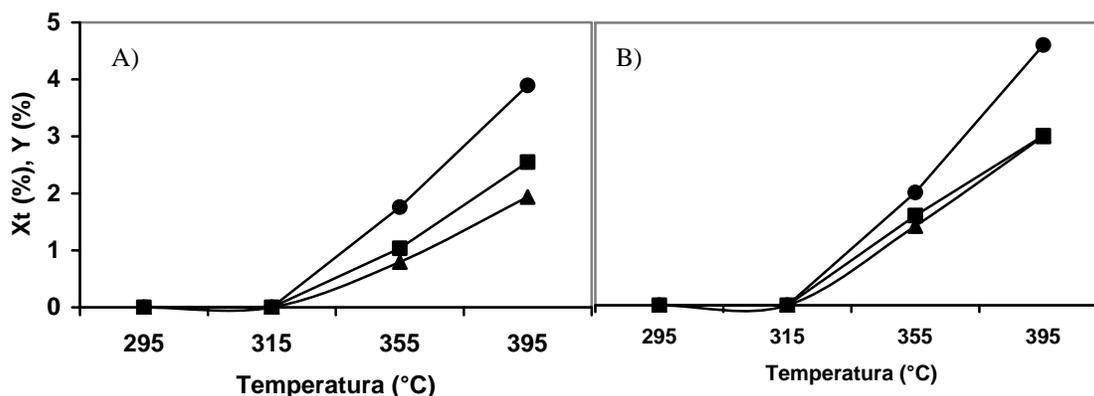


Figura 4.3.1. Resultados de Conversión total (●), y rendimiento de productos de desintegración (■) e isomerización (▲) de las reacciones de hidroconversión a diferentes temperaturas sobre catalizadores de Mo(6%)/Al₂O₃ (A) y Pt(0.5%)/Al₂O₃ (B) con WHSV=30 h⁻¹, con 28 kg/cm² y H₂/HC = 2.

Es evidente que la actividad de estos catalizadores es sumamente pequeña y la selectividad se inclina hacia los productos de hidrogenación. De acuerdo a estos resultados podemos concluir que la alúmina por si sola no presenta actividad catalítica significativa en las reacciones del proceso de hidroconversión catalítica selectiva, por lo que su aporte a la función ácida del catalizador bifuncional, a las condiciones de operación de este proceso puede ser considerado despreciable incluso a tiempos de residencia relativamente altos (WHSV = 30 h⁻¹). Por lo tanto se considera que las reacciones de arreglo estructural se llevan a cabo únicamente sobre los sitios ácidos de la zeolita HZSM5, por lo que para fines del modelo matemático solo se tomará en cuenta la contribución de la zeolita a la función ácida.

4.4 Efecto del tamaño de poro (zeolita beta)

Los catalizadores bifuncionales utilizados en el proceso de hidrodeseintegración generalmente tienen como componente ácido zeolitas de tamaño de poro relativamente grande como la zeolita β [11, 23-24] y principalmente las faujasitas [25-27] para permitir el acceso a compuestos robustos presentes en los cortes pesados de crudo. Además de la acidez requerida para las reacciones de arreglo estructural, la zeolita HZSM5 debe proveer la selectividad de forma requerida por el proceso hidroconversión catalítica ya que uno de sus objetivos es el incremento del número de octano (RON) de la mezcla alimentada como se comentó en el capítulo 1. Una desventaja de este tipo de catalizadores son las reacciones de hidrogenación de aromáticos y desintegración de compuestos ramificados y nafténicos ya que su efecto negativo sobre el número de octano y el rendimiento líquido no se ve compensado por las reacciones de isomerización de parafinas lineales. Por lo que el catalizador de hidroconversión debe ser selectivo a moléculas de bajo octanaje. Esto se logra mediante la selectividad de forma provista por la zeolita HZSM5 [18].

Por lo tanto se realizaron experimentos de hidroconversión para comparar el comportamiento de las reacciones de los catalizadores bifuncionales propuestos en este trabajo con catalizadores similares incorporando la función ácida con una zeolita con tamaño de poro mayor como la zeolita β . Tomando en cuenta que las dimensiones de las cavidades en la zeolita HZSM-5 son de $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ y $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$, mientras que en la zeolita β son de $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ y $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ [23].

Se comparó la actividad y selectividad de dos catalizadores con relación ácido / metal alta para resaltar la actividad ácida de la zeolita. Se utilizó molibdeno con carga metálica equivalente a 3%, el porcentaje de zeolita en la mezcla física con alúmina se mantuvo en 20%. La distribución de productos clasificados por número de átomos de carbono se presenta en la Figura 4.4.1, donde se puede apreciar que los compuestos ligeros producto de reacciones de hidrodeseintegración son los más importantes debido a la baja actividad metálica. Así mismo, resalta que en los productos del catalizador $\text{Mo}(3\%)\text{Al}_2\text{O}_3 + (20\%)\text{H}\beta$ existe un incremento importante en la generación de productos de isomerización (C7), este aumento se caracteriza por alto contenido de compuestos multi-ramificados principalmente 2, 3 dimetilpentano, 2, 4 dimetilpentano y etilpentano. Además de una

producción de compuestos de 8 y 9 átomos de carbono producto de reacciones de alquilación alifática y desintegración. Este tipo de compuestos son prácticamente inexistentes con catalizadores Mo (3%)Al₂O₃ + (20%) HZSM5. La producción de este tipo de compuestos se atribuye a que el catalizador Mo(3%)Al₂O₃ + (20%)Hβ existen mucho menos impedimentos estéricos en las cavidades de la zeolita Hβ lo cual permite este la generación y desorción de este tipo de productos.

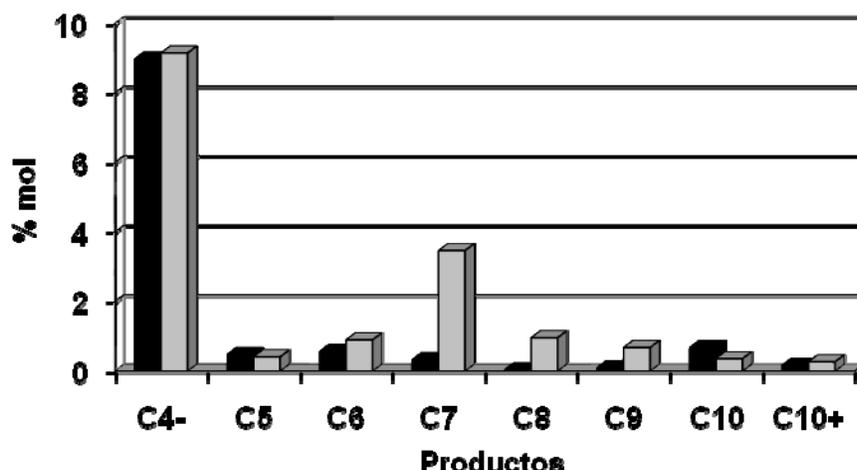


Figura 4.4.1. Distribución de productos de reacción con catalizadores Mo(3%)/Al₂O₃+(20%)HZSM5 y Mo(3%)/Al₂O₃+(20%)Hβ. A T= 315°C, P=28 Kg/cm², WHSV = 30 h⁻¹.

Al analizar la actividad de ambos catalizadores (Figura 4.4.2) podemos observar un incremento en la conversión de los tres compuestos de la mezcla de alimentación, sin embargo el mayor incremento lo muestra el metilciclohexano cuya conversión aumenta de 8.7% en el catalizador Mo(3%)Al₂O₃ + (20%)HZSM5, hasta un 36.1% sobre Mo(3%)Al₂O₃ + (20%)Hβ, esta diferencia en conversión se debe a la presencia de selectividad de forma hacia reactivos en la zeolita HZSM5, que impiden que reaccione a un nivel mayor. Una comparación detallada entre la actividad de ambos catalizadores requiere una comparación en la fuerza de los sitios ácidos de ambas zeolitas, sin embargo simplemente se analizan los efectos atribuidos a la selectividad de forma.

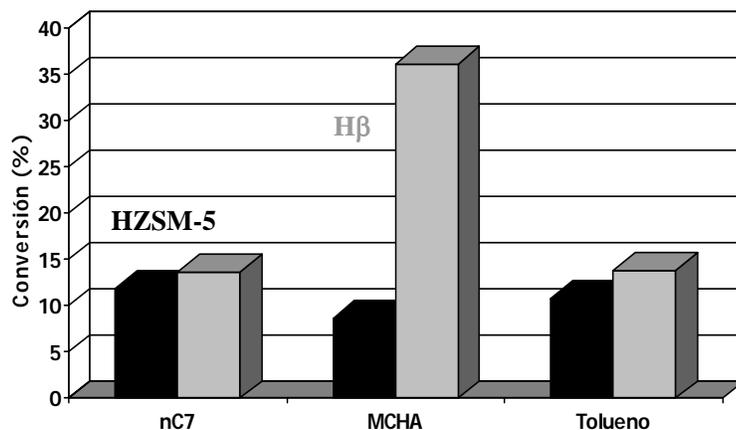


Figura 4.4.2. Conversión de reactivos de la mezcla modelo con catalizadores bifuncionales $\text{Mo}(3\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 + (20\%)\text{HZSM5}$ y $\text{Mo}(3\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 + (20\%)\text{H}\beta$. A $T=315^\circ\text{C}$, $P=28 \text{ Kg/cm}^2$, $\text{WHSV} = 30 \text{ h}^{-1}$.

Por lo tanto, las restricciones por selectividad de forma provistas por la zeolita HZSM5 impiden el acceso de compuestos ramificados o voluminosos con alto número de octano, y solo permiten el acceso a los sitios activos a moléculas lineales de bajo número de octano, así mismo, impide la formación de moléculas de mayor tamaño formadas por reacciones de polimerización las cuales también son precursoras de coke [10,11].

4.5 Efecto de la relación hidrogeno / hidrocarburos.

La actividad y selectividad de las reacciones de procesos de hidrotratamiento dependen en gran medida de la relación Hidrógeno/Hidrocarburos que se presenta en el lecho catalítico [19], tal es el caso del proceso de hidroconversión catalítica selectiva. Una disminución en la presión parcial de hidrogeno en el reactor origina una inmediata disminución en la actividad general debido a la reducción en la rapidez de las reacciones de deshidrogenación / hidrogenación sobre los sitios metálicos disminuyendo la actividad general del mecanismo de reacción [17, 19], Esto genera a su vez una alteración en el orden

de las rutas de reacción y finalmente la selectividad del proceso. La reducción de la presión parcial de hidrogeno propicia además la formación de compuestos olefínicos pesados precursores de Coke y su deposición en la superficie del catalizador lo cual trae como consecuencia la eventual desactivación de los catalizadores soportados [28].

Para verificar el efecto de la relación hidrogeno/hidrocarburos en las reacciones de hidroconversión se realizaron experimentos disminuyendo esta relación al variar la cantidad de hidrogeno alimentado al sistema de reacción. Para eliminar posibles variaciones en las condiciones de flujo del reactor, estas se mantuvieron constantes y la disminución de la presión parcial de hidrogeno se lleva a cabo sustituyéndolo por un gas inerte como el nitrógeno.

Los experimentos se realizan con 0.5 g de un catalizador con alta función hidrogenante como Pt (0.05) / Al₂O₃ + HZSM5 reduciendo la alimentación de hidrógeno al 50% alimentando una mezcla 1:1 de hidrógeno y nitrógeno al reactor y al 100% sustituyendo completamente el hidrógeno en la alimentación. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 4.5.1.

La concentración de compuestos olefínicos en la distribución de productos de las reacciones de hidroconversión es permanentemente baja (<0.01%) por las características hidrogenantes de los catalizadores empleados. Al disminuir la presión parcial de hidrógeno en la alimentación podemos ver un claro incremento en la concentración de estos compuestos principalmente heptenos (O7) y olefinas pequeñas (O3, O4) cuyas concentraciones se incrementan hasta alcanzar un rendimiento cercano al 1%. Este comportamiento se puede atribuir a que las reacciones de hidrogenación se ven afectadas a causa del desplazamiento del equilibrio químico. Así mismo, la actividad catalítica se reduce, ya que la conversión total disminuye en un 43%. Esta reducción afecta principalmente a los productos de isomerización del n-heptano y el metilciclohexano cuya producción se reduce hasta en un 86% mientras que los productos de desintegración se ven disminuidos solo ante la ausencia de hidrogeno en la alimentación disminuyendo en un 27%. Al parecer el hidrogeno generado en las reacciones de deshidrogenación sobre los sitios metálicos se captan para llevar a cabo las reacciones de desintegración. Por su parte los productos de alquilación del tolueno se ven favorecidos ante la ausencia de hidrogeno en la alimentación, este aumento del casi 80% se atribuye al aumento en la concentración

superficial de los fragmentos olefínicos que al no ser hidrogenados son capaces de alquilar al tolueno beneficiando el rendimiento de este tipo de compuestos.

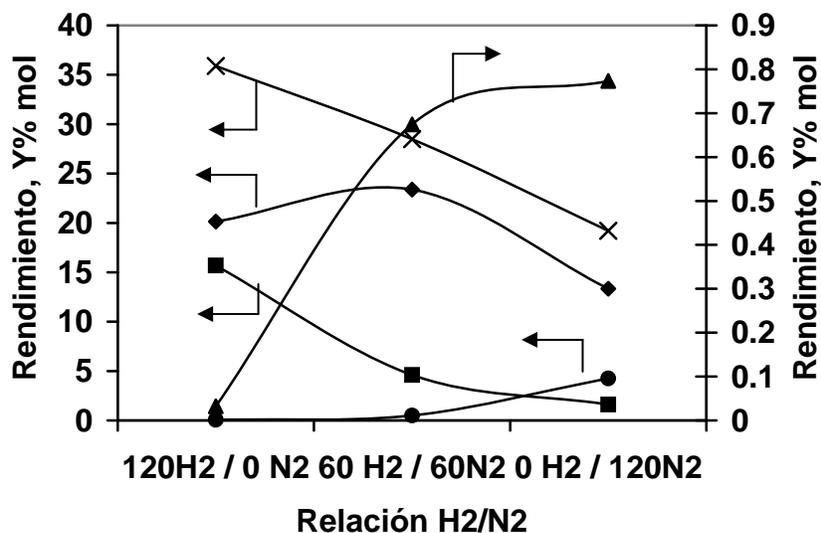


Figura 4.5.1. Efecto de la relación Hidrogeno / Hidrocarburos sobre el rendimiento de los principales grupos de productos de las reacciones de hidroconversión sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃+(20%)HZSM5, a T = 315°C, P = 28 Kg/cm² y WHSV = 30 hr⁻¹. (◆) Productos de desintegración, (▲) Productos intermediarios olefínicos O7, (●) Productos de Alquilaración Aromática, (■) Productos de isomerización, (x) Productos totales.

4.6 Comportamiento cinético con Pt / HZSM5 (20%)-Al₂O₃

El análisis de las reacciones de hidroconversión sobre catalizadores bifuncionales se realizó empleando el equipo, condiciones y mezcla modelo de alimentación descritos en el capítulo anterior. La presión se mantiene constante a 28 Kg/cm² mientras que las temperaturas de prueba fueron 295, 315 y 355°C. El comportamiento del proceso se estudia con respecto al tiempo de residencia (WHSV), el cual se modifica mediante la cantidad de catalizador colocado en el reactor, considerando que las cantidades del mismo son tan

pequeñas que los perfiles de reacción en el empaque son despreciables, por lo que el sistema de reacción puede considerarse como un reactor diferencial.

El estudio cinético se realizará a diferentes porcentajes de conversión global del sistema de platino tomando principal interés en el intervalo de conversión baja (< 50%), con la finalidad de identificar a los diferentes productos de reacción y proponer un mecanismo de reacción con respecto a su comportamiento cinético. Para esto se utiliza un catalizador Pt(0.05) / Al₂O₃ + HZSM5 , La carga de platino es pequeña para asegurar una dispersión perfecta sobre la superficie del catalizador, pero es suficiente para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación/des hidrogenación de hidrocarburos deseadas.

El análisis del efecto de variables de operación tales como temperatura, presión y Espacio velocidad (WHSV) sobre las ha sido determinado en un estudio anterior [29] mediante un diseño factorial 2k [30, 31].

Los experimentos se realizan a condiciones características del proceso de HCS, siguiendo una secuencia aleatoria como se mostró en la Tabla 2.5.3, con la finalidad de minimizar el error por el factor humano [30].

Al analizar cromatográficamente los productos de reacción obtenidos en los experimentos de hidroconversión, es posible establecer que la reactividad de los hidrocarburos alimentados varía con la temperatura. Los experimentos realizados a 315°C muestran que el compuesto menos reactivo es el metilciclohexano que alcanza hasta un 19.6% de conversión con un WHSV = 18.8 h⁻¹. Mientras que el tolueno y el n-heptano presentan conversiones de 48.7% y 47.2% respectivamente como se muestra en la Figura 4.6.1.

La conversión del tolueno se incrementa a tiempos de residencia más altos, sin embargo no se detectan productos de alquilación aromática en el análisis de productos mostrado en la Figura 4.6.2, por lo que esta conversión se atribuye a reacciones de desaromatización e hidrogenación llevadas a cabo en los sitios catalíticos de platino. Esto explica también la baja conversión del Metilciclohexano ya que posiblemente se obtenga como producto de hidrogenación del tolueno.

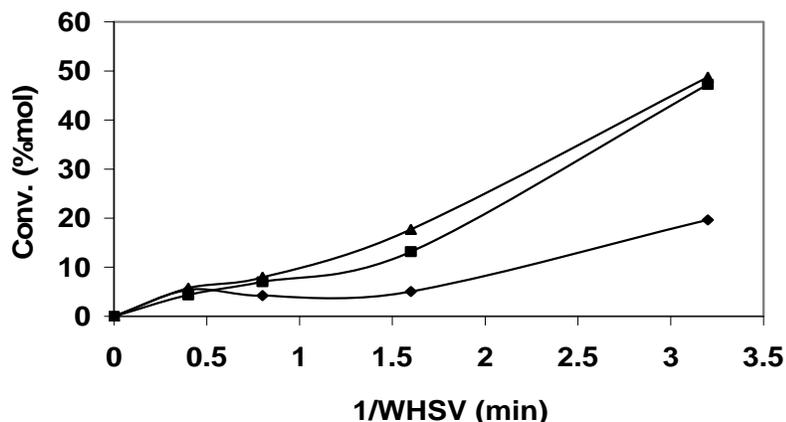


Figura 4.6.1. Conversión de reactivos en reacciones de hidroconversión con Pt(0.05)/Al₂O₃+HZSM-5 a T = 315 °C. (- ■ - n-C7, - ◆ - MCHA, - ▲ - Tol.).

La distribución de productos obtenida a 315°C muestra que los principales productos son compuestos parafínicos pequeños de 3 y 4 átomos de carbono producidos por reacciones de desintegración convencional en la posición β, apareciendo principalmente el n-butano, el i-butano y el propano. Estos compuestos alcanzan rendimientos cercanos al 40%. a un tiempo de residencia grande, sin embargo aproximadamente el 90% de estos compuesto son obtenidos en la muestra gaseosa. En la muestra líquida los productos principales son compuestos con 7 átomos de carbono producidos por reacciones de isomerización del n-heptano como el 2-metil-hexano, el dimetil-pentano y en el caso de nafténicos producto de la isomerización del metilciclohexano se presenta principalmente el dimetil ciclopentano. Se obtienen también trazas de algunos compuestos mayores a 8 átomos de carbono principalmente el propil, metil-benceno, producto de reacciones de alquilación aromática.

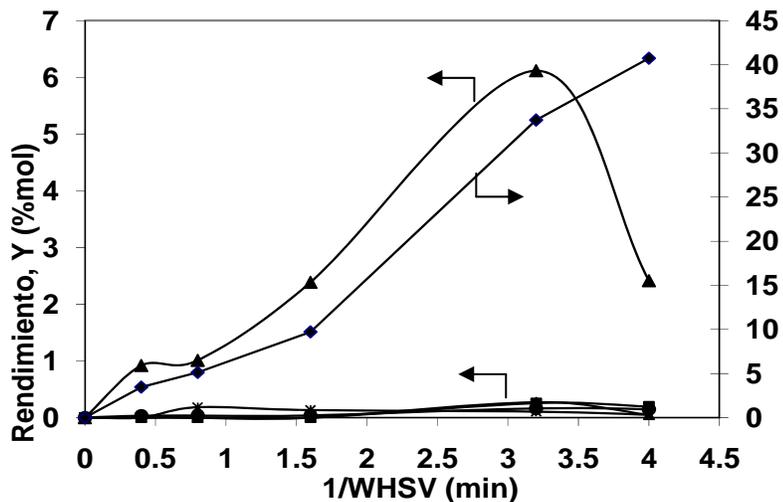


Figura 4.6.2. Distribución de Productos de reacción con catalizador Pt(0.05)/Al₂O₃+HZSM-5 a T = 315°C.(-♦- ≤ C4 (eje derecho), -■- iC5, -x- iC6, -▲- iC7, -* - A9, -●- A10).

A incrementar la temperatura de reacción a 355°C, el orden de reactividad cambia drásticamente y se puede apreciar en la Figura 4.6.3, que el compuesto mas reactivo es el n-heptano con una conversión de hasta 81.8% a un WHSV = 18.8 h⁻¹, seguido del metilciclohexano con 75.6% y finalmente el tolueno con 52.5%.

El incremento en la reactividad de los compuestos por efecto de la temperatura de acuerdo con la ley de Arrhenius se marca para el n-heptano, el cual aumenta su conversión máxima en un 73% con respecto a la obtenida a 315°C. Sin embargo el incremento que presenta el metilciclohexano es mucho mayor ya que su conversión máxima prácticamente se triplica, mientras que la conversión del tolueno solo incrementa en un 7% con respecto a la temperatura inferior. Esto se atribuye a que el aumento de temperatura beneficia a las reacciones de desintegración del n-heptano en mayor medida que a las correspondientes reacciones de apertura de anillo del metilciclohexano y de alquilación aromática a las condiciones de presión dadas.

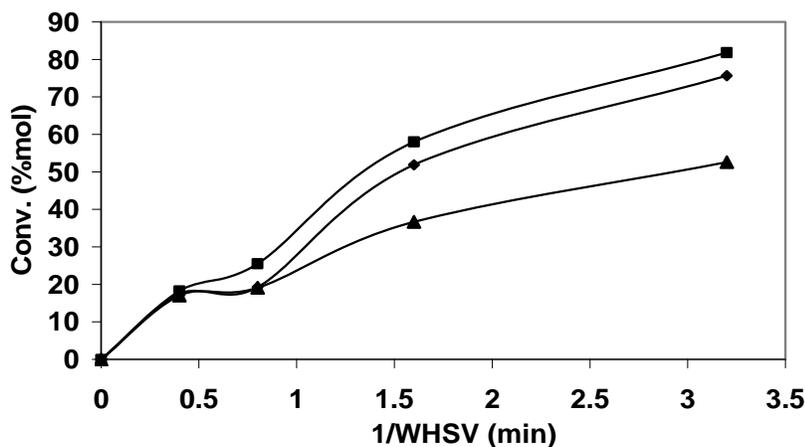


Figura 4.6.3. Conversión de reactivos en reacciones de hidroconversión con Pt(0.05)/Al₂O₃+HZSM-5 a T = 355 °C. (- ■ - n-C7, - ◆ - MCHA, - ▲ - Tol.).

Considerando que el rendimiento de los productos atribuidos a reacciones de alquilación del tolueno (compuestos mayores a 8 átomos de carbono) se incrementan notablemente (aumenta 5 veces) al aumentar la temperatura a 355°C, como se aprecia en la distribución de productos mostrada en la Figura 4.6.4. Es posible considerar que las reacciones de alquilación aromática sustituyen a las reacciones de hidrogenación en la conversión del tolueno.

A 355°C Los productos de isomerización del n-heptano y el metilciclohexano se incrementan en un 25% aproximadamente pero decrecen a tiempos de residencia mayores a $WHSV=30\text{ h}^{-1}$. Este comportamiento se debe a que los productos de desintegración de 3 y 4 átomos de carbono se convierten en los productos principales al triplicar su rendimiento a tiempos de residencia menores a $WHSV = 30\text{ h}^{-1}$, ya que las reacciones de desintegración se ven favorecidas a mayor tiempo de residencia y temperaturas elevadas. A tiempos de residencia grandes, los fragmentos olefínicos generados llevan a cabo reacciones de alquilación del tolueno incrementando a su vez el rendimiento de productos de 10 átomos de carbono, como el propil, metil benceno, etil tolueno y el trimetil benceno principalmente.

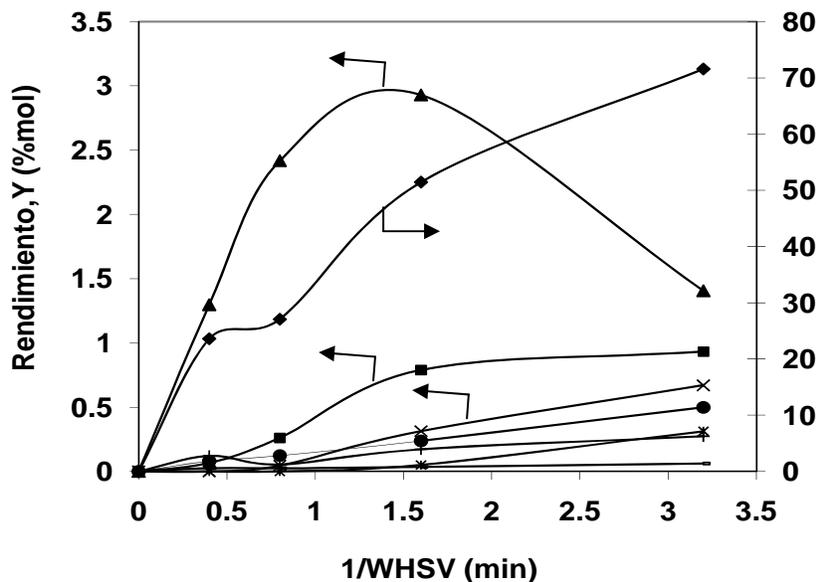


Figura 4.6.4. Distribución de productos de reacción con catalizador Pt(0.05)/Al₂O₃+HZSM-5 a T = 355°C. (-♦- ≤ C4 (eje derecho), -■- iC5, -x- iC6, -▲- iC7, -* - A8, +- A9, -●- A10, - _ - >A10.).

Por lo tanto es posible deducir que la alta conversión del tolueno a 315°C, se debe principalmente a reacciones de hidrogenación en los sitios metálicos de platino siendo afectados de menor manera por la temperatura. Se ha establecido que en el intervalo de temperaturas de trabajo se llevan a cabo reacciones de hidrogenólisis sobre sitios hidrogenantes fuertes provistos por metales nobles como el platino [19, 28].

Este análisis realizado a los datos de actividad obtenidos para catalizadores de platino, indica que los grupos de reacción principales en el proceso de HCS fueron la isomerización y rompimiento de n-heptano y MCHA, así como la alquilación del tolueno. Otros grupos de reacciones menos importantes fue la hidrogenación de aromáticos y en menor medida la alquilación alifática.

4.7 Comportamiento cinético con Mo / HZSM5 (20%)-Al₂O₃.

El análisis de las reacciones de hidroconversión sobre catalizadores bifuncionales se realizó tomando como base el catalizador presulfurado Mo(6%) / HZSM5(20)-Al₂O₃, el cual presenta una relación ácido metal mayor con respecto a los catalizadores de platino. El comportamiento del proceso se estudia con respecto al tiempo de residencia (WHSV), empleando el equipo, condiciones y mezcla modelo descritos en la parte experimental.

El tiempo de residencia se modifica mediante la cantidad de catalizador colocado en el reactor, considerando que las cantidades del mismo son tan pequeñas que los perfiles de reacción en el empaque son despreciables, por lo que el sistema de reacción puede considerarse como un reactor diferencial.

Los experimentos se realizan a condiciones características del proceso de HCS, siguiendo un modelo aleatorio con la finalidad de minimizar el error por el factor humano como se muestra en la Tabla 2.5.1 [30].

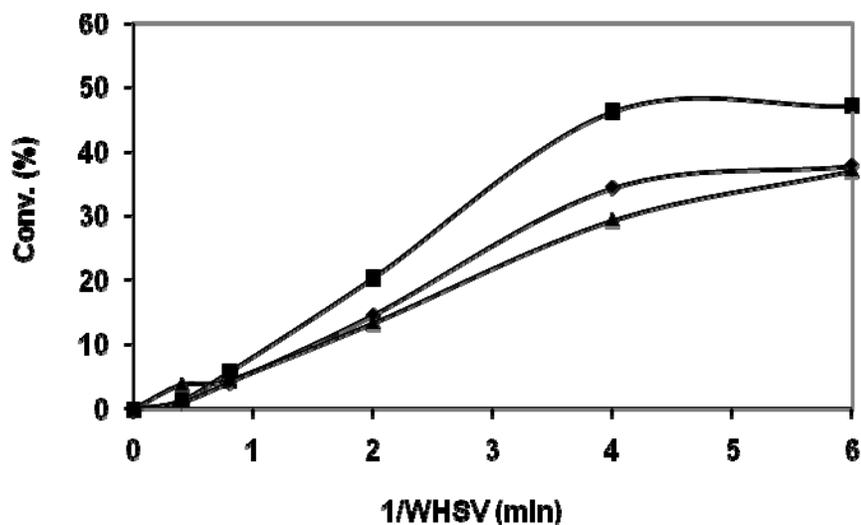


Figura 4.7.1. Conversión de reactivos en reacciones de hidroconversión con Mo(0.6)/Al₂O₃+HZSM-5 a T = 315 °C, (- ■ - n-C7, - ◆ - MCHA, - ▲ - Tol.).

El análisis cromatográfico de los productos de la reacción de hidroconversión a temperatura de 315°C, muestra que el compuesto más reactivo en la mezcla de alimentación hasta un valor de WHSV de 12.5 h⁻¹, es el n-heptano con 47% de conversión, seguido por el metilciclohexano y finalmente el tolueno cuyas conversiones son de 37.8% y 36.9% respectivamente como se aprecia en la Figura 4.7.1.

El comportamiento de los diferentes productos agrupados por número de átomos de carbonos se muestra en la Figura 4.7.2, donde el grupo de productos más abundantes es el formado por compuestos ligeros con cuatro carbonos o menores el cual alcanza rendimientos hasta del 30%. Este grupo está compuesto principalmente por propano, n-butano, iso-butano y trazas de buteno. Este tipo de compuestos se forman a partir de reacciones de desintegración sobre sitios ácidos mediante un mecanismo de escisión en la posición beta [28, 32-35].

Las iso-parafinas de siete carbonos que se producen en mayor proporción son el iso-heptano y en menor proporción el dimetilpentano. El rendimiento de estos productos de isomerización es muy pequeño (0.8% mol) en comparación con los rendimientos obtenidos sobre catalizadores de platino, sin embargo el rendimiento de productos de cinco y seis carbonos es de importancia en catalizadores de molibdeno (4.3 % mol). Este grupo de compuestos C5 y C6 está integrado por iso-pentano y 2metil-pentano respectivamente.

El tamaño de estos compuestos entran en el intervalo deseado para la producción de gasolina sin embargo no son productos de reacciones de isomerización, Estos compuestos son generados mediante un mecanismo de desintegración que involucra reacciones de alquilación alifática (dimerización) del n-heptano. Los productos generados de 14 átomos de carbono, son demasiado voluminosos por lo que son inmediatamente fragmentados por la selectividad de forma hacia productos brindada por los poros de la zeolita HZSM5 [10, 11, 17], de esta manera se genera los compuestos de 5 y 6 átomos de carbono y algunas trazas de compuestos de los grupos de 8 y 9 átomos de carbono siendo principalmente dimetil-hexano, tetrametil-pentano respectivamente. El mecanismo de las reacciones de dimerización-desintegración se consideró en el capítulo 2 de este trabajo.

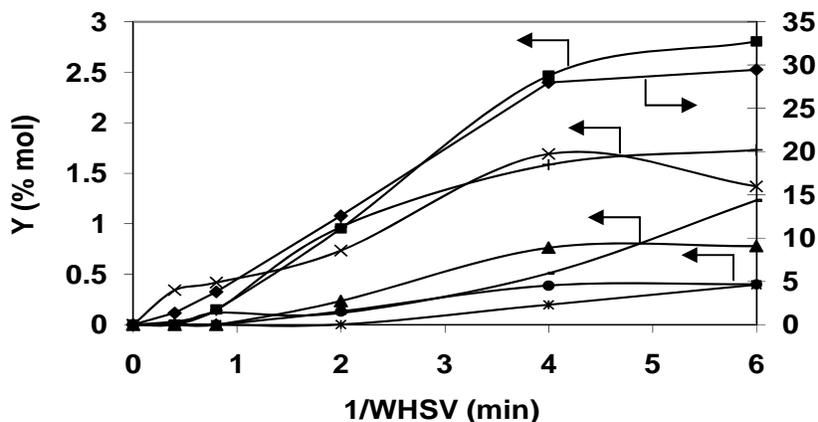


Figura 4.7.2. Distribución de productos de reacción con catalizador Mo(0.6)/Al₂O₃+HZSM-5 a 315°C. (-♦- ≤ C4 (eje derecho), -■- iC5, -x- iC6, -▲- iC7, -* - A8, -●- A9, +- A10, - _ - >A10.).

Los productos principales que se obtienen con las reacciones de alquilación aromática se encuentran reunidos en los grupos de compuestos aromáticos mayores a 8 átomos de carbonos El m-Xileno es el compuesto de mayor concentración en el grupo de aromáticos C8, en el grupo C9 es el dimetil tolueno. Mientras que en mayor proporción (2% mol) se obtienen compuestos aromáticos de 10 átomos de carbono como el dietil-benceno, el 1-metil-3-propilbenceno y el 1-metil-4-propilbenceno. Finalmente el grupo C10+ se encuentra formado por compuestos pesados no identificados provenientes principalmente de la alquilación del tolueno presente en la carga sintética.

Al aumentar la temperatura del sistema de reacción a 355°C, la conversión de los tres compuestos en la mezcla de alimentación se incrementa manteniendo el mismo orden de reactividad como se aprecia en las Figura 4.7.3. El n-heptano alcanza conversiones del 90%, seguido del metilciclohexano del 85% y finalmente por el tolueno que reacciona hasta en un 70%.

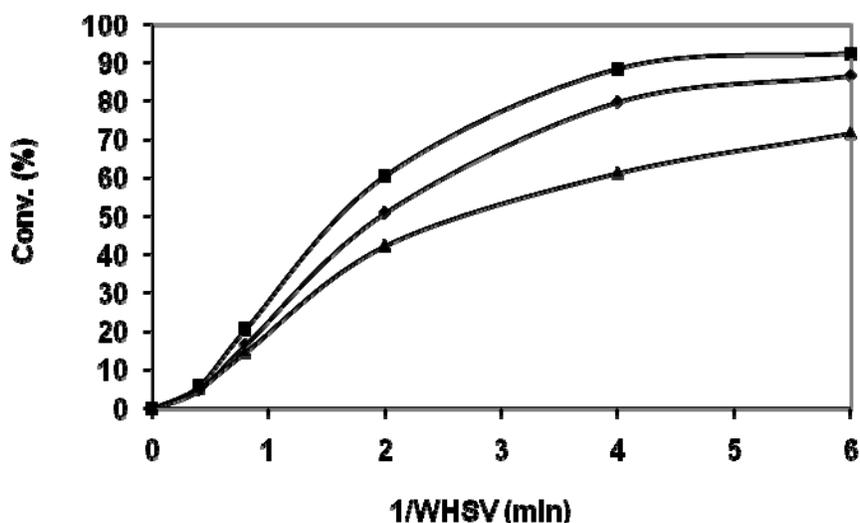


Figura 4.7.3. Conversión de reactivos con Mo(0.6)/Al₂O₃+HZSM-5 a 355 °C, (-■- n-C7, -◆- MCHA, -▲- Tol.).

Con respecto a la distribución de productos (Figura 4.7.4) el grupo de compuestos mas beneficiado es el de compuestos ligeros los cuales duplican su rendimiento (Aprox. 70% mol). Con respecto a los demás grupos de compuestos alcanzan su máximo rendimiento a valores de WHSV de 30 h⁻¹. A un tiempo de residencia mayor, el rendimiento se mantiene constante con excepción de los productos de alquilación aromática los cuales continúan incrementando su rendimiento hasta un 4% mol.

Finalmente podemos concluir que de acuerdo a la distribución de productos de las reacciones de hidroconversión catalítica selectiva empleando diferentes catalizadores bifuncionales y temperaturas, los tipos de reacción principales llevadas a cabo en este proceso son: reacciones de desintegración de parafinas, reacciones de isomerización de parafinas y naftenos y reacciones de alquilación alifática y aromática que se desarrollan en los sitios ácidos de la zeolita HZSM5, mientras que en los sitios metálicos se llevan a cabo reacciones de hidrogenación y des hidrogenación. Estos resultados concuerdan con estudios previos de los mecanismos de catálisis bifuncional [14].

De acuerdo a los grupos de reacciones presentes en el proceso, resulta evidente que la relación entre las reacciones generadas por sitios ácidos y las generadas en sitios metálicos,

influye de manera importante en la distribución de productos del proceso de hidroconversión catalítica selectiva.

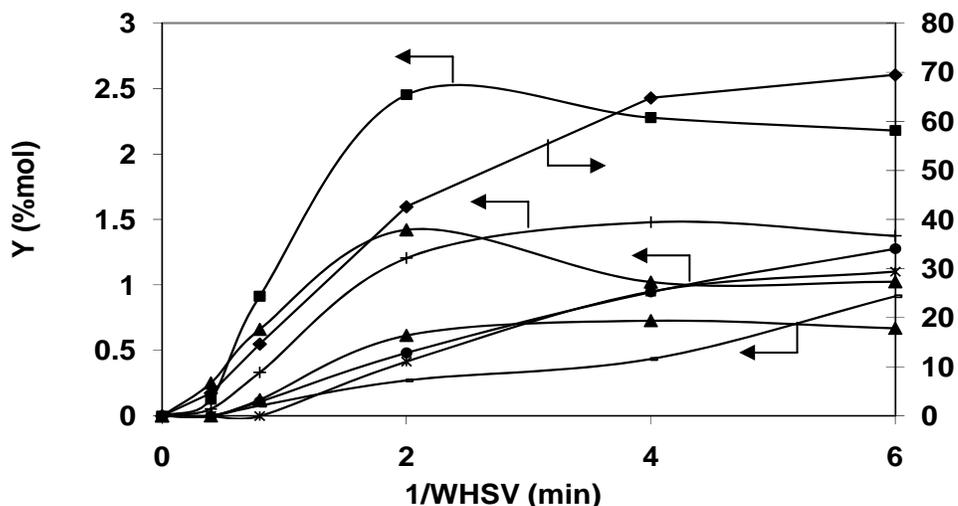


Figura 4.7.4. Distribución de productos de reacción con catalizador Mo(0.6)/Al₂O₃+HZSM-5 a T = 355°C. (-♦- ≤ C4 (eje derecho), -■- iC5, -x- iC6, -▲- iC7, -* - A8, -□- A9, +- A10, - _ - >A10.).

4.8 Efecto del balance ácido metal en la actividad del catalizador

A continuación se detalla el estudio del efecto que tiene el balance entre las funciones ácida e hidrogenante del catalizador bifuncional. En el presente estudio la relación entre ambas funciones catalíticas se lleva a cabo mediante la variación de la función hidrogenante manteniendo la función ácida constante. La razón es que al variar el porcentaje de zeolita HZSM5 se alterarían algunas propiedades físicas del catalizador como la distancia entre sitios catalíticos [13,19] o bien la resistencia mecánica. Así mismo al modificar el número de sitios activos en la zeolita HZSM5 mediante la variación de la relación Si/Al de la misma, se modifica la fuerza ácida de los sitios activos [36] por lo que

estos experimentos no podrían ser comparables. Por lo tanto la relación ácido/metal de los catalizadores bifuncionales se altera de dos maneras:

a) mediante el tipo de metal utilizado modificando la capacidad hidrogenante de los sitios catalíticos, teniendo como extremo de una relación ácido metal alta a un catalizador mono funcional $\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ el cual se prepara y evalúa a iguales condiciones que los catalizadores bifuncionales.

b) Modificando la relación ácido/metal del catalizador por medio de la cantidad de metal incorporado al catalizador. De esta manera logrando modificar la cantidad de sitios metálicos en la superficie del catalizador y por lo tanto la distancia entre los sitios catalíticos adyacentes sobre la superficie del catalizador alterando así las posibles rutas de reacción.

4.8.1. Efecto del tipo de metal.

Las propiedades hidrogenantes de diferentes especies metálicas se han publicado anteriormente y se ha reportado que los metales nobles como el paladio [37-38] o el platino [20-21, 39-42] son excelentes agentes hidrogenantes. Específicamente el platino provee una excelente actividad hidrogenante generando el llamado “comportamiento ideal” para los procesos de hidrodeseintegración (Hydrocracking) [43]. Este comportamiento consiste en que las reacciones de hidrogenación y des hidrogenación pueden ser consideradas en equilibrio ya que su rapidez de reacción es mucho mayor con respecto a las reacciones de arreglo molecular en los sitios ácidos [43-44]. El uso de metales de transición como el Tungsteno [45], níquel [46], Molibdeno [47-49] y mezclas de ellos [50-52] es común en catalizadores para procesos de hidrotratamiento ya que a pesar de tener una actividad hidrogenante menor a la de los metales nobles, presentan actividad hidrogenante resistente a la presencia de azufre en la alimentación al proceso ya que los sitios catalíticos se encuentran en forma sulfurada.

Al comparar la distribución de productos de un catalizador con sitios hidrogenantes muy potentes como los de platino en forma reducida $\text{Pt}(0.05\%)/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$, con la generada por un catalizador de Molibdeno presulfurado $\text{Mo}(6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$, a un tiempo de residencia similar ($\text{WHSV} = 30 \text{ h}^{-1}$) y misma temperatura (315°C) como se

observa en la Figura 4.8.1. Se puede apreciar una clara la diferencia en la distribución de productos generados por los catalizadores mencionados en la corriente líquida.

El catalizador de platino muestra una distribución típica de la hidrodeseintegración ideal, se llevan a cabo reacciones de isomerización y de desintegración mediante el mecanismo convencional de escisión en la posición beta del n-heptano y metil-ciclohexano, generando productos C₇ mono y biramificados y compuestos C₃ y C₄. En menor medida también se llevan a cabo reacciones de alquilación del tolueno obteniendo cantidades pequeñas (>0.5%) de aromáticos alquilados. Por su parte, el catalizador de molibdeno sulfurado, debido a su menor capacidad hidrogenante, permite un mayor número de reacciones en los sitios ácidos del catalizador por lo que presenta una distribución de productos más compleja.

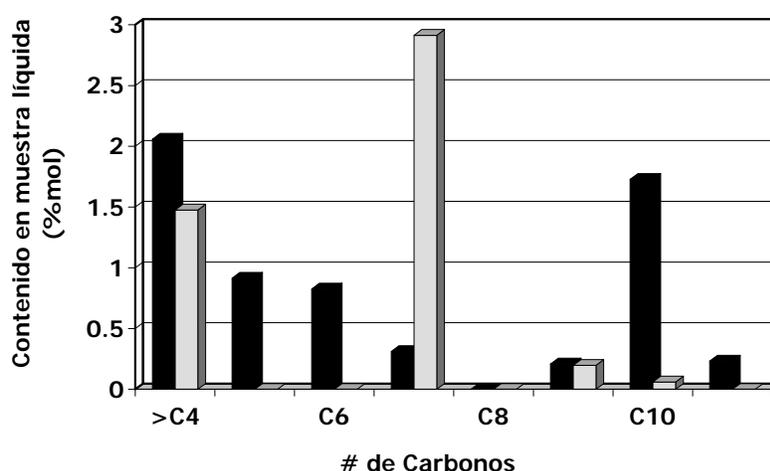


Figura 4.8.1. Comparación de la distribución de productos clasificada por número de carbonos de catalizadores con agentes metálicos con diferente capacidad hidrogenante. ■ Pt(0.05%)/Al₂O₃+(20%)HZSM5, ■ Mo(6%)/Al₂O₃+(20%)HZSM5 a T = 315°C, P= 28 Kg/cm² y WHSV = 30 hr⁻¹.

Salta a la vista que el rendimiento de los productos de isomerización generado en el catalizador de Molibdeno es apenas la decima parte del rendimiento sobre el catalizador de Platino, mientras que el rendimiento de los productos de las reacciones de desintegración es

25% mayor en la muestra líquida, equivalente al 40% del total, con el catalizador de Molibdeno que en el de Platino. Los grandes favorecidos son los compuestos aromáticos alquilados los cuales se incrementan con respecto al catalizador de platino hasta en un 170%, esto es gracias a que los fragmentos olefínicos permanecen mas tiempo en la superficie del catalizador sin ser hidrogenados por los sitios catalíticos permitiendo llevar a cabo las reacciones de alquilación. De igual manera los compuestos parafínicos de 5 y 6 átomos de carbono presentan rendimientos significativos en los catalizadores de molibdeno por razones similares a los compuestos alquilados, Estos compuestos son producto de un mecanismo diferente de desintegración que incluye una alquilación previa del n-hepteno (oligomerización) como se mencionó en el capítulo 1.

Finalmente se estudio la distribución de productos para un catalizador monofuncional $\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ como extremo de una relación ácido/metal alta ($A/M = \infty$). Las reacciones de iniciación del mecanismo de hidroconversión en catalizadores bifuncionales se lleva a cabo mediante la formación de iones carbonio desde las parafinas en los sitios ácidos generando a su vez la deshidrogenación de las parafinas y la formación de iones carbenio de acuerdo al mecanismo explicado en el capítulo 1 de este trabajo.

Los experimentos de hidroconversión empleando el catalizador mono funcional se llevan a cabo a las mismas condiciones de operación que los experimentos con catalizadores bifuncionales ($T = 315^\circ\text{C}$, $P = 28 \text{ Kg/cm}^2$ y $\text{WHSV} = 30 \text{ h}^{-1}$), obteniendo el perfil de concentraciones mostrado en la Figura 4.8.2. Donde se aprecia que ante la ausencia de la función metálica, el rendimiento de los productos de desintegración de 3 y 4 átomos de carbono es relativamente alto (19.1%) alcanzando un 12.3 %mol en la distribución de productos totales, y un 1.43 % en la muestra líquida. esta proporción representa aproximadamente el 50 % y 30 % del alcanzado con catalizadores de molibdeno (6 %) y platino (0.05 %) respectivamente. Un comportamiento similar exhiben los productos de 5 y 6 átomos de carbono alcanzando valores de 1.21 %mol, que corresponde al 78 % del obtenido con el catalizador bifuncional de molibdeno sulfurado. Por su parte el rendimiento de productos de alquilación se incrementa significativamente alcanzando valores de 5.6 %mol, siendo el rendimiento más alto de productos alquilados. Por su parte los productos de isomerización de n-heptano y metil ciclohexano se ven drásticamente

reducidos (0.27 %mol) debido a que los iones ramificados C₇ no son hidrogenados y continúan reaccionando en la superficie del catalizador.

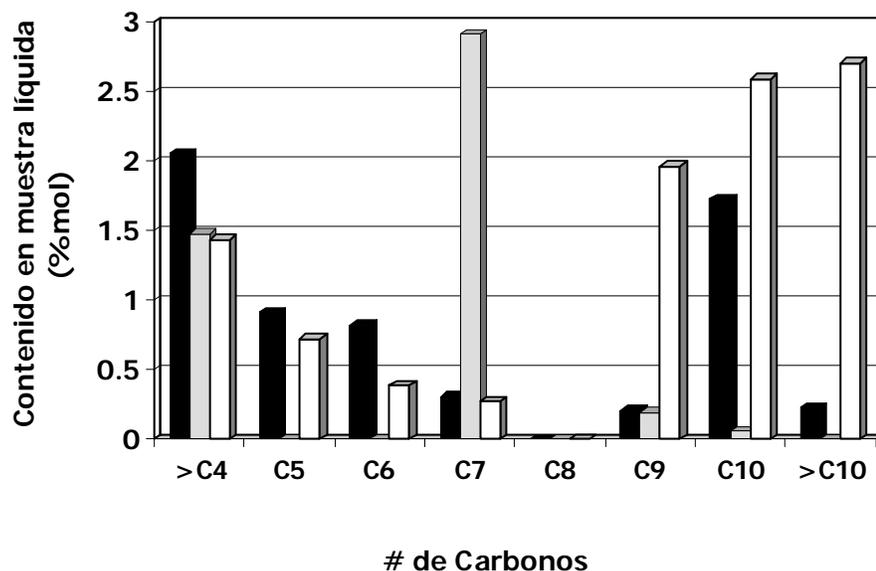


Figura 4.8.2. Comparación de la distribución de productos clasificada por número de carbonos de catalizadores □ Al₂O₃+(20%)HZSM5, ▨ Pt(0.05%)/Al₂O₃+(20%)HZSM5 y ▩ Mo(6%)/Al₂O₃+(20%)HZSM5 a T = 315°C, P = 400Lb/plg² y WHSV = 30 hr⁻¹.

Con lo anterior podemos establecer que a valores pequeños de la relación ácido/metal como es el caso de los catalizadores Pt/Al₂O₃+(20%)HZSM5, Los productos principales son los de desintegración e isomerización del n-heptano y metilciclohexano mientras que los demás productos se encuentran en pequeñas cantidades debido a la rápida hidrogenación de los compuestos olefínicos, finalizando así la reacción global en cadena. Debido a su baja capacidad hidrogenante, los catalizadores Mo/Al₂O₃+(20%)HZSM5 brindan valores mayores de la relación ácido/metal y presentan un comportamiento mas cercano al catalizador mono funcional. Con catalizadores de Molibdeno sulfurado los productos de isomerización se ven drásticamente disminuidos ya que al no ser

hidrogenados inmediatamente, los compuestos olefínicos continúan reaccionando y se favorecen los productos de desintegración y principalmente los productos de alquilación aromática y compuestos de 5 y 6 átomos de carbono obtenidos por el mecanismo de dimerización desintegración. Finalmente el catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ presenta el mínimo rendimiento en productos de isomerización mientras que presenta un máximo en los rendimientos de productos de desintegración y alquilación de aromáticos.

4.8.2. Efecto de la carga metálica

Una vez determinadas las variaciones en la distribución de productos y rutas de reacción del proceso de hidroconversión catalítica selectiva al emplear catalizadores con diferente función metálica se procedió a modificar directamente la cantidad de sitios catalíticos hidrogenantes en la superficie del catalizador mediante el cambio en la cantidad de metal impregnado en los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ y $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$. La variación directa del metal incorporado al catalizador nos permite no solo alterar la relación ácido/metal del catalizador en cuestión [53], sino además esta técnica nos permite cuantificar dicha variación mediante la determinación del número de sitios catalíticos como se muestra en la Tabla 3.6.1. Al inicio de este capítulo.

Los catalizadores de platino reducido $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ se analizaron con incorporaciones de platino del 0.01, 0.05, .02 %peso, estos valores son suficientemente bajos para considerar una perfecta distribución del metal sobre la superficie del soporte de alúmina [54]. La distribución de productos de los experimentos realizados sobre estos catalizadores se muestra en la Figura 4.8.3, en la cual se muestra la selectividad de los productos, clasificados según el tipo de reacción del cual se estima la procedencia del producto. Como se observo anteriormente, las rutas de reacción principales que se llevan a cabo en el proceso de hidroconversión son las reacciones de desintegración, isomerización y la alquilación de aromáticos. En primer lugar el grupo de productos de desintegración conformado por compuestos de 3 y 4 átomos de carbono es el producto principal en todos los casos, presentando un máximo en su producción en el catalizador de $\text{Pt}(0.2\%)\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$, alcanzando un rendimiento del 40%mol debido a la gran actividad de dicho catalizador. Sin embargo es en el catalizador $\text{Pt}(0.05\%)\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ en

donde se generan en mayor proporción estos compuestos con respecto a la distribución total de productos (S = 84.6% mol).

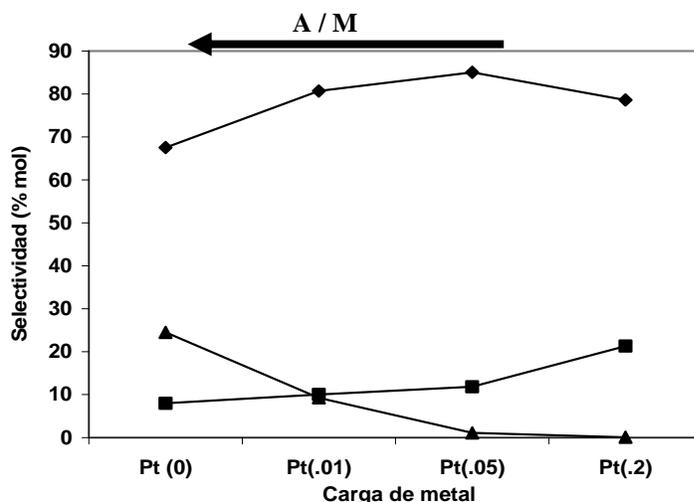


Figura 4.8.3. Efecto de la relación ácido/metal en la selectividad de productos de experimentos de hidrogenación a $T = 315^{\circ}\text{C}$, $P = 28 \text{ Kg/cm}^2$ y $\text{WHSV} = 30 \text{ hr}^{-1}$, sobre catalizadores de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$. (◆) Productos de desintegración, (▲) Productos de Alquilación Aromática, (■) Productos de isomerización.

El grupo de productos de isomerización del n-heptano y metil ciclohexano presenta una tendencia muy clara a disminuir al incrementarse el valor de la relación ácido/metal del catalizador, presenta un máximo rendimiento en el catalizador $\text{Pt}(0.2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ de 11.5% el cual disminuye hasta un 1.54% en el catalizador monofuncional equivalentes al 21.3% y al 7.9% respectivamente en la selectividad de los productos.

El grupo de productos de alquilación de aromáticos es conformado por los compuestos aromáticos de ocho carbonos y mayores, el rendimiento de este grupo es beneficiado en catalizadores con valores altos de la relación ácido/metal por lo que en el catalizador mono funcional presenta un rendimiento de 4.5% equivalente a 24.5% de la selectividad de los productos y este disminuye conforme se aumenta la carga de platino en

el catalizador hasta un rendimiento de 0.036% ($S = 0.06\% \text{mol}$) en el catalizador Pt(0.2%)/Al₂O₃+(20%)HZSM5.

Finalmente el grupo de productos de dimerización-desintegración conformado por compuestos de 5 y 6 átomos de carbono solo presenta rendimientos significativos en el catalizador mono funcional (1.32%) mientras que en los catalizadores de platino mantiene rendimientos menores al 0.9%.lo cual nos sugiere que al usar platino se promueve el rompimiento en las partes centrales de las moléculas (escisión β) limitando de esta manera los demás mecanismos alternos (dimerización-rompimiento o hidrogenólisis).

Para los catalizadores de Mo/Al₂O₃+(20%)HZSM5 pre sulfurados se emplearon porcentajes de 3, 6, y 9% peso correspondientes a 25, 50 y 75% de la monocapa en la superficie del catalizador, Un porcentaje mayor de Molibdeno en el catalizador provocaría aglomerados en la superficie del catalizador lo cual alteraría la cuantificación de los sitios catalíticos y por consiguiente de la relación ácido/metal.

La selectividad en la formación de productos utilizando estos catalizadores, se muestra en la Figura 4.8.4, comparada a la producida en el catalizador monofuncional, donde se presenta un comportamiento y tendencia similar a las encontradas en los catalizadores de platino. Los productos de desintegración de 3 y 4 átomos de carbono son los que presentan el rendimiento mas alto en todos los catalizadores alcanzando valores de 24 %mol sobre el catalizador Mo(6%)/Al₂O₃+(20%)HZSM5, Estos productos no muestran una tendencia clara con respecto a la variación de la relación ácido/metal caracterizada con el porcentaje de molibdeno incorporado, y la selectividad de los productos alcanzan un porcentaje máximo de 86.1%mol sobre Mo(9%)/Al₂O₃+(20%)HZSM5. Los productos de dimerización-rompimiento (C₅ y C₆) al igual que los productos de desintegración presentan un rendimiento menor al del catalizador monofuncional disminuyendo ligeramente junto con la relación ácido/metal. El mínimo rendimiento obtenido en el catalizador Mo(9%)/Al₂O₃+(20%)HZSM5 es de 1.09%mol ($S = 4.6\% \text{mol}$). Por otro lado, al incrementar el contenido de metal en el catalizador, el rendimiento de los productos de isomerización aumentan hasta 0.7% ($S = 2.5\%$) en el catalizador de mayor carga metálica, mientras que los productos de alquilación de aromáticos disminuyen hasta un 1.5% ($S =$

6.6%). La tendencia observada en la selectividad de productos con catalizadores de platino se mantiene en los catalizadores de molibdeno sulfurado.

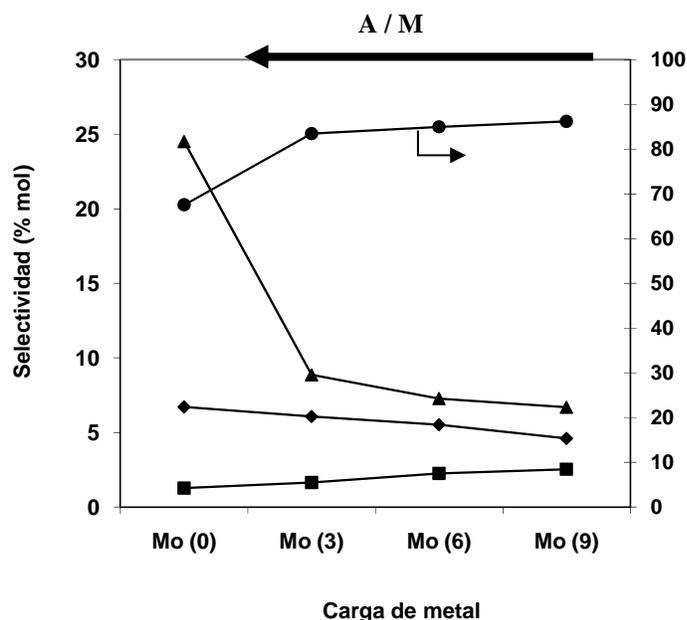


Figura 4.8.4. Efecto de la relación ácido/metalo en la distribución de productos de experimentos de hidroconversión a $T = 315^{\circ}\text{C}$, $P = 28 \text{ Kg/cm}^2$ y $\text{WHSV} = 30 \text{ hr}^{-1}$, sobre catalizadores de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$. (●) Productos de desintegración, (◆) Productos de Dimerización-Desintegración, (▲) Productos de Alquilación Aromática, (■) Productos de isomerización.

La actividad de los diferentes catalizadores bifuncionales medida en términos de la conversión global se evalúa en la Figura 4.8.5, donde podemos apreciar las variaciones en la actividad catalítica de los catalizadores con respecto a su relación ácido metal.

Se puede apreciar que el catalizador con mayor actividad es el $\text{Pt}(0.2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ con una conversión global del 43%, mientras que el catalizador con menor actividad es el $\text{Mo}(3\%)/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ con una conversión global de 16.7%.

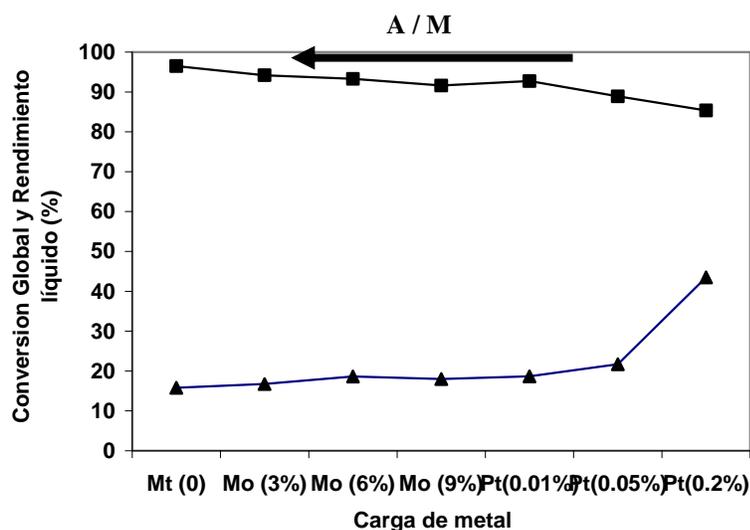


Figura 4.8.5. Efecto de la relación ácido metal del catalizador sobre la actividad de las reacciones de hidroconversión catalítica selectiva a $T = 315^{\circ}\text{C}$, $P = 28 \text{ Kg/cm}^2$ y $\text{WHSV} = 30 \text{ h}^{-1}$. (▲) Conversión global, (■) Rendimiento líquido.

Sin embargo en el análisis de selectividad de productos mostrada en la Figura 4.8.6, es posible observar que a mayor actividad se presenta mayor selectividad hacia productos de desintegración mientras que el catalizador que proporciona mejor actividad con alto rendimiento líquido es el $\text{Mo}(6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ con 18.5% y 93.6% respectivamente. Cabe aclarar que en el catalizador $\text{Pt}(0.2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ se obtiene una conversión del tolueno mayor al de la mayoría de los catalizadores, al parecer debido a reacciones de desaromatización.

Al observar la distribución de productos de los diferentes catalizadores evaluados como se presenta en la Figura 4.8.6, se puede visualizar claramente que la relación ácido/metal es un parámetro determinante en la selectividad de los catalizadores de hidroconversión donde se puede comparar semi-cuantitativamente la selectividad de los catalizadores de molibdeno y platino ya que la distribución de productos del catalizador $\text{Mo}(9\%)/\text{Al}_2\text{O}_3+(20\%)\text{HZSM5}$ presenta valores que según las tendencia establecidas

corresponden a un valor de la relación ácido/metal inferior al catalizador Pt(0.01%)/Al₂O₃+(20%)HZSM5.

Esto sugiere que a pesar de la potente actividad hidrogenante del platino, su incorporación al 0.01% no es suficiente para desarrollar el proceso de hidrodeseintegración ideal.

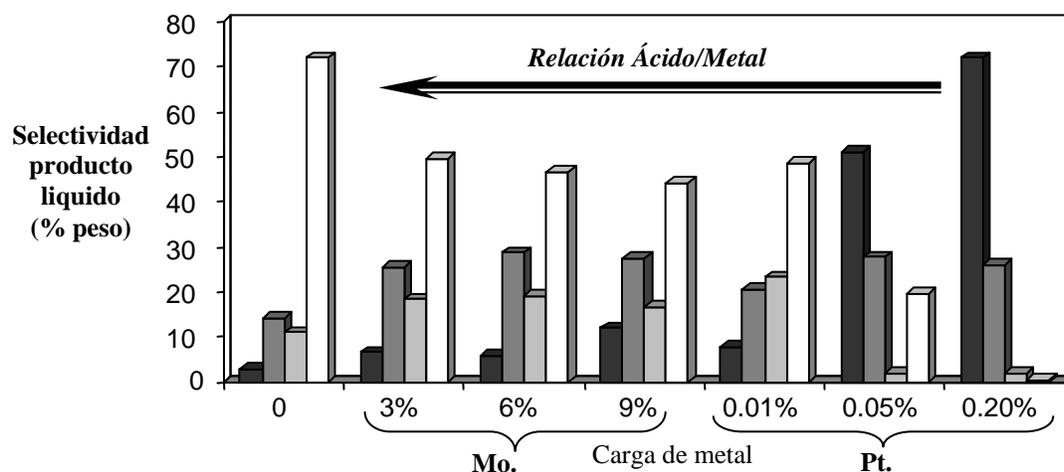


Figura 4.8.6. Distribución de productos de experimentos de hidroconversión catalítica selectiva con respecto a la relación ácido/metal del catalizador a T = 315°C, P = 28 Kg/cm² y WHSV = 30 h⁻¹. □ Productos de alquilación aromática, ▤ Productos de dimerización-desintegración, ▨ productos de desintegración, ■ productos de isomerización.

4.9 Resumen de resultados.

✓ *Reacciones de hidroconversión del n-heptano:*

Al analizar las reacciones que tienen lugar para cada uno de los reactivos alimentados a los experimentos de Hidroconversión Catalítica Selectiva se encuentra que el n-heptano es el componente más reactivo, su mecanismo inicia al deshidrogenarse generando hepteno

como producto primario de reacción lo cual coincide con el mecanismo clásico de conversión de hidrocarburos [13, 14, 28, 32, 55]. Los productos olefínicos reaccionan como iones carbenio en los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita generando reacciones de isomerización mediante el mecanismo de ciclopropano protonado (CPP) [32-35, 56] produciendo compuestos mono ramificados. Este tipo de reacciones son rápidas con respecto a la deshidrogenación por lo que los isómeros se observan como productos primarios y posteriormente generan compuestos biramificados.

Estos productos de isomerización (C₇ ramificados) al encontrarse adsorbidos en la superficie de la zeolita son más susceptibles a reacciones de desintegración [14, 57, 58] sobre los sitios ácidos ya sea por el mecanismo convencional de escisión β produciendo compuestos C₃ y C₄, o por un mecanismo alternativo de dimerización-desintegración [59] el cual genera compuestos C₃, C₄, C₅ y C₆ como productos secundarios y terciarios. De acuerdo con esto las reacciones de desintegración se realizan principalmente a partir de compuestos C₇ ramificados.

La concentración de los productos olefínicos (C₇, C₆, C₅ y C₄) fue muy baja a cualquier nivel de conversión presentando el comportamiento típico de encontrarse en un pseudo-estado estacionario.

Considerando un mecanismo de desintegración en la posición β (escisión β) del tipo C [28, 32, 56] en el cual las moléculas tienden a “romper” el enlace del átomo con más enlaces carbono-carbono, en el caso del n-heptano, los isómeros más importantes son el 2-metilhexano y el 3-metilhexano por lo que la molécula genera propanos y butanos. La generación de productos C₅ y C₆, no puede ser atribuida a este mecanismo por lo que en estudios anteriores [59] se ha considerado un mecanismo alternativo que explique la formación de estos compuestos. El mecanismo de dimerización-desintegración provee una teoría sobre la formación de estos productos considerando una reacción de dimerización entre 2 moléculas C₇ generando un compuesto C₁₄ el cual es inmediatamente desintegrado. Otro mecanismo para la formación de compuestos con 5 y 6 carbonos es mediante hidrogenólisis la cual rompe la molécula de n-heptano en compuestos de 6 y 1 o 5 y 2 átomos de carbono, sin embargo en la distribución de productos obtenida experimentalmente no se detecta productos de 1 ó 2 átomos de carbono por lo que se considera que este tipo de rompimiento no es importante en el proceso de hidroconversión.

✓ *Reacciones de hidroconversión del MCHA:*

Por su parte el metilciclohexano al deshidrogenarse en los sitios metálicos y generar sobre los sitios ácidos reacciones de isomerización como apertura y reducción del anillo produciendo principalmente dimetilciclopentano e isoheptanos bajo condiciones de presión altas ($>50\text{Kg/cm}^2$) [60-63]. Estos productos generados por el Metilciclohexano son considerados como productos de isomerización con rutas de reacción similares a los del n-heptano ya que al realizarse la apertura del anillo se obtienen compuestos similares que siguen las mismas rutas de reacción como desintegración y alquilación o hidrogenación.

✓ *Reacciones de hidroconversión del Tolueno:*

Los productos de los grupos mayores a ocho carbonos corresponden a compuestos aromáticos alquilados y se producen mediante reacciones de alquilación del tolueno en etapas posteriores a las reacciones de desintegración, ya que estas reacciones requieren de compuestos olefínicos C3 y C4 adsorbidos en la superficie del catalizador. Por lo tanto las reacciones de desintegración y alquilación de aromáticos son consecutivas [3]. Así mismo las reacciones de desintegración y alquilación de aromáticos compiten con reacciones de hidrogenación de isoheptenos y olefinas pequeñas respectivamente las cuales pueden llevarse a cabo simultáneamente sobre los sitios metálicos. Y en el caso particular de catalizadores de platino con la hidrogenación de los compuestos aromáticos [64-67].

REFERENCIAS

- 1) M.Trombetta, T. Armaroli, A. Gutiérrez, H. González, J. Ramírez, G. Busca, Conversion and hydrconversion of hydrocarbons on zeolite-based catalysts: FT-IR study, Catalysis Today, vol. 65, 285-292, (2001).

- 2) A. López Agudo, A. Benítez, J. L. Fierro, J. M. Palacios, Surface Properties of Molybdenum- impregnated ZSM-5 Catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, 385-390, (1992).
- 3) H. González, “Análisis de la hidroconversión selectiva de mezclas modelo de gasolina sobre catalizadores Metal/HZSM5-Alumina”, Tesis para obtener el grado de doctor en ingeniería, Facultad de Química, UNAM, (2003).
- 4) Z. Zhang, M.A. Long, R.F. Howe, Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene, *Catalysis Today*, 44, 293-300, (1998).
- 5) J. Datka, S. Marschmeyer, T. Neubauer, J. Meusinger, H. Papp, Physicochemical and Catalytic Properties of HZSM-5 Zeolites Dealuminated by the Treatment with Steam, *J. Phys. Chem.*, 100(34), 14451–14456, (1996).
- 6) D. Olson, W. Haag, R. Lago, Physicochemical and Catalytic Properties of HZSM-5 Zeolites Dealuminated by the Treatment with Steam, *Journal of Catalysis*, 61, 390, (1980).
- 7) D. H. Olson,” G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5, *J. Phys. Chem.*, 85, 2238-2243, (1981).
- 8) T. F. Degnan, “The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries, *Journal of Catalysis*, 216, 32–46, (2003).
- 9) M. Schenk, S. Calero, T. Maesen,. T. Vlugt, L. Van Benthem, M. Verbeek, B. Schnell, B. Smit, Shape selectivity through entropy, *Journal of Catalysis*, 214, 88–99, (2003).
- 10) T. Maesen, S. Calero, M. Schenk, B. Smit, Alkane hydrocracking: shape selectivity or kinetics?, *Journal of Catalysis*, 221, 241–251, (2004).
- 11) P. Raybaud, A. Patriceon, H. Toulhoat, The Origin of the C7-Hydroconversion Selectivities on Y, β , ZSM-22, ZSM-23, and EU-1 Zeolites, *Journal of Catalysis*, 197, 98–112, (2001).
- 12) G.F. Froment, K. B. Bischoff, *Chemical reactor analysis and design*, 2ed, John Wiley and Sons, (1990).
- 13) P.B. Weisz, Polyfunctional heterogeneous catalysis. *Advances in Catalysis* 13, 137, (1962).

- 14) T. F. Degnan, C. R. Kennedy, (1993), Impact of catalyst acid/metal balance in hydroisomerization of normal paraffin, *AiChe, J.*, 39, 4, 607-614, (1993)
- 15) D. E. Mears, Test for Transport Limitations in Experimental Catalytic reactors, *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, 10, 4, Pages 541-547, (1971).
- 16) D. E. Mears, On the relative importance of intraparticle and interphase transport effects in gas-solid catalysis, *J. of Catal.*, 30, 2, Pages 283-287, (1973).
- 17) J. Heering, M. Kotter, L. Reikert, Diffusion and catalytic reaction in zeolite ZSM-5. *Chemical Engineering Science* 37 (4), 581-584, (1982).
- 18) E. Roduner, H. Dilger, Acid Catalysis in HZSM-5: The Role of Entropy, *Am. Chem. Soc.*, 123 (31), 7717-7718, (2001).
- 19) Ch. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw Hill, New York. (1991).
- 20) S. Aboul-Fotouh, A. K. Aboul-Gheit, Hydroconversion of cyclohexene using platinum-containing catalysts promoted with other noble metals and chlorine or fluorine *Applied Catalysis A: General*, 208, 1-2, 55-61, (2001).
- 21) L. I. Ali, A. Abdel-Ghaffar Ali, S. M. Aboul-Fotouh, A. K. Aboul-Gheit, Hydroconversion of n-paraffins in light naphtha using Pt/Al₂O₃ catalysts promoted with noble metals and/or chlorine *Applied Catalysis A: General*, 205, 1-2, 129-146, (2001).
- 22) P. Torres-Mancera, J. Ramírez, R. Cuevas, A. Gutiérrez-Alejandre, F. Murrieta, R. Luna Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B₂O₃-Al₂O₃, *Catalysis Today*, 107-108, 551-558, (2005).
- 23) S. Chen, Y. Yang, K. Zhang, J. Wang, BETA zeolite made from mesoporous material and its hydrocracking performance, *Catalysis Today*, 116, 1, 2-5, (2006).
- 24) Z.B. Wang, A. Kamo, T. Yoneda, T. Komatsu, T. Yashima, Isomerization of n-heptane over Pt-loaded zeolite beta catalysts, *Applied Catalysis. A. General*, 159, 119-132, (1997).
- 25) A. Hassan, S. Ahmed, M. Ashraf Ali, H. Hamid, T. Inui, A comparison between β - and USY-zeolite-based hydrocracking catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 220, 1-2, 59-68, (2001).

- 26) R. Parton, L. Uytterhoeven, J.A. Martens, P.A. Jacobs, Synergism of ZSM-22 and Y zeolites in the bifunctional conversion of n- alkanes, *Applied Catalysis*, 76, 131-142, (1991).
- 27) A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, C. López, A. Martínez, Hydrocracking catalysts based on the new large-pore ITQ-21 zeolite for maximizing diesel products, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, 3, 2380-2386, (2004).
- 28) V. C. Siller, Análisis de la hidroconversión selectiva en una mezcla modelo de gasolina. Efecto de las condiciones de operación, Tesis de licenciatura en ingeniería química, Facultad de Química, UNAM, (2000).
- 29) D. C. Montgomery, *Diseño y Análisis de Experimentos*, Grupo Editorial México, Iberoamericana, (1991).
- 30) H. González, A. Rodríguez, L. Cedeño, J. Ramírez, J. Aracíl, Isomerization of C8 Aromatics over a Pt/Mordenite Catalyst. A Statistical Model, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, 3964-3972, (1996).
- 31) J. Scherzer, A. J. Gruia, *Hydrocracking science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York, 73-90, (1996).
- 32) M. Coonradt, W. Garwood, Mechanism of hydrocracking., *Industrial and Engineering Chemistry Product Research Development*, 3, 38, (1964).
- 33) S.T. Sie, Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 1. Discussion of Existing Mechanisms and Proposal of a New Mechanism, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research*, 31, 1881-1889, (1992).
- 34) S.T. Sie, Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 2. Evidence for the Protonated Cyclopropane Mechanism from Catalytic Cracking Experiments, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research*, 32, 397-402, (1993).
- 35) S. T. Sie, Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 3. Evidence for the Protonated Cyclopropane Mechanism from Hydrocracking/ Hydroisomerization Experiments, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research Development*, 32, 403-408, (1993).
- 36) R. Le Van Mao, T. S. Le, M. Fairbairn, A. Muntasar, S. Xiao, G. Denes, ZSM-5 Zeolite with enhanced acidic Properties, *Applied Catalysis A. General*, 185, , 41-52, (1999).

- 37) B. Parlitz, E. Schreier, H. Zubowa, R. Eckelt, E. Lieske, G. Lischke, R. Fricke, Isomerization of n-heptane over Pd-loaded silico-alumino-phosphate molecular sieves, *Journal of Catalysis*, 155, 1-11, (1995).
- 38) M. Skotak, D. Łomot, Z. Karpinski, Catalytic conversion of C6-alkanes over Pd/Al₂O₃ catalysts The effect of support acidity, *Applied Catalysis A: General*, 229, 103–115, (2002).
- 39) G. J. Arteaga, J. A. Anderson, C. H. Rochester, Effects of Catalyst Regeneration with and without Chlorine on Heptane Reforming Reactions over Pt/Al₂O₃ and Pt–Sn/Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 187, 219–229, (1999).
- 40) A. K. Neyestanaki, P. M. Arvela, H. Backman, H. Karhu, T. Salmi, J. Väyrynen, D. Y. Murzin, Gas-phase hydrogenation of O-xylene over Pt/alumina catalyst, activity, and stereo selectivity, *Journal of Catalysis*, 218, 267–279, (2003).
- 41) A. S. Belyi, M. D. Smolikov, D. I. Kir'yanov, I. E. Udras, Modern views on the state of platinum in supported catalysts for production of motor fuels, *Russian J. Gen. Chem.*, 77, 12, (2007).
- 42) J. Campelo, F Lafont, J. Marinas, hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 catalysts, *Journal of catalysis*, 156, 11-18, (1995).
- 43) J. W. Thybaut, C. S. Laxmi Narasimhan, J F. Denayer, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, G. B. Marin, Acid-Metal Balance of a Hydrocracking Catalyst: Ideal versus Nonideal Behavior, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research*, 44 (14), 5159-5169, (2005).
- 44) G. Giannetto, G. Perot, M. Guisnet, Hydroisomerization and hydrocracking of n-alkanes. Ideal hydroisomerization PtHY Catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research Development*, 25, 481-490, (1986).
- 45) A.M. Alsobaai, R. Zakaria, B.H. Hameed, Characterization and hydrocracking of gas oil on sulfided NiW/MCM-48 catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 132, 1-3, 173-181, (2007).
- 46) A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, Hydroconversion of n-heptane over Co/Ni containing HZSM5, *Applied Catalysis A. General*, 152, 93-105, (1997).

- 47) M. Sun, J. Adjaye, A. E. Nelson, Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 263, 131–143, (2004).
- 48) A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, Support effects on hydrocracking and hydrogenation activities of molybdenum catalysts used for upgrading coal-derived liquids, *Polihedrum*, 5, 1 – 2, 243-247, (1986).
- 49) N. Rueda, R. Bacaud, P. Lanteri, M. Vrinat, Factorial design for the evaluation of the influence of preparation parameters upon the properties of dispersed molybdenum sulfide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 215, 81–89, (2001).
- 50) L. Ding, Y. Zheng, Z. Zhang, Z. Ring, J. Chen, HDS, HDN, HDA, and hydrocracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities, *Applied Catalysis A: General*, 319, 25-37, (2007).
- 51) P. W. Doughty, G. Harrison, G. J. Lawson, Hydrocracking of Point of Ayr coal liquid with hydrogen and 90% hydrogen/10% carbon monoxide mixture using CoMo and CoW catalysts, *Fuel*, 68, 10, 1257-1263, (1989).
- 52) M. Roussel, S. Norsic, J. Lemberton, M. Guisnet, T. Cseri, E. Benazzi, Hydrocracking of n-decane on a bifunctional sulfided NiW/silica–alumina catalyst: effect of the operating conditions, *Applied Catalysis A: General*, 279, 1-2, 53-58, (2005).
- 53) A. Lugstein, A. Jentys, H. Vine, Hydroconversion of n-heptane over bifunctional HZSM5 zeolites influence of the metal concentration and distribution on the activity and selectivity, *Applied Catalysis A: General*, 166, 1, 29-38, (1998).
- 54) P. Denton, A. Giroir-Fendler, H. Praliaud., M. Primet, Role of the Nature of the Support (Alumina or Silica), of the Support Porosity, and of the Pt Dispersion in the Selective Reduction of NO by C₃H₆ under Lean-Burn Conditions, *Journal of Catalysis*, 189, 410–420, (2000).
- 55) A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, Hydroconversion of n-heptane over Co/Ni containing HZSM5, *Applied Catalysis*, 152(1), 93-105, (1997).
- 56) J.A. Martens, P.A. Jacobs, en Van, Nostanol, Reiaholel, "Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis", Ed J.B. Moplar, pag.52-110, (1990).
- 57) A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, Hydroisomerization and cracking of n-octane and C₈ isomers on Ni-containing zeolites, *Applied catalysis*, 176(1), 119, (1999).

- 58) G.F. Froment, Kinetic modeling of acid-catalyzed oil refining processes, *Catalysis Today*, 52, 153-163, (1999).
- 59) J. Meusinger, J. Liers, A. Moch, W. Reschetilowski, Cracking of n-Heptane on Metal-Free H-ZSM-5 Zeolite at High Hydrogen Pressure, *Journal of Catalysis*, 148, 30, (1994).
- 60) F. Figueras, B. Coq, C. Walter, J. Carriat, Hydroconversion of Methylcyclohexane on Bifunctional Sulfated Zirconia-Supported Platinum Catalysts, *Journal of Catalysis*, 169, 1, 103-113, (1997).
- 61) G. McVicker, M. Daage, M. Touvelle, C. Hudson, D. Klein, W. Baird, Selective Ring Opening of Naphthenic Molecules, *Journal of Catalysis*, 210, 137-148, (2002).
- 62) P. Castaño, A. Gayubo, B. Pawelec, J. Fierro, J. Arandes, Kinetic modelling of methylcyclohexane ring-opening over a HZSM-5 zeolite catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 140, 1-3, 287-295, (2008).
- 63) S. Mignard, Ph. Cailette, N. Marchal, Hydroconversion of Methyl-Cyclohexane on a Bifunctional Catalyst, 24, 447-458, in M. Oballa, S Shih, *Catalytic Hydroprocessing of petroleum and distillates, Based on the Proceedings of the AIChE Spring National Meeting, Houston, 1993*, Ed. CRC Press, (1994).
- 64) D. S. D. Li, M. A. Vannice, Hydrogenation of aromatic compounds over Supported Pt Catalysts, *Journal of Catalysis*, 143, 563-572, (1993).
- 65) T. T. Phuong, J. Massardier, P. Gallezot, Competitive Hydrogenation of Benzene and Toluene on Group VIII Metals: Correlation with the electronic Structure, *Journal of Catalysis*, 120, 456-459, (1986).
- 66) R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, L. G. Fierro, Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalyst, *Journal of Catalysis*, 189, 184-194, (2000).
- 67) B. H. Cooper, B. L. Donnis, Aromatic Saturation of Distillates: an Overview, *Applied Catalysis A. General*, 137, 203-223, (1996).

Capítulo V

MODELAMIENTO MATEMÁTICO

5.1.- Introducción.

El estudio de actividad catalítica analizado en el capítulo 3, mostró las reacciones principales que tienen lugar en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva sobre catalizadores bifuncionales y que son sensibles a cambios en el balance ácido/metal del catalizador. Una explicación del efecto del balance ácido/metal sobre la actividad y selectividad en el proceso de hidroconversión es que la concentración de los intermediarios olefínicos se ve alterada por la diferente capacidad hidrogenante de la función metálica modificando así las rutas de reacción del proceso.

Para soportar la interpretación de dichos resultados y explicar la información experimental obtenida se generó un modelo matemático para el proceso de HCS, añadiendo al modelo de hidroisomerización de parafinas formulado por Degnan [1] las rutas de reacción presentadas en los experimentos de hidroconversión con una mezcla de hidrocarburos (n-heptano/Metil ciclohexano/Tolueno).

En este capítulo se presenta una breve descripción de la metodología empleada para el análisis y modelado de las reacciones presentes en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva empleando los datos obtenidos en experimentos de actividad catalítica sobre los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM5}$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM5}$. Con estas herramientas se obtendrá un modelo capaz de simular el comportamiento de las reacciones de hidroconversión ante variaciones en las condiciones de operación tales como la temperatura y el balance ácido/metal del catalizador.

En la sección 5.2 se analizará la cinética de las reacciones de hidroconversión identificadas en el capítulo 4, para proponer las expresiones de velocidad de reacción para un sistema heterogéneo. Con base en estas expresiones de velocidad de reacción es posible la formulación de un modelo global fundamentado en la metodología de “lumping”. Posteriormente en la sección 5.3 se describirán los métodos para el cálculo de propiedades

termodinámicas para la estimación de parámetros físicos requeridos por el modelo como constantes de equilibrio, adsorción y velocidad de reacción para cada uno de los grupos de componentes incluidos en el esquema de reacción. Así mismo, se establecen las consideraciones para la estimación de las propiedades del complejo activado formado para cada una de las reacciones globales que tienen lugar en la hidroconversión catalítica selectiva. Finalmente en la sección 5.4 se abordaran los métodos de estimación de parámetros con los que se realizó la optimización de los datos experimentales, esta metodología debe asegurar la obtención del ajuste óptimo mediante el cálculo del valor mínimo global de la función objetivo. Una vez realizado el ajuste se lleva a cabo un análisis estadístico y la validación del modelo formulado en esta tesis.

5.2 Modelamiento del esquema del proceso de hidroconversión selectiva.

El estudio cinético para procesos de tratamiento a cortes de petróleo presenta una gran complejidad debido al número de compuestos y reacciones que se llevan a cabo en ellos, tal es el caso del proceso de hidroconversión catalítica selectiva. Como se comentó en el capítulo 1 de esta tesis, la metodología del “lumping” o agrupamiento es una herramienta que permite la simulación de procesos de importancia industrial con un grado de complejidad intermedio comparada con un modelo fundamental [2-4]. Por lo que representa una buena opción para el estudio de los esquemas de reacción de hidroconversión empleando mezclas de hidrocarburos. La generación del modelo del esquema de reacción se establecerá bajo restricciones que permitan la simplificación del mismo.

5.2.1. Generación del modelo del esquema global de reacción para el proceso de HCS.

La cantidad de reacciones y productos generados en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva, la complejidad de los procesos de transporte sobre los catalizadores bifuncionales utilizados así como el uso de mezclas de hidrocarburos en los experimentos

de hidroconversión hace necesario establecer algunas simplificaciones para la formulación del modelo de reacción.

La formulación del modelo de reacción se ha establecido en base a las siguientes simplificaciones:

1.- Las reacciones del proceso de HCS se llevan a cabo en un reactor catalítico heterogéneo de lecho fijo el cual opera isotérmicamente a flujo continuo e ideal.

2.- Se utiliza la metodología del agrupamiento de productos, considerando que las propiedades de los compuestos agrupados dentro de un componente global (LUMP) son similares. Por lo tanto es posible estimar teóricamente valores globales de estas propiedades para cada grupo de compuestos del esquema general de reacción.

3.- El modelo de reacción se formula para la zeolita HZSM5, por lo que no se consideraran diferencias en intensidad o tipo de sitios ácidos.

4.- El modelo no considera variaciones del balance ácido/metal con respecto al tiempo, por lo que la concentración de sitios catalíticos activos tanto ácidos como hidrogenantes se mantienen constantes con respecto al tiempo de operación del catalizador.

5.- Las propiedades fisicoquímicas del catalizador bifuncional como la textura, estructura de las fases o fuerza de sitios catalíticos no se perturban al modificar la relación ácido/metal en la formulación del catalizador.

6.- Los procesos de transporte interno en la estructura porosa del catalizador son propiedades particulares del tipo de zeolita utilizada, por lo que las constantes de velocidad de reacción que se determinan en el desarrollo del modelo, son características del catalizador utilizado y se consideran como “aparentes”.

La simplificación del punto 1 se verifica en la experimentación preeliminar comentada en el capítulo 4. La cantidad de catalizador empleado dentro del empaque al ser pequeña elimina los gradientes de la concentración y temperatura considerados a través del lecho catalítico.

Las propiedades globales de cada lump consideradas en el punto 2 se obtiene mediante el cálculo de las propiedades fisicoquímicas de los componentes representativos de cada grupo y el valor global se obtiene de la media ponderada con las fracciones molares

de los compuestos dentro de cada aglomerado siempre y cuando estas no varíen de manera significativa, En dado caso un nuevo componente global deberá ser considerado.

Los puntos 3 al 5 se cumplen satisfactoriamente en los experimentos de hidroconversión sobre catalizadores bifuncionales Mo/Al₂O₃+HZSM5 y Pt/Al₂O₃+HZSM5 desarrollados en este trabajo, ya que no fue observada desactivación en los tiempos de operación ni cambios en las propiedades texturales del catalizador debido al mezclado físico de los componentes del catalizador como se comento en el capítulo 4.

Finalmente el punto 6 hace referencia a los fenómenos difusivos que tienen lugar en los poros de la zeolita. La importancia de estos procesos de transporte es notoria ya que la selectividad de forma es una de las características fundamentales de la zeolita HZSM5. Por lo que estos fenómenos serán considerados dentro de las constantes de rapidez de reacción del modelo, cuyo valor será el resultado de una constante cinética y su respectivo factor de efectividad. Por lo tanto, las constantes de velocidad de reacción son del tipo aparente.

5.2.2. Formulación del esquema global de reacción.

Para la formulación de un esquema complejo de reacción es necesario proponer la secuencia con la que las reacciones independientes se llevan a cabo, En la literatura se encuentran esquemas propuestos donde se consideran a las reacciones de isomerización y desintegración como reacciones consecutivas [1, 5-7], así mismo se estima que para dar lugar a las reacciones de alquilación se deben generar primeramente los fragmentos olefínicos requeridos por lo que los productos alquilados se producirían en etapas posteriores.

Para verificar la formulación del esquema de reacción, se analizaron los resultados experimentales mediante el método DELPLOT de intervalo 1 el cual identifica a los productos de reacción primarios de los secundarios o de intervalo superior en un esquema de reacción complejo para cualquier orden de reacción [8]. El método consiste en el análisis de gráficas de la relación rendimiento molar / conversión (Y/X) contra la conversión. Para este caso emplearemos el término de conversión global (X_t). Los productos cuya ordenada al origen es diferente de cero en la graficas mencionadas, se producen generalmente en las

primeras etapas de la reacción. Por otro lado los productos de intervalo superior presentan una ordenada al origen cercana a cero.

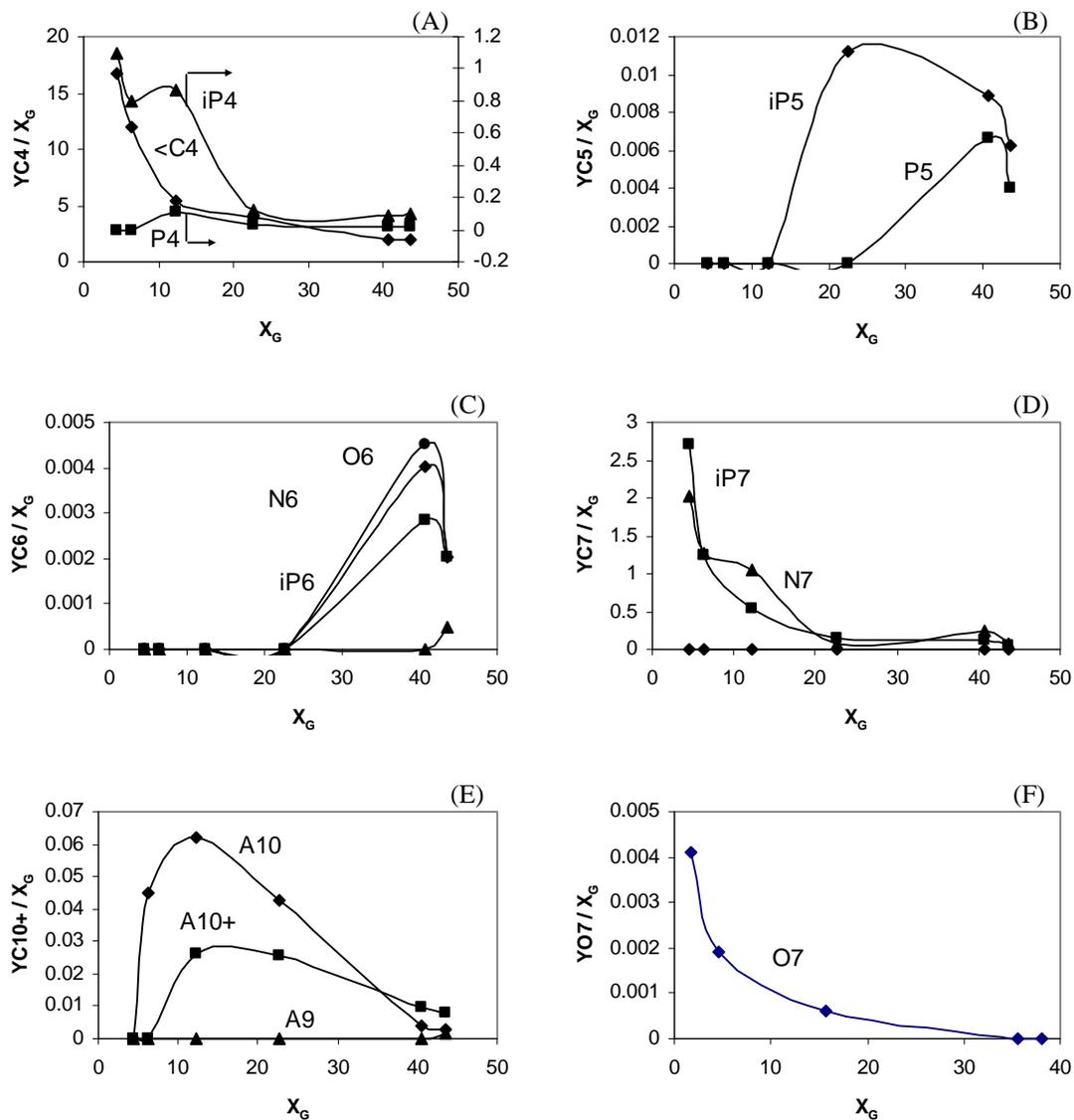


Figura 5.2.1. Graficas de rendimiento molar-conversión (Y/X_i) en función de la conversión global. Mezcla de n-heptano (60%vol), Tolueno (20%vol) y Metilciclohexano (10%vol), sobre catalizadores Pt (0.05%)/ Al_2O_3 + HZSM5. $T = 315^\circ C$, $P = 28 \text{ Kg/cm}^2$, $H_2/HC = 2$, $WHSV = 10-80 \text{ h}^{-1}$. Para productos de desintegración C3 y C4 (A), C5 (B), C6 (C), isomerización $iC7$ (D), alquilación aromática C10 (E) y deshidrogenación O7 (F).

La conversión global se calcula de acuerdo a la ecuación 2.6.2, considerando la conversión de cada uno de los reactivos de la mezcla de hidrocarburos alimentada [9].

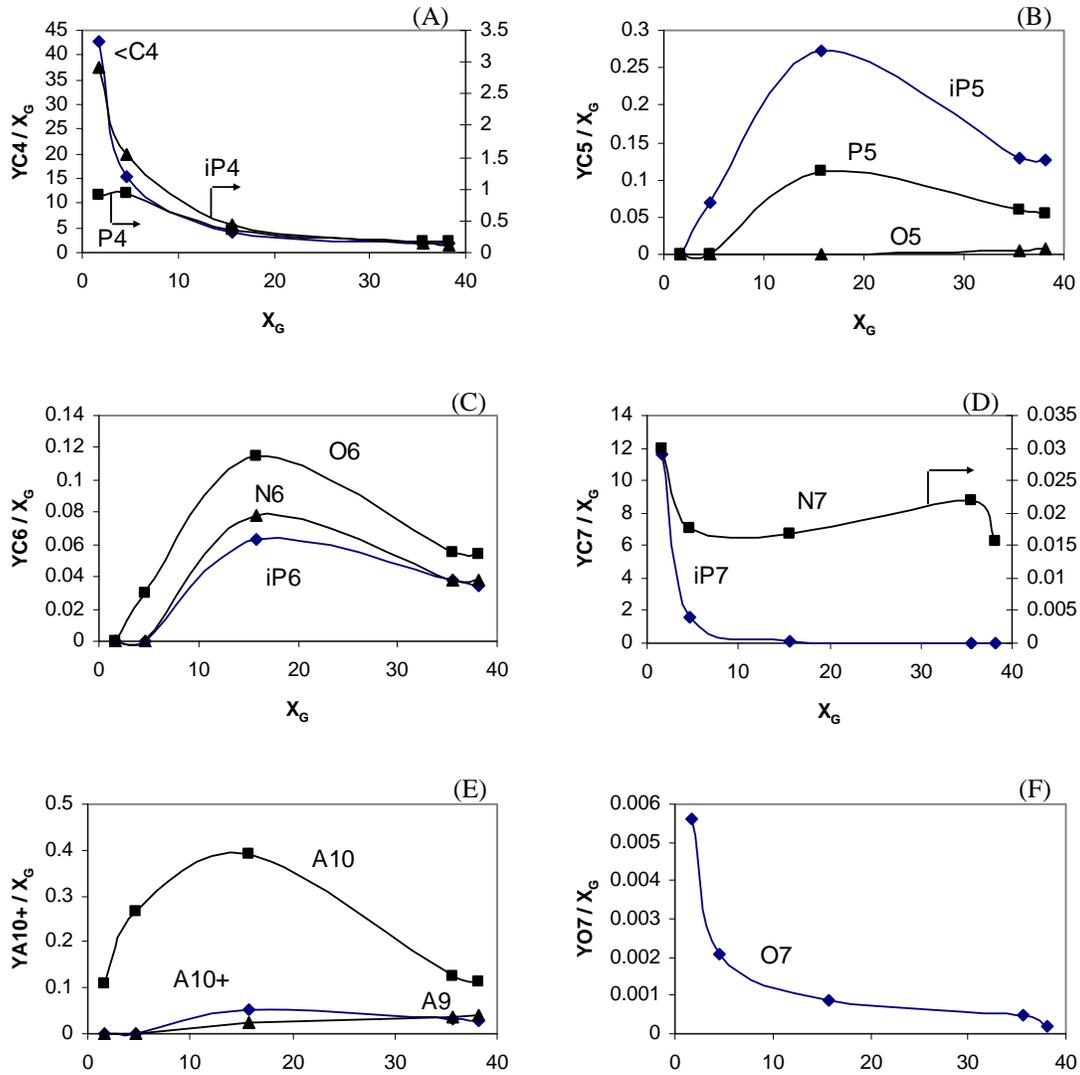


Figura 5.2.2. Graficas de rendimiento molar-conversión (Y/X_i) en función de la conversión global. Mezcla de n-heptano (60% vol), Tolueno (20% vol) y Metilciclohexano (10% vol), sobre catalizadores $Mo(6\%)/Al_2O_3 + HZSM5$. $T = 315^\circ C$, $P = 28 \text{ Kg/cm}^2$, $H_2/HC = 2$, $WHSV = 10-80 \text{ h}^{-1}$. Para productos de desintegración C3 y C4 (A), C5 (B), C6 (C), isomerización $iC7$ (D), alquilación aromática C10 (E) y deshidrogenación O7 (F).

En las Figuras 5.2.1 y 5.2.2 se muestran las gráficas Y/X_i vs X_t para los diferentes productos característicos de las reacciones de hidroconversión sobre catalizadores de platino y molibdeno respectivamente. Es posible inferir que las olefinas producto de reacciones de deshidrogenación no se detectan mas que en pequeñas trazas debido a las características de los catalizadores utilizados, Sin embargo aparecen como productos primarios de reacción tanto para los catalizadores de platino (Figura 5.2.1 F) como de molibdeno (Figura 5.2.2 F), lo cual concuerda con el mecanismo clásico de catálisis bifuncional reportado en la literatura [1, 5-7].

Los productos de isomerización del n-heptano (iPC7), y el metilciclohexano (NC7) mostrados en las Figuras 5.2.1 D y 5.2.2 D para catalizadores de platino y molibdeno sulfurado se muestran como productos primarios indicando que las reacciones de deshidrogenación son muy rápidas. El mismo caso ocurre con los productos de desintegración por reacciones de escisión beta (C_3 y C_4) mostrados en las Figuras 5.2.1 A y 5.2.2 A. Por lo tanto es posible asumir que estas reacciones se llevan a cabo muy rápidamente y a partir de sus productos tienen lugar las reacciones de alquilación aromática y las de alquilación alifática-desintegración. Ya que los productos de alquilación de aromáticos (Figuras 5.2.1 E y 5.2.2 E), así como los compuestos C_5 y C_6 (Figuras 5.2.1-B,C y 5.2.2-B,C) se producen en etapas posteriores. Con base en los resultados de este análisis se formuló un esquema global de reacción (Figura 5.2.3) que explica de manera cualitativa la distribución global de productos, tomando en cuenta los tipos de reacción principales presentes en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva. El cual incorpora las rutas de reacción de alquilación de aromáticos y dimerización-desintegración, las cuales no se consideran en el modelo de hidroconversión del n-heptano [1,10].

Este modelo considera las rutas de reacción principales del proceso de hidroconversión catalítica selectiva y es capaz de reproducir los cambios en la actividad y selectividad del proceso ante variaciones en los parámetros fundamentales como son la temperatura y la relación ácido/metal del catalizador. Los resultados de los estudios de simulación del proceso utilizando el esquema de reacción con 10 grupos (lumps) considerado constantes de rapidez de adsorción-reacción aparentes, Ya han sido previamente publicados [11].

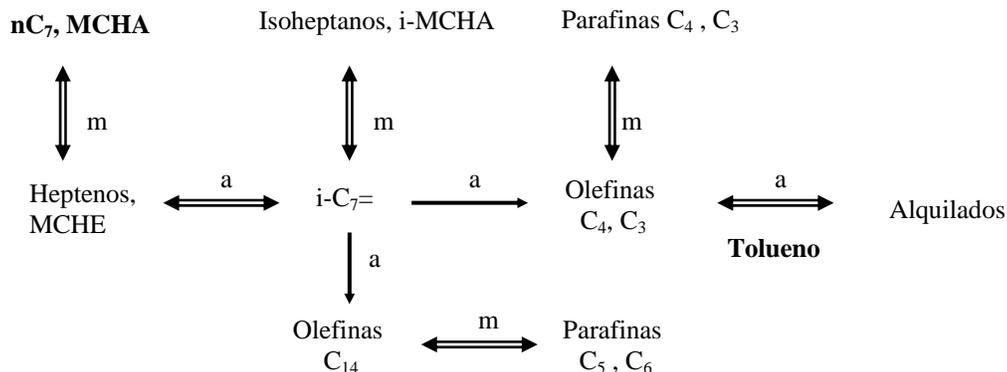


Figura 5.2.3. Esquema de reacción global con 10 lumps para el proceso de hidroconversión de mezclas de n-heptano (60% vol), Tolueno (20% vol) y Metilciclohexano (10% vol), sobre catalizadores Metal/Al₂O₃ + HZSM5.

Sin embargo para el cálculo detallado de las propiedades termodinámicas de los compuestos globales el intervalo de valores del grupo correspondiente a compuestos de 7 átomos de carbono involucra compuestos parafínicos y nafténicos, cuyos valores para las propiedades utilizadas son muy diferentes.

Con la finalidad de establecer un cálculo correcto en las propiedades termodinámicas de los compuestos así como de las reacciones globales del esquema es necesario establecer grupos cuyos compuestos involucrados presenten propiedades y características similares donde la varianza entre las propiedades de los compuestos miembros de un grupo sea menor a la varianza entre las propiedades de los diferentes compuestos globales [2].

El cálculo de las propiedades de los diferentes compuestos globales se especifica más adelante en la sección 5.3 de este capítulo.

Debido a este criterio es necesario separar las rutas de reacción del n-heptano y el metilciclohexano utilizando lumps o compuestos globales independientes.

El mecanismo de reacción del metilciclohexano presenta etapas similares a las de la hidroconversión del n-heptano como se menciona en el capítulo 1. La primera etapa del proceso consisten en la deshidrogenación del metilciclohexano para posteriormente llevar a cabo reacciones de isomerización, específicamente de apertura y reducción de anillo, para posteriormente hidrogenarse o llevar a cabo reacciones de desintegración [12-14].

Por lo tanto se propone un esquema de reacción de 15 lumps el cual se muestra en la Figura 5.2.4. En este esquema se consideran de manera independiente las reacciones de los tres reactivos de la mezcla de alimentación. Para finalmente unirse al tener productos y reacciones en común.

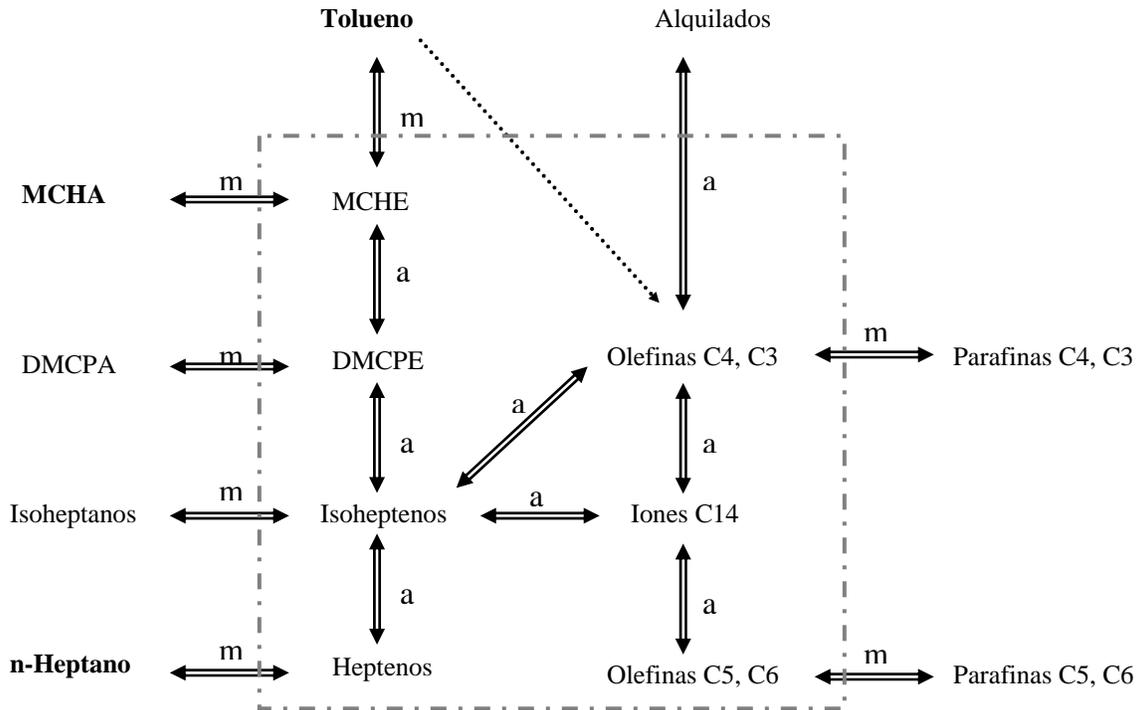


Figura 5.2.4. Esquema de reacción global con 15 lumps para el proceso de hidroconversión catalítica selectiva

El esquema de reacción propuesto considera 15 lumps o compuestos globales entre los cuales se considera al n-heptano (n-P7), heptenos (n-O7), Isoheptenos (i-O7), Isoheptanos (i-P7), fragmentos olefínicos producto de reacciones de desintegración (O4), compuestos ligeros (C4), productos olefínicos de reacciones de dimerización-desintegración (O5), productos de dimerización-desintegración (C5), Metilciclohexano (MCHA) nafténicos deshidrogenados (MCHE), isómeros del metilciclohexeno (i-MCHE), isómeros del metilciclohexano (i-MCHA), tolueno (Ar), aromáticos alquilados (Aq) y finalmente el hidrogeno (H₂). Este último debe ser considerado en exceso para evitar la formación de coke en la superficie del catalizador.

El esquema propuesto para el proceso de hidroconversión catalítica selectiva inicia con la adsorción del reactivo sobre los sitios metálicos del catalizador (m), donde se llevan a cabo reacciones de deshidrogenación del n-heptano y el metilciclohexano produciendo las respectivas olefinas (n-O7 y MCHE). Estos productos son desorbidos y se transportan a sitios ácidos (a) donde llevan a cabo reacciones de isomerización generando olefinas monoramificadas principalmente (i-O7) y dimetilciclopentenos (DMPE).

Estos compuestos olefínicos pueden seguir tres rutas de reacción: la primera consiste en transportarse y ser adsorbidos en sitios metálicos donde son hidrogenados produciendo parafinas ramificadas (i-C7) y dimetilciclopentanos (DMPA). La segunda es la desintegración de los compuestos por medio de mecanismos monomoleculares generando productos olefínicos de 3 y 4 carbonos (O4). La tercera ruta es la dimerización-desintegración de un ion carbenio y olefinas O7 generando compuesto de 3(O4), 5 y 6 átomos de carbono (O5). Estas olefinas pueden ser adsorbidas e hidrogenadas en sitios metálicos generando compuestos parafínicos ligeros (C5). Finalmente los fragmentos olefínicos mas ligeros (O4) pueden reaccionar con grupos aromáticos de la carga (A) para generar compuestos aromáticos alquilados (Aq) principalmente de 10 carbonos.

El esquema explica de manera cualitativa la distribución global de productos, tomando en cuenta los tipos de reacción principales presentes en el proceso de hidroconversión catalítica selectiva a conversiones globales moderadas.

5.2.3. Expresiones de velocidad de reacción.

Tomando como base el esquema de reacción comentado en la sección 5.2.2, Se propuso una expresión de rapidez de reacción de acuerdo al modelo de Langmuir, Hinshelwood, Hougen y Watson (LHHW) [15] para cada una de las etapas químicas globales representadas en la Figura 5.2.4. Mediante estas expresiones de velocidad de reacción se toman en cuenta las etapas de transporte de los compuestos en la superficie del catalizador. Las etapas consideradas en el modelo de hidroconversión para mezclas de gasolina se muestran en la Tabla 5.2.1.

La hidroconversión de hidrocarburos sobre catalizadores bifuncionales que emplean zeolitas como componente ácido, siguen una serie de pasos que comienzan con la difusión molecular del reactivo de la fase global a la superficie de la partícula del catalizador. Una vez sobre la superficie, la difusión en los poros del catalizador es gobernada por la difusividad de Knudsen y en casos de zeolitas de poro mediano y pequeño por difusividad configuracional [16,17] y finalmente los reactivos son quimisorbidos en un sitio catalítico ácido (a) o metálico (m).

Considerando que las etapas de adsorción y desorción en los diferentes sitios catalíticos se llevan a cabo de manera muy rápida con respecto a la rapidez de las reacciones químicas en la superficie del catalizador [18], podemos suponer que dichas etapas alcanzan el equilibrio y que el paso controlante en cada caso es la reacción superficial, tal como se muestra en la Tabla 5.2.1.

Tomando en cuenta la suposición de equilibrio para las etapas de adsorción y desorción en los diferentes sitios catalíticos, se pueden desarrollar las expresiones de velocidad de reacción para las etapas químicas consideradas como las etapas limitantes de la velocidad (lentas).

Tabla 5.2.1 Etapas propuestas para las reacciones del proceso de Hidroconversión Catalítica Selectiva de mezclas modelo de gasolina sobre catalizadores metal/Al₂O₃+HZSM5.

Etapa	Rapidez Relativa	Reacción Global
1) nC ₇ + m ↔ (nC ₇ m) 2) (nC ₇ m) + m ↔ (O ₇ m) + (H ₂ m) 3) (O ₇ m) ↔ O ₇ + m 4) (H ₂ m) ↔ H ₂ + m	(nC ₇ m) = K ₁ P _{nC₇} (m) Lenta (O ₇ m) = K ₃ P _{O₇} (m) (H ₂ m) = K ₄ P _{H₂} (m)	nC ₇ ↔ O ₇ + H ₂
5) O ₇ + a ↔ (O ₇ a) 6) (O ₇ a) ↔ (iO ₇ a) 7) (iO ₇ a) ↔ O ₇ + a	(O ₇ a) = K ₅ P _{O₇} (a) Lenta (iO ₇ a) = K ₇ P _{iO₇} (a)	O ₇ ↔ iO ₇
8) (iO ₇ a) → (O ₄ a) + O ₃ 9) (O ₄ a) ↔ O ₄ + a	Lenta (O ₄ a) = K ₉ P _{O₄} (a)	iO ₇ → O ₄ + O ₃
10) A + a ↔ (A a) 11) (A a) + (O ₄ a) ↔ (Aq a) + a 12) (Aq a) ↔ Aq + a	(Aa) = K ₁₀ P _A (a) Lenta (Aqa) = K ₁₂ P _{Aq} (a)	A + O ₄ ↔ Aq
13) iO ₇ + m ↔ (iO ₇ m) 14) (iO ₇ m) + (H ₂ m) ↔ (iC ₇ m) + m 15) (iC ₇ m) ↔ iC ₇ + m	(iO ₇ m) = K ₁₃ P _{iO₇} (m) Lenta (iC ₇ m) = K ₁₅ P _{iC₇} (m)	iO ₇ + H ₂ ↔ iC ₇
16) O ₄ + m ↔ (O ₄ m) 17) (O ₄ m) + (H ₂ m) ↔ (C ₄ m) + m 18) (C ₄ m) ↔ C ₄ + m	(O ₄ m) = K ₁₆ P _{O₄} (m) Lenta (C ₄ m) = K ₁₈ P _{C₄} (m)	O ₄ + H ₂ ↔ C ₄
19) (iO ₇ a) + (O ₇ a) ↔ (O ₁₄ a) 20) (O ₁₄ a) → (O ₄ a) + 2(O ₅ a) 21) (O ₅ a) ↔ O ₅ + a	(O ₁₄ a)=K ₁₉ K ₅ K ₇ P _{O₇} P _{iO₇} (a) ² Lenta (O ₅ a) = K ₂₁ P _{O₅} (a)	iO ₇ +O ₇ → O ₄ +2O ₅
22) O ₅ + m ↔ (O ₅ m) 23) (O ₅ m) + (H ₂ m) ↔ (C ₅ m) + m 24) (C ₅ m) ↔ C ₅ + m	(O ₅ m) = K ₂₂ P _{O₅} (m) Lenta (C ₅ m) = K ₂₄ P _{C₅} (m)	O ₅ + H ₂ ↔ C ₅
25) MCHA + m ↔ (MCHA m) 26) (MCHAm)+m↔(MCHEm)+(H ₂ m) 27) (MCHE m) ↔ MCHE + m	(MCHAm) = K ₂₅ P _{MCHA} (m) Lenta (MCHEm) = K ₂₇ P _{MCHE} (m)	MCHA↔MCHE+H ₂
28) MCHE + a ↔ (MCHE a) 29) (MCHE a) ↔ (MCPE a) 30) (MCPE a) ↔ MCPE + a	(MCHEa) = K ₂₈ P _{MCHE} (a) Lenta (MCPEa) = K ₃₀ P _{MCPE} (a)	MCHE ↔ MCPE
31) (MCPE a) ↔ (iO ₇ a)	Lenta	MCPE ↔ iO ₇
32) MCPE + m ↔ (MCPE m) 33) (MCPEm)+(H ₂ m)↔(MCPAm)+m 34) (MCPA m) ↔ MCPA + m	(MCPEm) = K ₃₂ P _{MCPE} (m) Lenta (MCPAm) = K ₃₄ P _{MCPA} (m)	MCPE +H ₂ ↔MCPA
35) (MCHEm) + m ↔ (H ₂ m) + (Am) 36) (A m) ↔ A + m	Lenta (Am) = K ₃₆ P _A (m)	MCHE ↔ H ₂ + A

La concentración superficial de los diferentes compuestos globales involucrados en ellas, se expresan en términos de sus presiones parciales en la fase gaseosa, las cuales son estimadas experimentalmente, y se relacionan mediante las constantes de adsorción de Langmuir y la fracción vacante de sitios catalíticos como se muestra en la ecuación 5.2.1

$$[C_i] = K_i P_{C_i} (m) \quad (5.2.1)$$

Los procesos de transporte interno se consideran característicos de la zeolita, por lo que se consideraran constantes “aparentes de rapidez de reacción (k_i') las cuales son el producto de las constantes cinéticas (k_i) y su respectivo factor de efectividad de reacción (η_i) como se muestra en la ecuación 5.2.2.

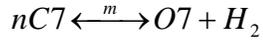
$$k_i' = k_i (\eta_i) \quad (5.2.2)$$

Estos procesos de transporte interno toman gran importancia al comparar diferentes tipos de zeolitas por lo que será necesario estudiar los mecanismos de fisiorción en la zeolita para el cálculo de parámetros en el modelamiento de las reacciones de hidroconversión [19].

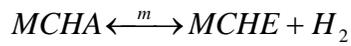
Las ecuaciones 5.2.3 a 5.2.15 muestran las expresiones de velocidad de reacción para las reacciones globales del proceso de HCS. Recordemos que estas reacciones son parte de un mecanismo de reacción consecutivas donde las etapas de iniciación son reacciones de deshidrogenación del n-heptano (Ecuación 5.2.3) y el metilciclohexano (Ecuación 5.2.4), y puede ser seguidas de reacciones de aromatización de nafténicos [20,21] (Ecuación 5.2.5), Estas reacciones tienen lugar sobre los sitios metálicos, donde también se desarrollan reacciones de hidrogenación de olefinas, que conforman las etapas finales de las reacción consecutivas (Ecuaciones 5.2.6- 5.2.9).

Las reacciones intermedias donde se llevan a cabo los arreglos estructurales se dan sobre los sitios ácidos de la zeolita como son las reacciones de isomerización (Ecuaciones 5.2.10-5.2.12), desintegración (Ecuación 5.2.13), alquilación aromática (Ecuación 5.2.14) y de desintegración bimolecular que abarca una alquilación alifática seguida de una desintegración inmediata (Ecuación 4.2.15).

DEHIDROGENACIÓN (INICIACIÓN):

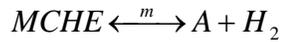


$$r_2 = \theta_v^2 m_T (k'_{2} P_{nc7} - k'_{-2} P_{O7} P_{H2}) \quad (5.2.3)$$



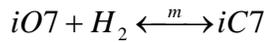
$$r_{26} = \theta_v^2 m_T (k'_{26} P_{MCHA} - k'_{-26} P_{MCHE} P_{H2}) \quad (5.2.4)$$

AROMATIZACIÓN:



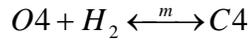
$$r_{35} = \theta_v^2 m_T (k'_{35} P_{MCHE} - k'_{-35} P_A P_{H2}) \quad (5.2.5)$$

HIDROGENACIÓN (TERMINACIÓN):

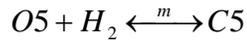


$$r_{14} = \theta_v^2 m_T (k'_{14} P_{iO7} P_{H2} - k'_{-14} P_{iC7}) \quad (5.2.6)$$

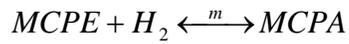
HIDROGENACIÓN (TERMINACIÓN):



$$r_{17} = \theta_v^2 m_T (k'_{17} P_{O4} P_{H2} - k'_{-17} P_{C4}) \quad (5.2.7)$$

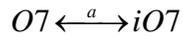


$$r_{23} = \theta_v^2 m_T (k'_{23} P_{O5} P_{H2} - k'_{-23} P_{C5}) \quad (5.2.8)$$

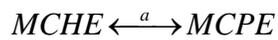


$$r_{33} = \theta_v^2 m_T (k'_{33} P_{MCPE} P_{H2} - k'_{-33} P_{MCPA}) \quad (5.2.9)$$

ISOMERIZACIÓN:

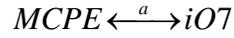


$$r_6 = \psi_v a_T (k'_6 P_{O7} - k'_{iO7} P_{iO7}) \quad (5.2.10)$$



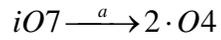
$$r_{29} = \psi_v a_T (k'_{29} P_{MCHE} - k'_{MCPE} P_{MCPE}) \quad (5.2.11)$$

ISOMERIZACIÓN:



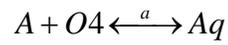
$$r_{31} = \psi_{\nu} a_T (k'_{31} P_{MCPE} - k'_{31} P_{iO7}) \quad (5.2.12)$$

DESINTEGRACIÓN:



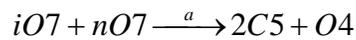
$$r_8 = \psi_{\nu} a_T (k'_8 P_{iO7}) \quad (5.2.13)$$

ALQUILACIÓN:



$$r_{11} = \psi^2_{\nu} a_T (k'_{11} P_A P_{O4} - k'_{-11} P_{Aq}) \quad (5.2.14)$$

OLIGOMERIZACIÓN DESINTEGRACIÓN



$$r_{20} = \psi_{\nu} a_T (k'_{20} P_{iO7} P_{nO7}) \quad (5.2.15)$$

Las expresiones de velocidad de reacción anteriores consideran las concentraciones de sitios catalíticos disponibles sobre la superficie del catalizador de acuerdo al modelo LHHW [15,16], considerando la adsorción multicomponente donde θ , es la fracción vacía de sitios metálicos y ψ , es la correspondiente fracción vacía de sitios ácidos estimadas de acuerdo a las ecuaciones 5.2.16 y 5.2.17.

$$\theta_v = \frac{m}{m_T} = \frac{1}{1 + \sum K_j P_j} \quad (5.2.16)$$

$$\psi_v = \frac{a}{a_T} = \frac{1}{1 + \sum K_L P_L} \quad (5.2.17)$$

Donde a , y m , son los sitios ácidos y metálicos disponibles respectivamente y a_T , y m_T , los sitios ácidos y metálicos totales por gramo de catalizador que se determinan experimentalmente. K_j son las constantes de adsorción de Langmuir y P_j las presiones parciales para cada componente global.

Las expresiones de velocidad de reacción consideradas se acoplaron con un modelo pseudo-homogéneo de reactor isotérmico tubular de lecho fijo, operando a flujo pistón para obtener los balances de materia para cada componente del esquema global de reacción [15,22], Estos balances de materia se pueden expresar de acuerdo a la ecuación 5.2.18.

$$\frac{dF_j}{dW} = \sum_{i=1}^M \nu_{ij} \cdot r_j \quad (5.2.18)$$

Los balances de materia se obtienen en términos de flujos molares j -esimo componente en el efluente del reactor F_j , tomando en cuenta cada una de las reacciones globales r_i , en términos de la cantidad de catalizador utilizado (W), y donde $\nu_{j,i}$, es el coeficiente estequiométrico del componente j , en la reacción i .

Los balances de materia para cada uno de los componentes globales se muestran en las ecuaciones 5.2.19 a 5.2.32 mostradas a continuación.

n-Heptano: (5.2.19)

$$\frac{dF_{nC7}}{dW} = -r_2 = -\theta_v^2 m_T (k'_{2} P_{nC7} - k'_{-2} P_{O7} P_{H2})$$

Heptenos: (5.2.20)

$$\begin{aligned} \frac{dF_{O7}}{dW} = r_2 - r_6 - r_{20} = \theta_v^2 m_T (k'_{2} P_{nC7} - k'_{-2} P_{O7} P_{H2}) - \psi_v a_T (k'_{6} P_{O7} - k'_{-6} P_{iO7}) \\ - \psi_v a_T (k'_{20} P_{iO7} P_{nO7}) \end{aligned}$$

Iso-heptenos: (5.2.21)

$$\begin{aligned} \frac{dF_{iO7}}{dW} = r_6 + r_{31} - r_8 - r_{14} - r_{20} = \psi_v a_T (k'_{6} P_{O7} - k'_{-6} P_{iO7}) + \psi_v a_T (k'_{31} P_{MCPE} - k'_{31} P_{iO7}) \\ - \psi_v a_T (k'_{8} P_{iO7}) - \theta_v^2 m_T (k'_{14} P_{iO7} P_{H2} - k'_{-14} P_{iC7}) - \psi_v a_T (k'_{20} P_{iO7} P_{nO7}) \end{aligned}$$

Iso-heptanos: (5.2.22)

$$\frac{dF_{iC7}}{dW} = r_{14} = \theta_v^2 m_T (k'_{14} P_{iO7} P_{H2} - k'_{-14} P_{iC7})$$

Olefinas pequeñas: (5.2.23)

$$\begin{aligned} \frac{dF_{O4}}{dW} = 2 \cdot r_8 + r_{20} - r_{11} - r_{17} = 2 \cdot \psi_v a_T (k'_{8} P_{iO7}) + \psi_v a_T (k'_{20} P_{iO7} P_{nO7}) \\ - \psi_v^2 a_T (k'_{11} P_A P_{O4} - k'_{-11} P_{Aq}) - \theta_v^2 m_T (k'_{17} P_{O4} P_{H2} - k'_{-17} P_{C4}) \end{aligned}$$

Parafinas pequeñas (5.2.24)

$$\frac{dF_{C4}}{dW} = r_{17} = \theta_v^2 m_T (k_{17} P_{O4} P_{H2} - k_{-17} P_{C4})$$

Olefinas C5 y C6 (5.2.25)

$$\frac{dF_{O5}}{dW} = 2 \cdot r_{20} - r_{23} = 2 \cdot \psi_v a_T (k'_{20} P_{iO7} P_{nO7}) - \theta_v^2 m_T (k_{23} P_{O5} P_{H2} - k_{-23} P_{C5})$$

Parafinas C5 y C6 (5.2.26)

$$\frac{dF_{C5}}{dW} = r_{23} = \theta_v^2 m_T (k_{23} P_{O5} P_{H2} - k_{-23} P_{C5})$$

Aromáticos (5.2.27)

$$\frac{dF_A}{dW} = -r_{11} + r_{35} = -\psi_v^2 a_T (k_{11} P_A P_{O4} - k_{-11} P_{Aq}) + \theta_v^2 m_T (k'_{35} P_{MCHE} - k'_{-35} P_A P_{H2})$$

Aromáticos alquilados (5.2.28)

$$\frac{dF_{Aq}}{dW} = r_{11} = \psi_v^2 a_T (k_{11} P_A P_{C4} - k_{-11} P_{Aq})$$

MCHA (5.2.29)

$$\frac{dF_{MCHA}}{dW} = -r_{26} = -\theta_v^2 m_T (k'_{26} P_{MCHA} - k'_{-26} P_{MCHE} P_{H2})$$

MCHE (5.2.30)

$$\frac{dF_{MCHE}}{dW} = r_{26} - r_{29} - r_{35} = \theta_v^2 m_T (k'_{26} P_{MCHA} - k'_{-26} P_{MCHE} P_{H2}) - \psi_v a_T (k'_{29} P_{MCHE} - k'_{29} P_{MCPE}) - \theta_v^2 m_T (k'_{35} P_{MCHE} - k'_{-35} P_A P_{H2})$$

MCPE (5.2.31)

$$\frac{dF_{MCPE}}{dW} = r_{29} - r_{31} - r_{33} = \psi_v a_T (k'_{29} P_{MCHE} - k'_{29} P_{MCPE}) - \psi_v a_T (k'_{31} P_{MCPE} - k'_{31} P_{IO7}) - \theta_v^2 m_T (k'_{33} P_{MCPE} P_{H2} - k'_{-33} P_{MCPA})$$

MCPA (5.2.32)

$$\frac{dF_{MCPA}}{dW} = r_{33} = \theta_v^2 m_T (k'_{33} P_{MCPE} P_{H2} - k'_{-33} P_{MCPA})$$

Las expresiones anteriores brindan los flujos molares calculados para cada componente global para una cantidad de catalizador en un experimento k.

Para la formulación del modelo de reacción, la concentración de hidrógeno se considera en exceso y constante. Sin embargo, el consumo de hidrógeno durante las reacciones de hidroconversión es de gran importancia, por lo que es necesario incluir el balance de hidrógeno como componente al sistema de ecuaciones para determinar la importancia de la variación del flujo de hidrógeno y que de esta manera el modelo sea sensible a variaciones debidas a una deficiencia en el suministro de hidrogeno.

Tomando en cuenta al esquema de reacción global, el balance de Hidrógeno esta expresado tal como se muestra en la ecuación 5.2.33.

Hidrógeno

(5.2.33)

$$\begin{aligned} \frac{dF_H}{dW} = & r_2 + r_{26} + r_{35} - r_{14} - r_{17} - r_{23} - r_{33} = \theta_v^2 m_T (k'_{2} P_{nc7} - k'_{-2} P_{O7} P_{H2}) \\ & + \theta_v^2 m_T (k'_{26} P_{MCHA} - k'_{-26} P_{MCHE} P_{H2}) + \theta_v^2 m_T (k'_{35} P_{MCHE} - k'_{-35} P_A P_{H2}) \\ & - \theta_v^2 m_T (k'_{14} P_{iO7} P_{H2} - k'_{-14} P_{iC7}) - \theta_v^2 m_T (k'_{17} P_{O4} P_{H2} - k'_{-17} P_{C4}) \\ & - \theta_v^2 m_T (k'_{23} P_{O5} P_{H2} - k'_{-23} P_{C5}) - \theta_v^2 m_T (k'_{33} P_{MCPE} P_{H2} - k'_{-33} P_{MCPA}) \end{aligned}$$

Al incluir al Hidrógeno como componente del modelo de hidroconversión catalítica selectiva, el esquema de reacción global consta de 13 reacciones (nR) y 15 componentes globales (nS).

Para el análisis del sistema de reacciones de hidroconversión es necesario establecer si el sistema desarrollado es consistente, por lo que previamente se determina la independencia de las reacciones presentes en el esquema global así como de las ecuaciones de balance de materia de cada componente.

Para este fin, el sistema es expresado como un sistema de ecuaciones algebraicas, donde los coeficientes estequiométricos de los componentes en las reacciones se colocan en un arreglo matricial de nR filas y nS columnas, incorporando el valor del coeficiente en la i-ésima fila correspondiente a la reacción y la j-ésima columna correspondiente al componente.

A partir del arreglo matricial generado, se desarrolla la matriz diagonal por el método tradicional de Gauss-Jordan, De la matriz diagonal se determina el número de reacciones independientes las cuales estarán dadas por el número de filas con valores unitarios en la diagonal, ya que las filas con elementos nulos (iguales a cero) son expresiones dependientes de las anteriores [23]. La matriz generada a partir de las reacciones del esquema de reacción global desarrollado se muestra en la Figura 5.2.5.

	C7	O7	iO7	iC7	O4	C4	O5	C5	A	Aq	MCHA	MCHE	MCPE	MCPA	H2	
R2	-1	1														1
R6		-1	1													
R8			-1		2											
R11					-1				-1	1						
R14			-1	1												-1
R17					-1	1										-1
R20		-1	-1		1											
R23							2									-1
R26							-1	1								-1
R29											-1	1				1
R31			1									-1	1			
R33													-1	1		-1
R35									1			-1				1

R2	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1
R6	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R8	0	0	1	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R14	0	0	0	1	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1
R11	0	0	0	0	1	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0
R17	0	0	0	0	0	1	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	-1
R23	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	1
R20	0	0	0	0	0	0	0	1	3/2	-3/2	0	0	0	0	0	-1
R35	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	-1	0	0	0	1
R31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	-1	-1/2	0	0	1
R26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	-1
R29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0
R33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	-1	1

Figura 5.2.5. Matriz correspondiente al esquema de reacción global del proceso de HCS para la determinación de la independencia de las reacciones de hidroconversión.

De esta manera es posible verificar que las trece reacciones consideradas en el esquema de reacción global propuesto son independientes entre si dado que el número de componentes es mayor al de reacciones globales involucradas.

Para el sistema de ecuaciones conformado por las ecuaciones de balance de materia de cada uno de los componentes, se encontró que 13 ecuaciones son independientes y 2 de ellas pueden ser expresadas en términos de los balances complementarios.

5.2.3.1. Suposición del estado estacionario para olefinas.

Debido a las condiciones de reacción y a la actividad hidrogenante de los catalizadores empleados en los experimentos de hidroconversión catalítica selectiva, las concentraciones de los compuestos olefínicos son generalmente muy pequeñas (< 0.01%) y no presenta modificaciones apreciables a cualquier porcentaje de conversión. Por lo tanto, es posible aplicar la suposición del estado estacionario para los balances de los diferentes grupos de alquenos considerados en el esquema de reacción. La Suposición del estado estacionario a las expresiones de balance de materia de las olefinas, nos permite analizar cualitativamente la relación entre la concentración de intermediarios olefínicos y la relación ácido / metal del catalizador, la cual esta definida en la ecuación 5.2.34.

$$\sigma = \frac{\psi_v a_T}{\theta_v^2 m_T} \quad (5.2.34)$$

Al aplicar la suposición de estado estacionario a las expresiones correspondientes a los balances de materia de los diferentes grupos de olefinas (O7, iO7, O4, O5, MCHE, DMCPE) considerando el caso particular donde las fracción vacía de sitios activos no dependa de la composición, la función del balance ácido / metal del catalizador en la distribución de productos se muestra explícitamente en las ecuaciones 5.2.35 a la 5.2.40.

Heptenos: (5.2.35)

$$\begin{aligned} \frac{dF_{O7}}{dW} &= 0 \\ \therefore \\ \theta_v^2 m_T (k'_2 P_{nC7} - k'_{-2} P_{O7} P_{H2}) &= \psi_v a_T (k'_6 P_{O7} - k'_{-6} P_{iO7}) + \psi_v a_T (k'_{20} P_{iO7} P_{nO7}) \\ \therefore \\ P_{nC7} &= -\frac{P_{O7} P_{H2}}{K_{e2}} + \frac{\sigma}{k'_2} (k'_6 P_{O7} - k'_{-6} P_{iO7} + k'_{20} P_{iO7} P_{nO7}) \end{aligned}$$

Iso-heptenos: (5.2.36)

$$\begin{aligned} \frac{dF_{i07}}{dW} &= 0 \\ \therefore \\ \theta_v^2 m_T (k'_{14} P_{i07} P_{H2} - k'_{-14} P_{iC7}) &= \psi_v a_T (k'_6 P_{O7} - k'_{-6} P_{i07}) \\ + \psi_v a_T (k'_{31} P_{MCPE} - k'_{31} P_{i07}) &- \psi_v a_T (k'_8 P_{i07}) - \psi_v a_T (k'_{20} P_{i07} P_{n07}) \\ \therefore \\ P_{iC7} &= K_{e14} P_{i07} P_{H2} - \frac{\sigma}{k'_{-14}} (k'_6 P_{O7} + k'_{31} P_{MCPE} - (k'_{-6} + k'_8 + k'_{20} P_{n07} + k'_{31}) P_{i07}) \end{aligned}$$

Olefinas pequeñas: (5.2.37)

$$\begin{aligned} \frac{dF_{O4}}{dW} &= 0 \\ \therefore \\ \theta_v^2 m_T (k'_{17} P_{O4} P_{H2} - k'_{-17} P_{C4}) &= -\psi_v^2 a_T (k'_{11} P_A P_{O4} - k'_{-11} P_{Aq}) \\ + 2\psi_v a_T (k'_8 P_{i07}) &+ \psi_v a_T (k'_{20} P_{i07} P_{n07}) \\ \therefore \\ P_{C4} &= K_{e17} P_{O4} P_{H2} - \frac{\sigma}{k'_{-17}} ((2k'_8 + k'_{20} P_{n07}) P_{i07} - \psi_v (k'_{11} P_A P_{O4} - k'_{-11} P_{Aq})) \end{aligned}$$

Olefinas C5, C6: (5.2.38)

$$\begin{aligned} \frac{dF_{O5}}{dW} &= 0 \\ \therefore \\ 2 \cdot \psi_v a_T (k'_{20} P_{i07} P_{n07}) &= \theta_v^2 m_T (k_{23} P_{O5} P_{H2} - k_{-23} P_{C5}) \\ \therefore \\ P_{C5} &= K_{e23} P_{O5} \cdot P_{H2} - \frac{\sigma}{k'_{-23}} (2 \cdot k'_{20} P_{i07} P_{n07}) \end{aligned}$$

METILCICLOPENTENOS: (5.2.39)

$$\begin{aligned} \frac{dF_{MCPE}}{dW} &= 0 \\ \therefore \\ \theta_v^2 m_T (k'_{33} P_{MCPE} P_{H2} - k'_{-33} P_{MCPA}) &= \psi_v a_T (k'_{29} P_{MCHE} - k'_{-29} P_{MCPE}) \\ - \psi_v a_T (k'_{31} P_{MCPE} - k'_{-31} P_{iO7}) & \\ \therefore \\ P_{MCPA} &= K_{e33} P_{MCPE} P_{H2} - \frac{\sigma}{k'_{-33}} (k'_{29} P_{MCHE} - (k'_{-29} + k'_{31}) P_{MCPE} + k'_{-31} P_{iO7}) \end{aligned}$$

METILCICLOHEXENOS (5.2.40)

$$\begin{aligned} \frac{dF_{MCHE}}{dW} &= 0 \\ \therefore \\ \theta_v^2 m_T (k'_{26} P_{MCHA} - k'_{-26} P_{MCHE} P_{H2}) &= \psi_v a_T (k'_{29} P_{MCHE} - k'_{-29} P_{MCPE}) \\ + \theta_v^2 m_T (k'_{35} P_{MCHE} - k'_{-35} P_A P_{H2}) & \\ \therefore \\ P_{MCHA} &= K_{e26} P_{MCHE} P_{H2} + \frac{\sigma}{k'_{-26}} ((k'_{29} + k'_{35}) P_{MCHE} - k'_{-29} P_{MCPE} - k'_{-35} P_A P_{H2}) \end{aligned}$$

Los iones C14 producidos mediante alquilación alifática previa a la desintegración se consideran también presentando el comportamiento de especies en pseudo-estado estacionario. Los iones no son considerados como componentes en el esquema propuesto.

En las ecuaciones 5.2.35 a 5.2.40, se puede ver que al presentarse un valor alto del balance ácido / metal producido por una deficiencia de metal en el catalizador o una capacidad hidrogenante débil del metal, se produce una desviación con respecto al equilibrio químico entre parafina y olefinas. Dicha desviación estará determinada por el segundo término del lado derecho de las ecuaciones el cual corresponde al desarrollo de las reacciones de arreglo molecular en los sitios ácidos [24].

Por otro lado una función metálica fuerte, es decir un exceso de metal en el catalizador da como resultado valores muy pequeños de σ , como en el caso de los catalizadores de platino, En estas condiciones el segundo término del lado derecho de las ecuaciones será insignificante por lo que se podrá establecer un equilibrio entre las parafinas y sus respectivos compuestos olefínicos. La concentración de las olefinas, se vera afectada por factores como la presión total, temperatura y la presión parcial de hidrógeno que modifican el equilibrio entre las parafinas y las olefinas.

En la distribución de productos de los experimentos de hidroconversión realizados, no se detectan concentraciones importantes de compuestos olefínicos, lo cual indica que existe un desplazamiento del equilibrio químico provocado posiblemente por la gran presión parcial de hidrógeno presente en estos procesos para evitar la formación de coke y la desactivación eventual del catalizador [25]. Una disminución en la presión parcial de hidrógeno desplazaría el equilibrio hacia la generación de olefinas como se vio en la sección 4.5 de esta tesis.

5.3 Estimación de parámetros para pseudo componentes globales.

Para un correcto modelamiento de las reacciones químicas, es necesario reducir, en el algoritmo propuesto para la determinación de parámetros del modelo, el número de estos. Por lo tanto, muchos de los parámetros se deben calcular independientemente ya sea de manera teórica o experimental. Esta consideración mejorará la estabilidad del modelo al disminuir su dependencia a técnicas matemáticas de ajuste, y le otorga un sentido físico a los parámetros fundamentales.

Por esta razón, para el desarrollo del modelo de hidroconversión es necesario la determinación de parámetros y propiedades de los compuestos globales considerados mediante un análisis de los fenómenos ocurridos en el proceso de hidroconversión.

Como primera actividad se determinan experimentalmente el valor de las concentraciones de sitios catalíticos de los catalizadores y las presiones parciales de cada componente global como se mostró en los capítulos 3 y 4 respectivamente. Posteriormente se estiman sus propiedades termodinámicas globales como se comenta en la sección 5.3.1,

para que con base en ellas, realizar la estimación de los parámetros de adsorción utilizando las constantes de Henry y la concentración de saturación en la superficie del catalizador de cada una de las especies globales consideradas en el modelo definido en la sección 5.3.2. y de las constantes de equilibrio químico para las reacciones del esquema global de reacción en la sección 5.3.3. Por su parte, los parámetros de velocidad de reacción se expresan en términos de la teoría del estado de transición [26], cuyos valores serán estimados en la sección 5.3.4. De esta manera únicamente los valores de energía de activación para cada reacción global se deberán determinar mediante la minimización de la función objetivo expresada en términos de los flujos molares calculados y experimentales. Este procedimiento representa una reducción significativa del número de variables de ajuste.

5.3.1. Estimación de propiedades termodinámicas para componentes globales.

Las propiedades de cada pseudo componente global (Γ_g) se estiman mediante las propiedades calculadas de los componentes que integran cada lump. Para esto es necesaria la determinación de las propiedades de todos los componentes identificados (i), pertenecientes a un lump en particular, a las condiciones de temperatura y presión total de cada experimento (k) para posteriormente obtener un valor promedio, el cual será ponderado con la fracción molar de cada componente en el aglomerado como se muestra en la ecuación 5.3.1.

$$\Gamma g_i^k = \sum_{i=1}^{NC_i} z_i \cdot \Gamma_i^k \quad (5.3.1)$$

Esta consideración es válida únicamente para el caso en que los valores de dichas propiedades no presenten variaciones significativas y presenten un arreglo estructural similar [2, 27]. en caso contrario, será necesario considerar a estos componentes en lumps diferentes.

Los datos de composición molar se obtienen directamente de la determinación analítica de la composición de las muestras líquida y gaseosa de los experimentos de

reacción. La fracción molar de cada componente se puede obtener como se indica en la ecuación 5.3.2.

$$z_{i,j} = \frac{F_{i,j}}{\sum_{j=1}^{nresp} F_{i,j}} \quad (5.3.2)$$

Por su parte la fracción molar de cada componente global será la sumatoria de las fracciones molares de los componentes que lo integran tal como se observa en la ecuación 5.3.3.

$$Zg_i = \sum_{i=1}^{NC_L} z_i \quad (5.3.3)$$

Las propiedades termodinámicas de los compuestos son estimadas mediante métodos de contribución de grupos [28]. Esta metodología permite la estimación de propiedades termodinámicas con base en su arreglo molecular. De esta manera las moléculas de cada compuesto se “construyen” a partir de grupos funcionales, los cuales cuentan con valores estandarizados para cada propiedad termodinámica. Finalmente una sumatoria de los valores nos muestra un estimado de los valores de propiedades termodinámicas para el compuesto deseado. Existen diferentes métodos de contribución con formulas y valores característicos que son comúnmente usados como el método de Benson o el de Joback, cuyas bases de datos son capaces de estimar un amplio grupo de compuestos organicos [28,29], En este trabajo se empleo el método de contribución de Thinh, el cual es específico para hidrocarburos [28,30], para estimar valores de Entalpía, Entropía, energía libre de Gibbs y capacidad calorífica de los componentes del esquema de reacción. Los datos obtenidos del método son comparados con datos experimentales encontrados en la literatura abierta [28,31-35]. Posteriormente los valores de las propiedades termodinámicas estimados se ajustan a las condiciones de presión (Pm) y temperatura (Tm) requeridos. Estos valores se compararon con los obtenidos mediante el programa EQFASES desarrollado en la Facultad de Química de la UNAM.

En la Tabla 5.3.1 se muestran los valores calculados de los algunos de los componentes principales a ser utilizados en el desarrollo de la cinética del proceso de hidroconversión selectiva.

Tabla 5.3.1 Propiedades Termodinámicas de algunos Hidrocarburos estimadas con el método de contribución de grupos de Thinh. * Duabert (1992)[32], ** Perry (1995)[33].

Hidrocarburo	H ^o f (KJ/mol)	S ^o (J/mol)	G ^o f (KJ/mol)	* G ^o f (KJ/mol)	** H ^o f (KJ/mol)	** S ^o (J/mol)	** G ^o f (KJ/mol)
Propano	-103.915	270.095	-23.504	-23.49	-104.68	270.2	-24.39
i-butano	-134.605	294.835	-20.934	-16.1	-134.18	295.39	-20.76
n-butano	-126.236	310.324	-17.17	-20.9	-125.79	309.91	-16.7
n-pentano	-146.537	349.183	-8.376	-8.37	-146.76	349.45	-8.813
i-pentano	-153.796	335.284	-11.53	-14.82	-153.7	343.74	-14.05
2, 3 dimetil butano	-184.486	360.024	-8.96	-4.1	-176.8	365.92	-3.125
Metil ciclopentano	-106.295	340.135	35.798	35.8	-106.2	339.9	36.3
2 etil butano	-167.738	374.053	3.417	-9.63			
Ciclohexano	-123.164	298.434	31.78	31.78	-123.3	297.28	31.91
n metil hexano	-196.758	414.492	3.178	3.22			
n-octano	-209.23	469.90	16.60	16.4	-208.75	467.23	16
p-xileno	17.9606	352.651	121.2154	121.2	18.03	352.23	121.4
p-etil tolueno	-2.2604	393.39	129.5094	126.8			
m-etil tolueno	-2.9724	398.67	127.2194	126.5			
trimetil benceno	-16.0775	385.8176	117.9506	124.6	-15.9	385.6	118.1
1metil,3propil benceno	-23.6134	437.649	135.5934		-29	426.3	133.52
n-heptano	-187.819	427.141	8.372	8	-187.65	427.98	8.165
Metilciclohexano	-154.816	343.564	27.3	27.3	-154.8	343.3	27.33
Tolueno	50.0317	319.9544	122.3712	122.1	50.17	320.99	122.2
Propeno	20.515	266.823	63.179	62.76	19.71	266.6	62.15
1buteno	-0.126	305.802	71.553	71.34	-0.54	307.75	70.27
2 metil buteno	-37.556	332.765	66.487	65.65	-35.3	339.5	66.68
c-penteno	-31.82	335.655	71.386	71.89	-21.3	346.99	78.45
1metil ciclopenteno	-2.404	348.47	98.223		-3.8	326.4	103.8
2 etil 1 buteno	-50.439	384.284	79.111	79.09			
t-2 hexeno	-52.461	374.634	79.76	76.49	-42	383.89	87.39
1 hepteno	-62.216	423.999	96.13	95.88	-62.8	425.49	94.83
Ciclohexeno	-7.118	310.946	105.174	106.9	-4.6	310.52	107.7

Se puede apreciar que el método de Thinh brinda una buena estimación de las propiedades de hidrocarburos con un porcentaje de error menor al 2% para los compuestos parafínicos, nafténicos y aromáticos, Para los diferentes compuestos olefínicos se mantiene un porcentaje de error menor a 5%.

Los valores de estas propiedades se establecieron a las condiciones de presión y temperatura de proceso de hidroconversión. Al analizar la variación de las propiedades con respecto a la temperatura de operación es apreciable que el cambio de estas para los

compuestos integrantes de un mismo lump no es significativa a las condiciones consideradas con respecto a la variación entre compuestos pertenecientes a distintos aglomerados como se muestra en las Figuras 5.3.1, para datos de entalpía. En la Figura 5.3.1-A es evidente la relación entre la entalpía de los compuestos y el tamaño de la molécula, pues los valores de entalpía disminuyen al aumentar el número de átomos de carbono. Disminuyen también al ramificarse como se aprecia en las Figuras 5.3.1-B y 5.3.1-C. finalmente los compuestos aromáticos presentan los valores más altos (Figura 5.3.1-D) de todos los grupos de hidrocarburos.

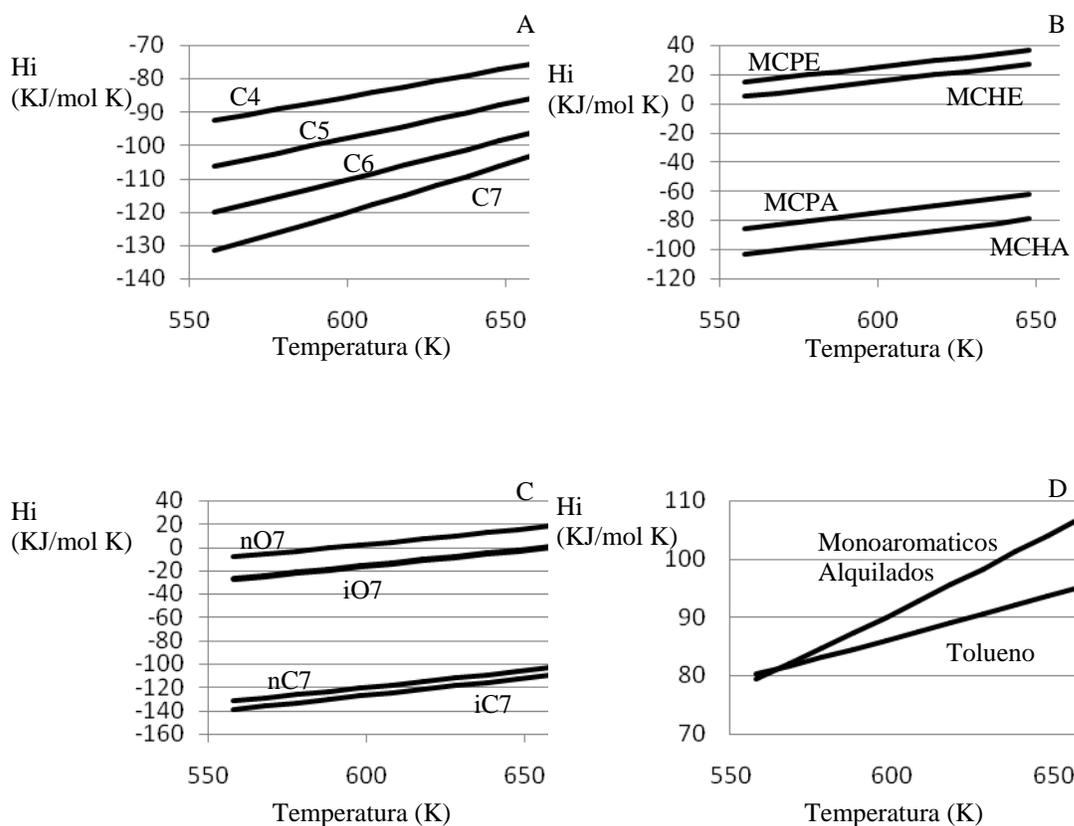


Figura 5.3.1. Valores de Entalpía calculados para algunos compuestos globales con respecto a la temperatura de operación.

Otro tipo de propiedades como el volumen molar de cada compuesto en fase líquida (V_{m_i}) se estimaron mediante el método de contribución de grupos de Elbro [28]. Estos valores al igual que los obtenidos anteriormente no presentan variaciones importantes entre compuestos miembros de un mismo lump. En la Figura 5.3.2 Se muestran los valores de volumen molar de los componentes globales con respecto a la temperatura.

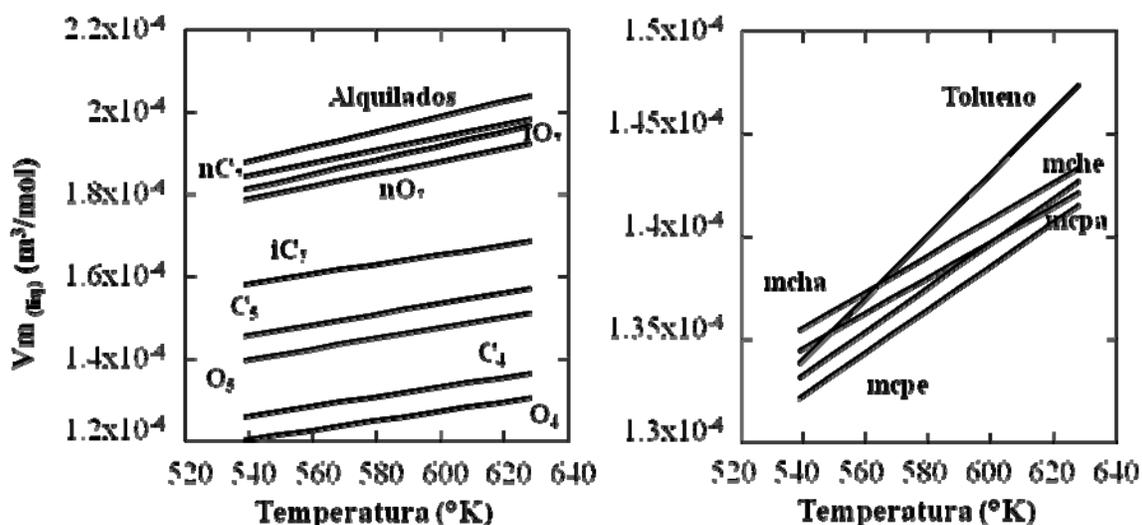


Figura 5.3.2. Volúmenes molares de algunos hidrocarburos determinados mediante el método de Elbro [28] con respecto a la temperatura de operación.

5.3.2. Determinación de parámetros de adsorción.

Para el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas los términos de adsorción en las expresiones de rapidez de reacción tienen gran importancia ya que en ellos se engloban todos los fenómenos de transporte para que la reacción se lleve a cabo en el sitio catalítico activo. Así como la competición de los diferentes compuestos por el sitio activo.

Los términos de adsorción presentes en las expresiones de rapidez de reacción del modelo de hidroconversión, se calculan para los sitios metálicos y sitios ácidos del catalizador como se muestra en las ecuaciones 5.2.16 y 5.2.17 respectivamente. Las

constantes de adsorción de Langmuir (K_{Li}) requeridas para este cálculo fueron estimadas a partir de la relación entre las constantes de equilibrio de Henry para cada pseudocomponente y las concentraciones de saturación de cada uno de ellos sobre la superficie porosa de la zeolita HZSM5 y de la alúmina presentes en el catalizador como se muestra en la ecuación 5.3.4 [36-41].

$$K_{Li} = \frac{H_{Li}}{C_{SAT_i}} \quad (5.3.4)$$

Donde H_{Li} , son las constantes de Henry para el componente i , y C_{SAT_i} su concentración de saturación en la superficie del catalizador.

El parámetro de adsorción considerado es un agrupamiento de fisisorción y quimisorción ocurridas en el catalizador, a pesar de que el modelo de langmuir se genera para quimisorción, la fuerte adsorción física en las zeolitas presenta un comportamiento similar [42]. Ya que se considera una primera fisisorción de los hidrocarburos en los poros de la estructura cristalina saturandolos sin cambiar la concentración del los compuestos condensados en ellos y permitiendo la adsorción química en los sitios activos de las especies activadas [43]

Las constantes de Henry para determinar el equilibrio ente la fase adsorbida y la fase móvil de los compuestos se determinan a partir del cálculo de la entalpía de adsorción para cada uno de los pseudocomponentes [9, 44-46] analizados según la ecuación 5.3.5.

$$H_{Li} = H_{0_i} \cdot e^{-\frac{\Delta H_i^0}{R \cdot T}} \quad (5.3.5)$$

Las entalpías de adsorción fueron estimadas teóricamente mediante correlaciones matemáticas empleadas en la literatura [9, 47-50]. Dichas correlaciones son dependientes del tamaño y estructura de la molécula del hidrocarburo. Las ecuaciones 5.3.6 y 5.3.7 muestran las correlaciones empleadas para los términos de entapia de adsorción para compuestos parafínicos lineales en donde n , es el número de carbonos del grupo de hidrocarburos correspondiente.

$$-\Delta H_i^0 = \alpha \cdot n_i + \beta \quad (5.3.6)$$

$$H_{0i} = e^{-(\lambda \cdot n_i + \delta)} \quad (5.3.7)$$

Donde α , β , λ y δ son constantes dependientes de la estructura del compuesto y del material donde es adsorbido. Existen numerosos reportes de estos parámetros para Zeolitas ZSM22 [37, 38, 46] y USY [36, 39-41, 45, 49, 50], los valores para zeolita HZSM5 se estimaron a partir de datos mostrados por Denayer [9] y Arik [44]. Los valores calculados de las constantes de Henry se muestran en la Figura 5.3.3, donde es evidente que el valor de las constantes se incrementa con el tamaño de molécula y con la longitud de la misma ya que disminuye con el grado de ramificación.

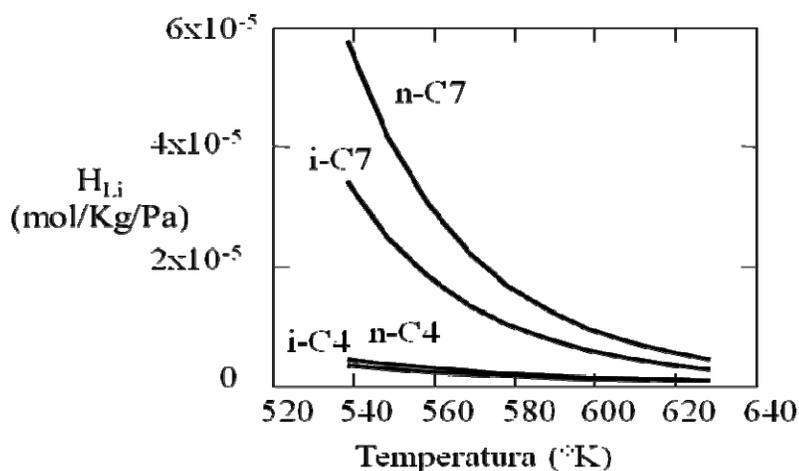


Figura 5.3.3. Relación de las constantes de equilibrio de Henry con la estructura molecular y número de carbonos de compuestos parafínicos.

Por su parte, las concentraciones de saturación para cada componente global se calculan mediante la relación entre el volumen promedio de poro del catalizador y el volumen líquido molar de cada grupo de hidrocarburos [37,39] (Ecuación 5.3.8).

$$C_{SAT_i} = \frac{V_P}{V_{m_i}} \quad (5.3.8)$$

Donde V_p (cm^3/g) es el volumen de poro de la zeolita HZSM-5 reportado en la literatura [51,52] o de la alúmina determinado experimentalmente [53]. V_{M_i} (cm^3/mol) es el volumen líquido molar de cada grupo de hidrocarburos calculados previamente.

Los valores calculados de las constantes de adsorción (K_{Li}) para algunos compuestos parafínicos se presentan en la Figura 5.3.4, donde se aprecia que en el intervalo de temperaturas en el cual se lleva a cabo el proceso de hidroconversión catalítica selectiva ($580\text{K} < T < 630\text{K}$), los valores de las constantes de adsorción para diferentes grupos de compuestos disminuye notablemente, así como también la diferencia entre ellos [43]. Por lo tanto el uso de una sola constante para un grupo de compuestos dentro en un lump es aceptable. En la literatura se encuentran este tipo de aproximaciones en modelos fundamentales a alta temperaturas [19, 53]. Al igual que las constantes de Henry, las constantes de adsorción también referidas como factores de separación, para los n-alcanos son aproximadamente 2 veces mayores comparados con lo de los iso-alcanos, esto es una prueba de la selectividad producida por el tamaño de poro de la zeolita ya que este comportamiento se incrementa en zeolitas con tamaño de poro menor como la ZSM22 [37].

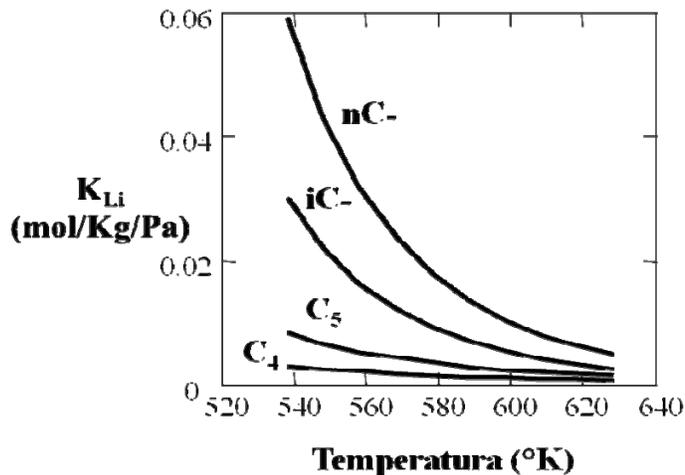


Figura 5.3.4. Variación de las constantes de adsorción para algunos grupos de hidrocarburos con respecto a la temperatura.

5.3.3. Determinación de las constantes de equilibrio.

Las reacciones de hidroconversión en el esquema global establecido, con excepción de las reacciones de desintegración, son consideradas reversibles, por lo que una manera de reducir el número de parámetros a ajustar contra datos experimentales es mediante la estimación de las constantes de equilibrio químico para las reacciones del esquema global. Al estimar las propiedades de los componentes globales del modelo es posible calcular una constante de equilibrio para cada reacción global.

La constante de equilibrio para cada reacción global (i) se estima mediante la ecuación 5.3.9, donde la constante global de equilibrio esta en función de la energía de Gibbs de reacción [15].

$$K_{Eq_j} = e^{-\frac{\Delta G_j^0(T)}{R \cdot T}} \quad (5.3.9)$$

El cambio de energía libre de Gibbs de cada reacción global ΔG_j^0 , es estimada a la temperatura de reacción mediante la ecuación 5.3.10 [28], donde G_i^0 es la energía de Gibbs de formación para el compuesto global i, a condiciones estándar ($T_{REF}=298K$, $P_{REF}=1atm$), ΔH_j^0 es el cambio de entalpia de la reacción global a condiciones estándar (Calor de reacción) y el C_{p_j} es la capacidad calorífica de los compuestos globales a la temperatura de reacción dada.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_j^0(T)}{T} = & \frac{\sum_i \nu_i \cdot G_{f_i}^0(T_{REF})}{T_{REF}} + \Delta H_j^0(T_{REF}) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \\ & + \frac{1}{T} \cdot \int_{T_{REF}}^T \sum_i \nu_i \cdot \Delta C_{p_i}^0(T) dT - \int_{T_{REF}}^T \sum_i \nu_i \cdot \frac{\Delta C_{p_i}^0(T)}{T} dT \end{aligned} \quad (5.3.10)$$

Los valores estimados de las constantes de equilibrio se muestran en la figura 5.3.5 con respecto a la temperatura.

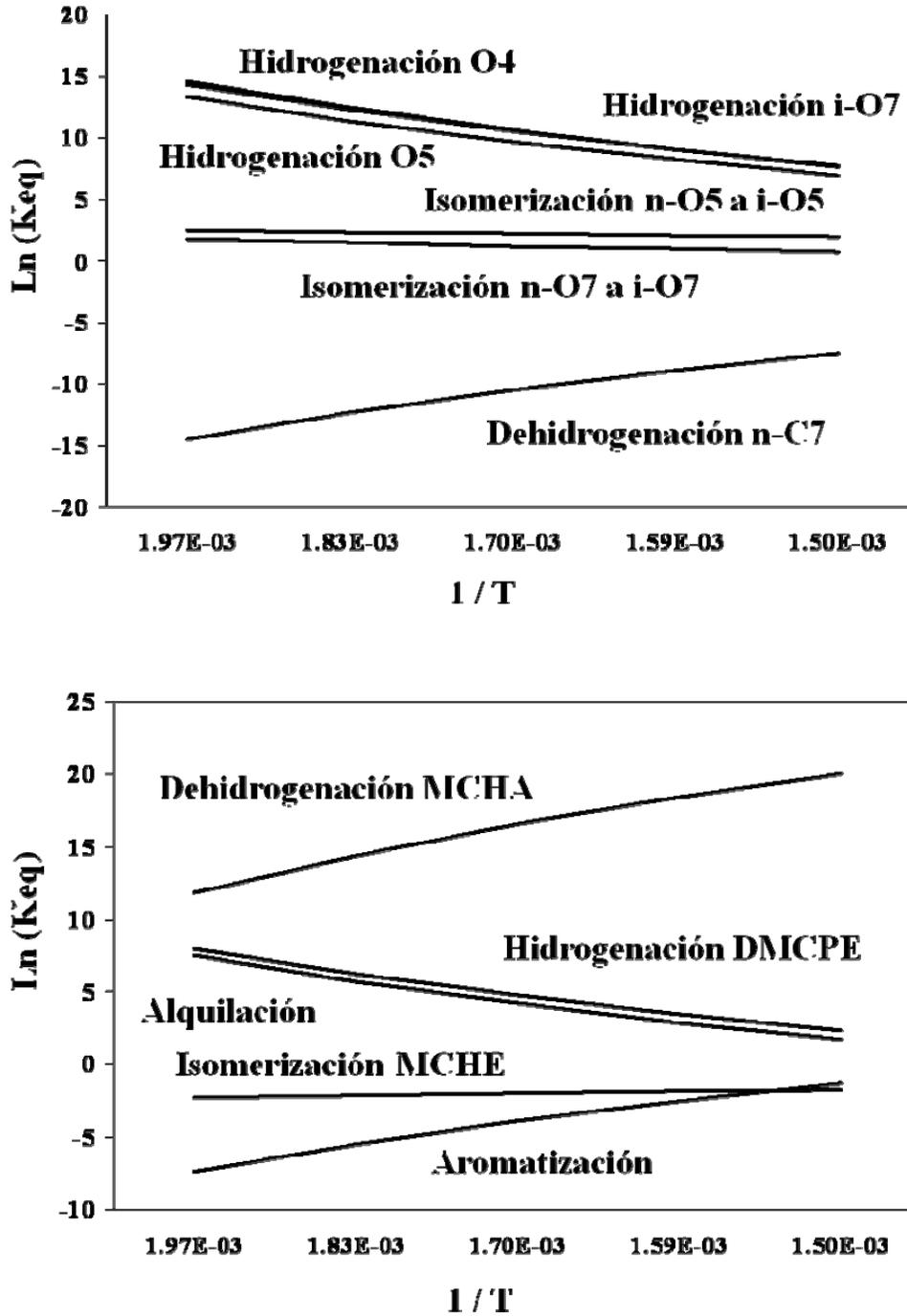


Figura 5.3.5. Constantes de Equilibrio de las reacciones globales del modelo de hidroconversión con respecto a la temperatura de operación.

Se puede apreciar que las variaciones entre los valores de las constantes de equilibrio en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación para son relativamente pequeñas lo que muestra que las variaciones entre reacciones pertenecientes a un mismo lump no son de importancia ya que los principales parámetros de variación en los valores de las propiedades termodinámicas son el número de átomos de carbono de la molécula y el número de ramificaciones de la misma.

Los valores estimados para las constantes de equilibrio para las reacciones globales fueron comparados con valores reportados en la literatura [1, 9, 10, 43, 53, 54], donde se obtuvieron valores similares a las mismas condiciones de operación.

5.3.4. Constantes de rapidez de reacción: Aplicación de la teoría del estado de transición.

La ecuación de Arrhenius para los coeficientes cinéticos, probablemente sea la ecuación más importante de la cinética química, está formulada desde un punto de vista macroscópico y determinada experimentalmente. Sin embargo, para el estudio de los coeficientes cinéticos de las reacciones de hidroconversión selectiva es necesario analizar estos términos desde un punto de vista molecular. Por lo tanto, los parámetros de rapidez de reacción del modelo se expresaron en términos de la teoría del estado de transición [26], El uso de las expresiones de esta teoría permite una estimación teórica de los términos de la velocidad de reacción desde un punto de vista termodinámico, utilizando para ello las propiedades termodinámicas de los componentes globales.

Desde un enfoque molecular, los compuestos son un grupo de moléculas cuyas distribuciones de núcleos atómicos y nubes electrónicas determinan el conjunto de enlaces presentes. Estas moléculas no se encuentran estáticas sino en constante movimiento presentando 3 grados de libertad de traslación, 3 de rotación (2 para moléculas lineales) y $3n-6$ de vibración ($3n-5$ para moléculas lineales), donde n es el número de núcleos de la molécula [55,56]. Durante una reacción química se lleva a cabo una reorganización de los enlaces entre las moléculas.

La Teoría del estado de transición o del complejo activado postula que durante la reacción química primeramente se forma un complejo activado a partir de los reactivos y que posteriormente este complejo se descompone para formar los productos, Suponiendo que la desintegración del complejo activado es la etapa limitante y que este se encuentra en equilibrio termodinámico con los reactantes.

Al expresar la teoría del estado de transición comparada con la ecuación de Arrhenius la constante de rapidez de reacción puede ser expresada de la siguiente manera (ecuación 5.3.11).

$$k_j = \frac{K_B \cdot T_m}{h} \cdot \frac{q_t}{q_r} \cdot e^{\frac{-E_0^\ddagger}{K_B T_m}} \quad (5.3.11)$$

Donde q_t es la función de partición del complejo activado y q_r es el producto de las funciones de partición de los reactivos, K_B , es la constante de Boltzman, h , es la constante de planck, T_m , es la temperatura de reacción y E_0^\ddagger , es la energía de activación de formación del complejo activado.

La función de partición molar “ q ”, representa la distribución de moléculas en todos los estados de energía disponibles para ellas, y se pueden expresar como el producto de funciones de partición por cada grado de libertad de movimiento de la molécula [26, 57] como en la ecuación 5.3.12.

$$q = q_{Trans} + q_{extrot} + q_{int\ rot} + q_{vib} + q_{elec} + q_{sym} \quad (5.3.12)$$

Dado que la formación del complejo es lo suficientemente rápida como para considerar que alcanza el equilibrio, es posible considerar el segundo termino de la ecuación 5.3.11 como la constante de equilibrio de la reacción de formación del complejo activado. De esta manera se puede expresar la ecuación 5.3.11 en términos de la energía libre de la reacción de formación del complejo activado ΔG^\ddagger (Ecuación 5.3.13).

$$k_j = \frac{K_B \cdot T_m}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger_j}{R \cdot T_m}} \quad (5.3.13)$$

Expresando la energía libre en términos de la Entalpía y Entropía de la reacción de formación del complejo activado, la ecuación para el coeficiente cinético de la reacción global se presenta en la ecuación 5.3.14.

$$k_j = \frac{K_B \cdot T}{h} \cdot e^{(1-\Delta \nu_j^\ddagger)} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger - \Delta \nu_j^\ddagger R \ln(RT)}{R}\right)} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (5.3.14)$$

El cambio de moles entre los reactivos y el complejo activado esta considerado con $\Delta \nu^\ddagger$ [57]. Comparando esta ecuación con la ecuación de Arrhenius vemos que el factor pre-exponencial que se muestra en la ecuación 5.3.15 se encuentra en términos del cambio de entropía de la formación del complejo activado generado en cada reacción global.

$$A_j = \frac{K_B \cdot T_m}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_j}{R}} \quad (5.3.15)$$

El llamado factor de frecuencia se estima mediante el cálculo del cambio de entropía entre reactivos y el complejo activado. Cálculos similares se encuentran en la literatura aplicados a reacciones elementales [39-40, 57-66].

Las entropías absolutas (S_{0i}) del complejo activado y reactivos que se requieren por esta metodología, están relacionadas con la función de partición molar mediante la ecuación 5.3.16.

$$S_i^0 = k \ln(q) + k \left(\frac{\partial \ln(q)}{\partial \ln(T)} \right) \quad (5.3.16)$$

Por lo tanto al igual que ellas, las entropías absolutas pueden suponerse conformadas por contribuciones aditivas de diferentes grados de libertad (Ecuación 5.3.17).

$$S_i^0 = S_{trans}^0 + S_{extrot}^0 + S_{int\ rot}^0 + S_{vib}^0 + S_{elec}^0 + S_{sym}^0 \quad (5.3.17)$$

La sumatoria de estas contribuciones a excepción de la aportada por la simetría de la molécula conforman la llamada “Entropía estándar intrínseca”, la cual se determina para cada componente global mediante el cálculo previo de la entropía estándar empleando el método de contribución de grupos propuesto por Thinh [28,30], y posteriormente corregir el datos con la aportación correspondiente a la simetría S_{0sym} , la cual debe ser determinada de manera independiente (Ecuación 5.3.18).

$$S_i^0 = S_{int,i}^0 + S_{sym,i}^0 \quad (5.3.18)$$

Para la determinación de la contribución entrópica debida a la simetría de la molécula, esta debe expresarse en términos del número de simetría de la molécula [57] de acuerdo a la ecuación 5.3.19:

$$S_{sym,i}^0 = -R \ln(\sigma) \quad (5.3.19)$$

La determinación del número de simetría para una molécula requiere de un análisis detallado de su estructura espacial determinado el número de ejes de simetría con que cuenta como lo establece Benson [29]. Sin embargo el cálculo del número de simetría para el complejo activado de una reacción depende de su estructura la cual no se conoce con certeza complicando la estimación de la entropía de reacción. Una alternativa empleada por Willems [57, 58], es la estimación de la relación entre los números de simetría mediante la relación del llamado “factor estadístico” (σ) de la molécula. El factor estadístico se define como el número de enlaces idénticos que pueden generar una reacción en particular. Este término es fácilmente estimable a partir de una idea de la estructura molecular del complejo. De esta manera, el número de simetría puede ser estimado mediante el factor

estadístico(s), por lo que la entropía absoluta de cada molécula estará determinada por la ecuación 5.3.20.

$$S_i^0 = S_{ntrnsc,i}^0 - R \ln(s) \quad (5.3.20)$$

Los valores de entropía de formación (S_{0i}) de cada componente global se determina considerando que las propiedades no se ven alteradas significativamente cuando las moléculas presentan grupos funcionales similares [39, 60], posteriormente fueron corregidas a la temperatura (T_m) y presión de operación (P_m) según la ecuación 5.3.21.

$$S_i = S_i^0 + \left[\left(\int_{298}^{T_m} \frac{Cp_i(T_m)}{T_m} dT \right) + \left(\int_1^{P_m} \frac{R}{P_m} dP \right) \right] \quad (5.3.21)$$

Para el cálculo del cambio de entropía estándar (ΔS_{Rxn}^\ddagger) para la formación del complejo activado de cada reacción global, es necesario realizar consideraciones sobre la naturaleza del complejo activado, pues sus propiedades difieren del producto final debido a que las contribuciones de los grados de libertad de movimiento de la molécula son modificados al estar adsorbido en el catalizador y por la elongación de enlaces en el mismo [39-41, 60].

Considerando una posible similitud entre la estructura del complejo activado y el producto final tomando en cuenta los mecanismos para las reacciones de hidroconversión conocidos, es posible estimar la entropía absoluta del complejo activado a partir del valor del producto final de reacción o del intermediario conocido, realizando las correcciones necesarias de acuerdo a la estructura propuesta del complejo activado mediante un termino de corrección ($\Delta S^{\pm 0}$). Por lo tanto, El cambio de entropía absoluta se calcula considerando los cambios en los grados de libertad del complejo activado según la ecuación 5.3.22.

$$\Delta S_j = \left(S_{ntrnsc}(prod) + \Delta S_j^{\pm 0} \right) - \sum S_{ntrnsc}(react) - R \ln \left(\frac{s^\ddagger}{\prod s_{react}} \right) \quad (5.3.22)$$

Donde ΔS_j , Es el cambio de entropía de la reacción j, S_{intrnsc} , son los valores de entropía intrínseca para los reactivos y para la molécula cuya estructura se considera similar a la del complejo activado, s es el correspondiente factor estadístico de las moléculas involucradas y ΔS_j^+ , es la corrección del valor de la entropía absoluta del complejo activado a partir de la entropía absoluta del compuesto considerado, la cual esta conformada por sus respectivas contribuciones como se muestra en la ecuación 5.3.23:

$$\Delta S_i^\ddagger = \Delta S_{\text{trans}}^\ddagger + \Delta S_{\text{extrot}}^\ddagger + \Delta S_{\text{int rot}}^\ddagger + \Delta S_{\text{vib}}^\ddagger + \Delta S_{\text{elec}}^\ddagger + \Delta S_{\text{sym}}^\ddagger \quad (5.3.23)$$

Las correcciones se llevan a cabo sobre las contribuciones entròpicas de la molécula y son particulares de cada tipo de reacción. Es bien sabido que las reacciones en los sitios ácidos se llevan a cabo mediante la química del ión carbenio [5, 25]. Tomando en cuenta los mecanismos establecidos para las reacciones de hidrconversión, se considera a un ión carbenio adsorbido en la superficie de la zeolita como la especie reaccionante y cuyas propiedades serán similares a las del complejo activado [60].

Para un caso general la estimación se lleva a cabo considerando, en primer lugar, que la molécula adsorbida pierde los grados de libertad correspondientes a la traslación y rotación externa, ya que esta se encuentra fija debido a la fuerte adsorción sobre la superficie del catalizador. La pérdida de estos grados de libertad, incrementa a su vez la vibración en los enlaces de la molécula adsorbida, y por lo tanto, la aportación correspondiente a la entropía absoluta de la molécula en cuestión. Sin embargo, Dichas variaciones en la rotación y vibración de la molécula pueden considerarse insignificantes con respecto a las variaciones consideradas como la pérdida de la contribución debido al movimiento traslacional de la molécula [60-61].

El aporte a la entropía estándar correspondiente al movimiento de traslación de las moléculas del complejo activado, se estima utilizando la ecuación 5.3.24 [60]. Donde N es el número de Avogadro, m es la masa molecular y V es el volumen molar del compuesto a la temperatura de reacción (T).

$$S_{trans} = k_B \cdot N \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T)^{3/2}}{h^3} \right] + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right\} \quad (5.3.24)$$

Otra variación considerada en la corrección a la entropía absoluta de la especie adsorbida, es la correspondiente a la entropía de adsorción en el estado estándar, la cual se calcula considerando una cobertura escasa de la superficie del catalizador [9]. El valor de ΔS_{ads} se determina mediante la constante de adsorción de Langmuir según la ecuación 5.3.25 [39, 40, 60].

$$\Delta S_{ads_i}^0 = R \ln(K_{Li}^0) \quad (5.3.25)$$

Para la estimación de las propiedades del ion carbenio considerado, se utilizó la olefina respectiva cuya estructura difiere ya que el ion presenta un electrón desapareado. La variación debida a este electrón es considerable y el respectivo aporte de entropía se estima con la ecuación 5.3.26 [57].

$$S_{elec}^0 = R \ln(2) \quad (5.3.26)$$

La formación de los iones carbenio se lleva a cabo a través de reacciones de protonación sobre la superficie de la zeolita HZSM5. Este tipo de reacciones están consideradas dentro de cada reacción global por lo que el cambio de entropía debido a la reacción de protonación de la olefina en la zeolita debe ser tomada en cuenta. El cambio de entropía de las reacciones de protonación se obtiene por la ecuación 5.3.27.

$$\Delta S_{prot}^0 = S_{ion,i}^0 - (S_{olefina,i}^0 + S_{H^+}^0) \quad (5.3.27)$$

Para este cálculo se tomo el valor de la entropía absoluta en estado estándar del ión hidrónico H⁺, reportada por Yaluris et al [60] cuyo valor es de $S_{H^+}^0 = 26.01$ cal/mol K.

Finalmente Una corrección general para el cambio de Entropía absoluta ($\Delta S^{\mp 0}$) sobre la superficie de la zeolita se muestra en la ecuación 5.3.28.

$$\Delta S_j^{\mp 0} = \Delta S_{prot}^0 - \Delta S_{trans}^{\mp 0} - R \ln \left(\frac{K_{Li}^0}{2} \right) \quad (5.3.28)$$

Para el caso de las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación que tienen lugar sobre los sitios metálicos en la superficie de la alumina, el complejo activado considerado es una especie adsorbida por lo que pierde el aporte translacional a la entropía. Y cuenta con al menos un electrón desapareado. Por lo que la estimación de la entropía de este complejo activado tomara en cuenta estas contribuciones incluyendo a la entropía de adsorción sobre el sitio metálico. Los cambios en la contribución entrópica debido a la rotación y vibración de la molécula pueden considerarse insignificantes. Por lo tanto la corrección general para un complejo activado sobre los sitios metálicos del catalizador es la mostrada en la ecuación 5.3.29. Donde K_{mi}^0 , es el coeficiente de adsorción de Langmuir sobre los sitios metálicos.

$$\Delta S_{j,m}^{\mp 0} = -\Delta S_{trans}^{\mp 0} - R \ln \left(\frac{K_{mi}^0}{2} \right) \quad (5.3.29)$$

Utilizando los valores de entropías de reacción ΔS_{Rxn} propuestos de esta manera, se estimaron los valores para los factores pre-exponenciales de cada reacción global del esquema de reacción (Figura 5.2.4) de acuerdo con la ecuación 5.3.15. Estos parámetros estimados teóricamente están en función de la temperatura de reacción. La Figura 5.3.6 muestra los valores de los factores preexponenciales para las reacciones globales de hidroconversión con respecto a la temperatura.

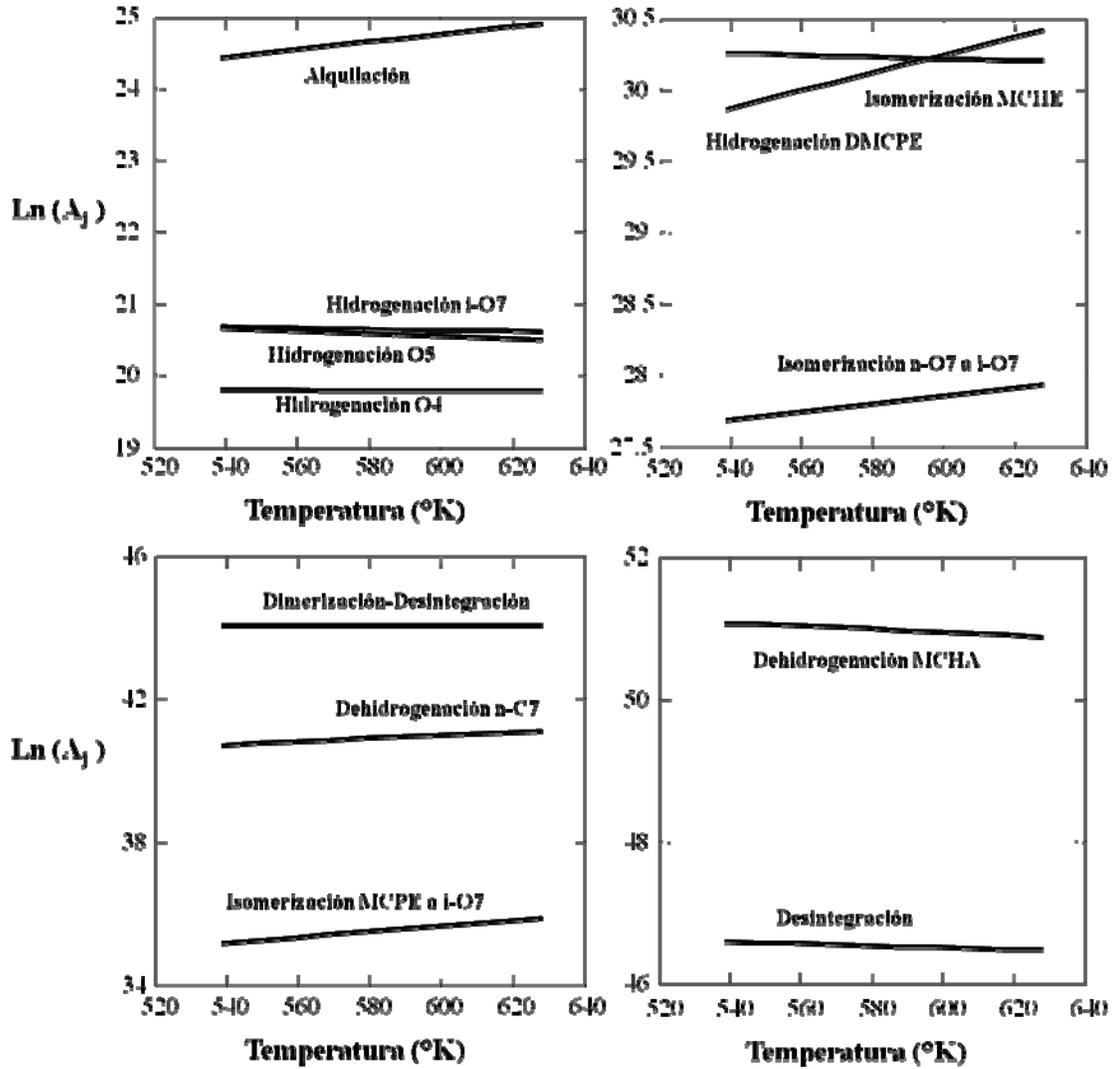


Figura 5.3.6. Factores preexponenciales de reacciones globales de hidroconversión en función de la temperatura.

La temperatura es una variable explícita en las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los factores preexponenciales de las reacciones de hidroconversión selectiva. Sin embargo, como se aprecia en la Figura 5.3.6, los valores logarítmicos de los factores preexponenciales calculados no presentan cambios significativos con respecto a la temperatura, siendo el factor preexponencial constante con respecto a la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.

Los valores estimados para los factores preexponenciales fueron comparados con diferentes valores reportados en la literatura [38, 40, 57, 60, 66, 67-69], encontrando que para tipos de reacción similares los estimados generados en este trabajo cuentan con ordenes de magnitud equivalentes a los reportados.

De esta manera, únicamente los términos de energía de activación para cada reacción global necesitan ser determinados mediante ajuste contra datos experimentales. Esto permite identificar las variaciones en la actividad y selectividad del proceso debidas al catalizador en un solo parámetro, siendo este la energía de activación aparente, y considerar dentro de este término, parámetros específicos para cada catalizador.

De acuerdo a la teoría del estado de transición la energía de activación de la reacción esta dada por la entalpia de formación del complejo activado como se muestra en el término de la derecha de la ecuación 5.3.14.

Los términos de energía de activación pueden ser expresados con respecto a la correlación de Evans-Polany [26, 67], donde los calores de formación (ΔH^\ddagger) del complejo activado son contribuciones aditivas a la energía de activación compuesta, E_0 (energía de activación intrínseca) y α son contantes características de cada tipo de reacción como se muestra en la ecuación 5.3.30 [58,60,].

$$E_a = E_0 + \alpha \cdot \Delta H \quad (5.3.30)$$

En la literatura se encuentran propuestas para el cálculo de energías de activación de reacciones catalíticas [58, 60, 64, 65, 67, 69-72], lo cual nos permite considerar que las energías de activación aparentes estimadas mediante el ajuste contra datos experimentales entran compuestas de diversas contribuciones correspondientes a etapas de adsorción, protonación y demás etapas comprendidas dentro de las reacciones globales consideradas. Por lo tanto se establece que una fracción de estas contribuciones será correspondiente al tipo de reacción y otra mas será dependiente del tipo de catalizador utilizado. De esta manera se pretende establecer para las reacciones de hidrogenación / deshidrogenación sobre sitios metálicos la contribución energética característica de dichas reacciones y estimar una contribución característica del metal empleado de acuerdo a la ecuación 5.3.31.

$$Ea_{Gj} = E_{intj} \pm E_m \quad (5.3.31)$$

Donde Ea_G , es la energía de activación aparente determinada a partir de datos experimentales, E_{int} , es la contribución inherente a las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación y E_m , es la contribución característica del metal empleado. Con los experimentos desarrollados en el presente trabajo se pretende obtener valores de E_m para las especies de platino y Molibdeno sulfurado empleado en los catalizadores bifuncionales desarrollados. Este parámetro será de gran utilidad en el análisis y diseño de catalizadores de hidroconversión.

5.4 Método de estimación de parámetros.

La estimación de parámetros se lleva a cabo mediante la minimización de la suma ponderada del cuadrado de los residuales entre los flujos molares de salida experimentales y los establecidos por el modelo [39,73] como se muestra en la ecuación 5.4.1. El sistema de ecuaciones diferenciales del modelo se resuelve mediante la aplicación del método de Runge-Kutta de cuarto orden. El proceso de minimización se desarrolla ajustando el vector de parámetros del modelo “b” es cual es un estimado del vector de parámetros real B cuando la optimización es realizada.

$$Min \xrightarrow{b} SSQ = \sum_{k=1}^{nob} \sum_{j=1}^{nresp} w_i (F_{i,k} - \hat{F}_{i,k})^2 \quad (5.4.1)$$

Donde F_{ij} es el flujo molar de salida evaluado experimentalmente del componente j en el experimento i, y donde $\hat{}$ representa los valores calculados por el modelo.

Los flujos molares de salida fueron elegidos como respuestas en vez de la rapidez neta de reacción para evitar que al usar la velocidad de reacción de cada componente, se generen correlaciones entre los valores experimentales para las presiones parciales y de rapidez de reacción, utilizadas como variables de entrada, y las variables de respuesta generadas por el modelo [39,74]. En caso de que los errores experimentales presenten una

distribución normal con media en cero, los factores peso “ w_i ” se obtienen de los elementos de la diagonal principal del inverso de la matriz de covarianza de los errores experimentales [22, 73, 74]. Por lo general esta matriz no se puede calcular y debe ser estimada. Estos es posible cuando se cuenta con repeticiones de experimentos a las mismas condiciones, de esta manera los factores peso pueden ser obtenidos de la ecuación 5.4.2.

$$w_j = \left[\frac{1}{\left(\sum_{k=1}^r n_k \right)^{-r} \sum_{k=1}^r \sum_{i=1}^{n_k} (F_{j,i}^k - \bar{F}_j^k)^2} \right]^{-1} \quad (5.4.2)$$

Donde $F_{j,i}^k$ es el valor experimental del componente j en el experimento i con las condiciones k, mientras que \bar{F}_j^k es el valor promedio del componente j a las condiciones k.

En caso de no contar con repeticiones para cada experimento, los factores peso pueden ser calculados de la ecuación 5.4.3. En donde si $m = 0$ todas las respuestas son igualmente ponderadas, mientras que si $m = 1$ los factores peso expresan la importancia relativa de cada una de las respuestas [39].

$$w_j = \frac{\left(\sum_{k=1}^{nob} F_{j,k} \right)^{-m}}{\sum_{j=1}^{nresp} \left(\sum_{k=1}^{nob} F_{j,k} \right)^{-m}} \quad (5.4.3)$$

En este trabajo la estimación de parámetros fue desarrollada mediante una combinación de algoritmos, se empleó Rosembrock [75] y un Marquardt [76]. El método de Rosembrock tiene la particularidad de no divergir cuando los valores de los parámetros se encuentran lejos del valor óptimo [74, 75], por lo que se aplica primero este método para encontrar la dirección apropiada de búsqueda para un posible valor óptimo. Solo entonces el método de Marquardt puede ser empleado para llegar al valor óptimo global.

Para este trabajo se emplearon y adecuaron códigos evaluados de los métodos de Rosenbrock, Marquardt y análisis estadístico [77] al programa de ajuste desarrollado.

5.4.1. Métodos de análisis estadístico.

El análisis estadístico se incorpora para evaluar los resultados del proceso de ajuste de parámetros, este análisis incluye la prueba F para la significancia de la regresión y una prueba t-student para la significancia individual de cada parámetro. Para estas pruebas se emplearon límites de confianza del 95%.

En el caso de la prueba de significancia de la regresión global los valores de F se calculan como la relación entre la suma de cuadrados de la regresión y la residual con respecto a sus respectivos grados de libertad de acuerdo a la ecuación 5.4.5 [78].

$$F_{regres} = \frac{\sum_{i=1}^{nob} \sum_{j=1}^{nresp} w_j \hat{F}_{i,j}^2}{npar} \div \frac{\sum_{i=1}^{nob} \sum_{j=1}^{nresp} w_j (F_{i,j} - \hat{F}_{i,j})^2}{nob \ nresp - npar} \quad (5.4.5)$$

Para que la regresión sea significativa el valor calculado de Fregres-debe ser mayor que los valores $F_{npar, nob \ nresp - npar}$ tabulados para un nivel de confianza del 95% (Ecuación 5.4.6).

$$b_i - t_{nob \ nresp - npar} (0.95) \sqrt{V(b)_{i,i}} < b_i < b_i + t_{nob \ nresp - npar} (0.95) \sqrt{V(b)_{i,i}} \quad (5.4.6)$$

Donde $t_{nob \ nresp - npar}(0.95)$ es el valor tabulado para un nivel de confianza del 95%, mientras que $V(b)_{i,j}$ es el elemento de la diagonal para la i-esima fila de la matriz de covarianza $V(b)$ de los valores de los parámetros b_i , obtenida mediante la ecuación 5.4.7 [78].

$$V(b) = \left[\sum_{i=1}^{nresp} w_i J_i^T J_i \right]^{-1} \quad (\text{Ec. 5.4.7})$$

Donde J_i es el jacobiano del i -ésimo componente de acuerdo a la ecuación 5.4.8:

$$J_i = \left[\frac{\partial F_i(b)}{\partial b} \right] \quad (\text{Ec. 5.4.8})$$

En la matriz del jacobiano de l componente i , el elemento en la columna k y fila j representa la derivada parcial de la respuesta del componente i (F_i) con respecto al parámetro b_k a las condiciones de reacción del experimento j y con los valores finales del parámetro.

Finalmente se emplean los coeficientes para una correlación binaria lineal para evaluar la presencia de una correlación entre los valores de los diferentes parámetros estimados como se muestra en la ecuación 5.4.9 [78,79].

$$\rho_{i,j} = \frac{V(b)_{i,j}}{\sqrt{V(b)_{i,i} V(b)_{j,j}}} \quad (\text{Ec. 5.4.9})$$

Los valores absolutos de $\rho_{i,j}$ son indicadores de la existencia de una relación lineal entre los valores estimados de los parámetros correspondientes i y j . El valor del parámetro i determina el valor del parámetro j proporcionalmente a la cercanía de $\rho_{i,j}$ a la unidad e inversamente a la cercanía de $\rho_{i,j}$ a -1 . Por lo tanto, valores absolutos de $\rho_{i,j} \approx 1$ indican que los parámetros i y j no son independientes entre sí. Valores cercanos a cero corresponden a una independencia entre ambos parámetros, indicando que no produce cambios en las respuestas calculadas y por lo tanto en la suma de cuadrados residuales de manera significativa.

REFERENCIAS

- 1) T. F. Degnan, C. R. Kennedy, (1993), Impact of catalyst acid/metal balance in hydroisomerization of normal paraffin, *AiChe, J.*, Vol. 39, No. 4. 607-614, 1993.
- 2) R. J. Quann, S.B. Jaffe, Structure Oriented Lumping: Describing the chemistry of Complex Hydrocarbon Mixtures, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 31, 2483-2497, (1992).
- 3) G. F. Froment, Kinetic Modeling of Acid-Catalyzed Oil Refining Processes, *Catalysis Today*, 52, 2-3, 153-163, (1999).
- 4) D. T. Allen, D. K. Liguras, Structural Models of Catalytic Cracking Chemistry: a Case Study of a Group Contribution Approach to Lumped Kinetic Modelling. In: A. V. Sapre, F. J. Krambeck, *Chemical Reactions in complex Mixtures*, Elsevier Science Publ., 101–125, (1991).
- 5) M. Coonradt, W. Garwood, Mechanism of Hydrocracking, *Industrial Engineering Chemical Product Research Development*, 3, 38, (1964).
- 6) G. E. Glanetto, G. R. Perot, M. I. Guisnet, Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Alkanes. 1. Ideal Hydroisomerization PtHY Catalysts, *Industrial Engineering Chemistry Products Research Development*, 25, 481-490, (1986) .
- 7) M. Kouzu, Y. Kuriki, K. Uchida, K. Sakanishi, Y. Sugimoto, I Saito, D. Fujii, K. Hirano, Catalytic Hydrocracking of Petroleum Residue over Carbon-Supported Nickel-Molybdenum Sulfides, *Energy & Fuels*, 19, 725-730, (2005).
- 8) N. A. Bhole, M. T. Klein, K & B. Bischoff, The Delplot Technique: A New Method for Reaction Pathway Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 313-316, (1990).
- 9) J. Denayer, Adsorption and Reaction on Zeolites: An Integrated Approach, Thesis to obtain the degree of doctor in applied Sciences, Vrije Universiteit Brussel, (1998).
- 10) Ch. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw Hill, New York. (1991).
- 11) E. Ocaranza, H. González, J. Ramirez, Hydroconversion of model mixtures of FCC gasoline over metal-zeolite catalysts. Reaction study and mathematical modelling, *Chemical Engineering Science*, 59, 5679 – 5685, (2004).

- 12) G. McVicker, M. Daage, M. Touvelle, C. Hudson, D. Klein, W. Baird, (2002), *J. Catal.* 210, 137-148.
- 13) F. Figueras, B. Coq, C. Walter, J. Y. Carriat, Hydroconversion of Methylcyclohexane on Bifunctional Sulfated Zirconia-Supported Platinum Catalysts, *Journal of Catalysis*, 169, 103–113, (1997).
- 14) Y. Zhuang, A. Frente, Kinetic studies of methylcyclopentane ring opening on EuroPt-1 (Pt/SiO₂), *Applied Catalysis A: General*, 177, 205-217, (1999).
- 15) J. M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, 3^o ed. New York, Mc Graw Hill, (1981).
- 16) N. Y. Chen, T. F. Dignan, C. M. Smith, *Molecular Transport and Reaction in Zeolites: Design and Application of Shape Selective Catalysis*, John Wiley & Sons, (1994).
- 17) D. Scuring, *Difusion in Zeolites: Towards a Microscopio Understanding*, Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven, (2002).
- 18) J. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, Mc Graw Hill, (1976).
- 19) D. Guillaume, K. Surla, P. Galtier, From single events theory to molecular kinetics application to industrial process modeling, *Chemical Engineering Science*, 58, 4861–4869, (2003).
- 20) H. Pines, *The chemistry of catalytic hydrocarbon conversions*, Academic Press, New York, (1981).
- 21) T. F. Degnan Jr., C. M. Smith, C. R. Venkat, Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes, *Applied Catalysis A: General*, 221, 283–294, (2001).
- 22) G. F. Froment, K. B. Bishop, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, (1990).
- 23) R. Aris, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Englewood cliffs, Prentice Hall, 9-34, (1969).
- 24) J. Scherzer, A. J. Gruia, *Hydrocracking Science and Technology*, Ed Marcel Dekker, Inc. New York (1996).
- 25) J.A. Martens, P.A. Jacobs, (1990), en Van, Nostanol, Reiaholel, "Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis", Ed J.B. Moplar, pag.52-110.
- 26) R.I. Massel, *Chemical Kinetics & Catalysis*, Wiley Interscience, New York, (2001).

- 27) G. E. Vynkier, G. F. Froment, en: G. Astarita S. I. Sandler, (Eds.), Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures, Elsevier, Amsterdam, 131-161, (1991).
- 28) C.R. Reid, J.M. Prausnitz & B.E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, (2001).
- 29) S. W. Benson, Thermochemical Kinetics; Methods for Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters, Wiley, New York, (1976)
- 30) T. P. Thinh, J. L. Duran, R. S. Ramalho, Estimation of Ideal Gas Heat Capacities of Hydrocarbons from Group Contribution Techniques. New Accurate Approach, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 10, 4, 576, (1971).
- 31) D. R. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York, (1969).
- 32) T. E. Duabert, R. P. Danner, Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation, Design Institute for Physical Property data, (DIPPR), New York, AIChE, (1985-1992).
- 33) R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Ed., Mc Graw Hill, New York, (1999).
- 34) C. L. Yaws, P. Y. Chiang, Enthalpy of Formation for 700 Major Organic Compounds, Chemical Engineering, 26, September, 81-89, (1988)
- 35) C. L. Yaws, Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals, Mc Graw Hill, (1999).
- 36) J. F. Denayer, G. V. Baron, Adsorption of Normal and Branched Paraffins in Faujasite Zeolites NaY, HY, Pt/NaY and USY, Adsorption, 3, 1, (1999).
- 37) C. S. Laxmi Narasimhan, J. W. Thybaut, G. B. Marin, P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. F. Denayer, G. V. Baron, Kinetic Modeling of Pore Mouth Catalysis in the Conversion of n-Octane on Pt-H-ZSM-22, Journal of Catalysis, 220, 2, 399-413, (2003).
- 38) C. S. Laxmi Narasimhan, J. W. Thybaut, G. B. Marin, J. A. Martens, J. F. Denayer, G. V. Baron, Pore Mouth Physisorption of Alkanes on ZSM-22: Estimation of Physisorption Enthalpies and Entropies by Additivity Method, Journal of Catalysis, 218, 1, 135-147, (2003)

- 39) G.G. Martens, G. B. Marin, J. A. Martens, P.A. Jacobs & G. V. Baron, A Fundamental Kinetic Model for Hydrocracking of C8 to C12 Alkanes on Pt/US-Y Zeolites, *J. of Catalysis*, 195, 253-267, (2000).
- 40) G. G. Martens, J. W. Thybaut, G. B. Marin, Singel Event Rate Parameters for the Hydrocracking of Cycloalkanes on Pt/USY Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1832-1844, (2001).
- 41) J. F. M. Denayer, B. De Jonckheere, M. Hloch, G. B. Marin, G. Vanbutsele, J. A. Martens, G. V. Baron, Molecular Competition of C7 and C9 n-Alkanes in Vapor- and Liquid-Phase Hydroconversion over Bifunctional Pt-USY Zeolite Catalysts, *Journal of Catalysis* 210, 445-452 (2002)
- 42) G. F. Froment, The kinetics of complex catalytic reactions. *Chem. Eng. Sci.* Vol. 42(5), pp. 1073-1087, (1987).
- 43) M. Steijns, G. Froment, Hydroisomerization and hydrocracking. 3. Kinetic analysis of rate data for n-decane and n-dodecane, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20, 660-668, (1981).
- 44) I. C. Arik, J. F. Denayer, G. V. Baron, High-temperature adsorption of n-alkanes on ZSM-5 zeolites: influence of the Si/Al ratio and the synthesis method on the low-coverage adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 60, 111-124, (2003).
- 45) J. F. Denayer, R. A. Ocakoglu, W. Huybrechts, B. Dejonckheere, P. Jacobs, S. Calero, R. Krishna, B. Smit, G. V. Baron, J. A. Martens. High-pressure liquid phase hydroconversion of heptane/nonane mixtures on Pt/H-Y zeolite catalyst, *Journal of Catalysis* 220, 66-73, (2003).
- 46) J. F. Denayer, G. V. Baron, G. Vanbutsele, P. A. Jacobs, J. A. Martens, Modeling of adsorption and bifunctional conversion of n-alkanes on Pt/H-ZSM-22 zeolite catalyst, *Chemical Engineering Science*, 54, 3553-3561, (1999).
- 47) C. Edwin Webster, R. S. Drago, The multiple equilibrium analysis quantitative prediction of single and multi-component adsorption isotherms on carbonaceous and zeolitic solids, *Microporous and Mesoporous Materials* 33, 291-306, (1999).

- 48) J. F. Denayer, G. V. Baron, J. A. Martens, P. A. Jacobs, Chromatographic Study of Adsorption of n-Alkanes on Zeolites at High Temperatures, *J. Phys. Chem. B*, 102, 3077-3081, (1998).
- 49) J. F.M. Denayer, J. A. Martens, P. A. Jacobs, J. W. Thybaut, G. B. Marin, G.V. Baron, Influence of the zeolite composition on the hydro-isomerization and hydrocracking of alkanes on Pt/USY zeolites: modelling of the reaction kinetics using an adsorption–reaction approach, *Applied Catalysis A: General* 246, 17–28, (2003).
- 50) G. G. Martens, G. B. Marin, Kinetics for Hydrocracking Based on Structural Classes: Model Development and Application, *AIChE Journal*, 47, 7, 1607-1622, July, (2001).
- 51) D. H. Olson, W. O. Haag, R. M. Lago, Chemical and Physical properties of the ZSM-5 substitutional series, *Journal of Catalysis*, 61, 390-396, (1980).
- 52) A. Gutiérrez-Alejandre, H. González, J. Ramirez, Hydroconversion of Hydrocarbons over HZSM5 and Mo-HZSM5 Catalysts: A FTIR and Flow Reactor Study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3484-3494, (2001).
- 53) G. D. Svoboda, E. Vynckier, B. Debrabandere, G. F. Froment, Single Event Rate Parameters for paraffin Hydrocracking on a Pt /US-y Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3793-3800, (1995).
- 54) L.A. Pellegrini, S. Gamba, S. Bonomi, V. Calemma, Equilibrium Constants for Isomerization of n-Paraffins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5446-5452, (2007).
- 55) J. Andrés, J. Beltrán, *Química Teórica y Computacional*, Universitat Jaume I, (2001).
- 56) J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske, A. A. Treviño, *The MicroKinetics of Heterogeneous Catalysis*, Cap. 2, “Microkinetic Analysis”, 21-53, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, D.C., (1993)
- 57) P. A. Willems, G. F. Froment, Kinetic Modeling of the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 1. Calculation of Frequency Factors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 11, 1959-1966, (1988).
- 58) P. A. Willems, G. F. Froment, Kinetic Modeling of the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 2. Calculation of Activation Energies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 11, 1966-1971, (1988).

- 59) G. Yaluris, R. J. Madon, D. F. Rudd, J. A. Dumesic, Catalytic Cycles and Selectivity of Hydrocarbon Cracking on Y-Zeolite-Based Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2913-2923, (1994).
- 60) G. Yaluris, J. E. Rekoske, R. L. Aparicio, R. J. Madon, & J. A. Dumesic, Isobutane Cracking over Y-Zeolites. I: Development of a Kinetic Model, *Journal of Catalysis*, 153, 54-64, (1995).
- 61) G. Yaluris, J. E. Rekoske, R. L. Aparicio, R. J. Madon, & J. A. Dumesic, Isobutane Cracking over Y-Zeolites. II: Catalytic Cycles and Reaction Selectivity, *Journal of Catalysis*, 153, 65-75, (1995).
- 62) G. Yaluris, R. J. Madon, & J. A. Dumesic, 2-Methylhexane Cracking on Y Zeolites: Catalytic Cycles and Reaction Selectivity, *Journal of Catalysis*, 165, 205-220, (1997).
- 63) G. Yaluris, R. J. Madon, & J. A. Dumesic, Catalytic Ramifications of Steam Deactivation of Y Zeolites: An Analysis Using 2-Methylhexane Cracking, *Journal of Catalysis*, 186, 134-146, (1999).
- 64) J. Dumesic, B. Milligan, L. Greppi, V. Balse, K. Sarnowski, C. Beall, T. Kataoka, & D. Rudd, A Kinetic Modeling Approach to the Design of Catalysts: Formulation of a Catalyst Design Advisory Program, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1399-1407, (1987).
- 65) B. A. Watson, M. T. Klein, Mechanistic Modeling of n-Heptane Cracking on HZSM-5, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1506-1516, (1996).
- 66) M. A. Baltanas, K. K. Van Raemdonck, G. F. Froment, S. R. Mohedas, Fundamental Kinetic Modeling of Hydroisomerization and Hydrocracking on Noble-Metal-Loaded Faujasites. 1. Rate Parameters for Hydroisomerization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 899-910, (1989).
- 67) J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske, A. A. Treviño, The MicroKinetics of Heterogeneous Catalysis, Cap. 11, "Isobutane Cracking Catalyzed by Acid Zeolites", 259-287, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, D.C., (1993)
- 68) H. C. Beirnaert, J. R. Alleman, G. B. Marin, A Fundamental Kinetic Model for the Catalytic Cracking of Alkanes on a USY Zeolite in the Presence of Coke Formation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1337-1347, (2001).

- 69) B. A. Watson, M. T. Klein, R. H. Harding, Catalytic cracking of alkylbenzenes: Modeling the reaction pathways and mechanisms, *Applied Catalysis A: General*, 160, 13-39, (1997).
- 70) J. W. Thybaut, G. B. Marin, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, Alkene Protonation Enthalpy Determination from Fundamental Kinetic Modeling of Alkane Hydroconversion on Pt/H-(US)Y-Zeolite, *Journal of Catalysis*, 202, 324-339 (2001).
- 71) J. Ancheyta, S. Sánchez, M. A. Rodríguez, Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review, *Catalysis Today* 109, 76-92, (2005).
- 72) P. Hagelberg, I. Eilos, J. Hiltunen, K. Lipiäinen, V. M. Niemi, J. Aittamaa, A. O. I. Krause, Kinetics of catalytic cracking with short contact times, *Applied Catalysis A: General*, 223, 73-84, (2002).
- 73) D. M. Himmelblau, C. R. Jones & K. B. Bischoff, Determination of Rate Constants for Kinetic Models, *I&EC Fundamentals*, 6, 4, 539-543, (1967).
- 74) J. Thybaut, Production of Low-Aromate Fuels: Kinetics and industrial application of hydrocracking, Thesis to obtain the degree of doctor in applied Sciences, Universiteit Gent, (2002).
- 75) H. H. Rosenbrock, An automatic method for finding the greatest or least value of a function, *Comput. J.*, 3, 175-184, (1960).
- 76) D. W. Marquardt, An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters, *Ind. Appl. Math.*, 11, 431-441, (1963).
- 77) NETLIB, <http://www.netlib.org>.
- 78) D. M. Himmelblau, *Process Analysis by Statistical Methods*, John Wiley & Sons, (1970).
- 79) D. Bates, D G. Watts, *No Linear Regression Analysis and Its Applications*, John Wiley & Sons, New York, (1970).

CAPITULO VI

RESULTADOS GENERALES DEL MODELAMIENTO DEL ESQUEMA DE REACCIÓN DEL PROCESO DE HCS.

6.1 Introducción.

A continuación se presentan los resultados obtenidos empleando el modelo de reacción para el proceso de Hidroconversión Catalítica Selectiva formulado en el capítulo 5. En donde los parámetros de reacción se ajustan utilizando los datos experimentales presentados en el capítulo 4. El ajuste de parámetros se llevo a cabo utilizando datos de actividad catalítica para catalizadores bifuncionales de $\text{Mo}(6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$ en forma sulfurada y de $\text{Pt}(0.05\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$, cuyos resultados se comentan en la sección 6.2.

Una vez ajustados y estimados los parámetros cinéticos requeridos por el modelo, en la sección 6.3, se analiza su respuesta en actividad y selectividad catalítica ante variaciones de parámetros físicos fundamentales del proceso tales como temperatura de operación del proceso y la formulación del catalizador bifuncional expresada en términos del balance entre las funciones ácida y metálica (hidrogenante) del catalizador. Finalmente en la sección 6.4 se utiliza al modelo de reacción para simular los cambios en el RON y el barril de Octano de la mezcla modelo de gasolina durante el proceso de hidroconversión comparándola con datos calculados experimentalmente para mediante el modelo determinar la relación ácido/metal óptima para brindar la máxima ganancia en barril de octano de la mezcla hidroconvertida.

6.2 Ajuste de parámetros cinéticos aparentes.

El modelo de reacción para el proceso de hidroconversión propuesto en la Figura 5.2.2, consta de 13 reacciones globales, 15 compuestos globales o “Lumps”, cuenta con 8 variables de respuesta, ya que las olefinas se mantienen en concentraciones cercanas a cero, y requiere de 30 parámetros correspondientes a los términos de adsorción de hidrocarburos

sobre la superficie del catalizador, 11 constantes de equilibrio y 26 parámetros cinéticos conformados por factores de frecuencia y energías de activación. De los cuales solo los 13 parámetros que corresponden a las energías de activación aparente son estimadas mediante el ajuste contra datos experimentales, mientras que los 13 restantes, correspondientes a los factores de frecuencia, se estiman de manera teórica como se detalla en el capítulo anterior.

El modelo se ajustó de manera independiente sobre catalizadores de Pt(0.05%)/Al₂O₃ + HZSM5 y de Mo(6%)Al₂O₃ + HZSM5. Los parámetros calculados teóricamente fueron los mismos para ambos sistemas por lo que la diferencia entre la actividad y selectividad de ambos sistemas catalíticos se concentra en la energía de activación aparente por lo que se obtienen valores de ajuste para cada metal.

Los catalizadores de platino (Pt/Al₂O₃ + HZSM5) no generan compuestos parafínicos de 5 y 6 carbonos en cantidades considerables, por lo que las reacciones globales correspondientes a la dimerización-Desintegración y a la hidrogenación de olefinas C5 no tienen lugar en este sistema [1, 2]. Sin embargo, el ajuste se realizó con el esquema global completo al igual que para los catalizadores de Molibdeno sulfurado (Mo(6%)Al₂O₃ + HZSM5).

La Figura 6.2.1 muestra las gráficas de Paridad del modelo y datos experimentales de las reacciones de hidroconversión sobre un catalizador Pt(0.05%)/Al₂O₃ + HZSM5 a conversiones globales menores al 50% a las condiciones establecidas en el capítulo 4. Estas gráficas muestran la aproximación del ajuste realizado.

Los gráficos correspondientes a los compuestos globales de aromáticos alquilados y parafinas de 5 y 6 carbonos, muestran que los valores experimentales para los rendimientos estos compuestos son cercanos a cero sobre catalizadores de platino. Por lo tanto la fracción molar en el efluente es baja para los productos de alquilación del tolueno y al no llevarse a cabo la ruta de dimerización-desintegración no se detectan pentanos o hexanos.

En el caso del tolueno el modelo predice conversiones menores a las calculadas experimentalmente, esto se debe a que el modelo no cuenta con una respuesta que permita discernir entre el tolueno alquilado y el generado mediante reacciones de aromatización sobre los sitios catalíticos de platino. Por lo que la precisión del modelo para la estimación de la composición del tolueno disminuye con la conversión global como se observa en la Figura 6.2.1 correspondiente al tolueno.

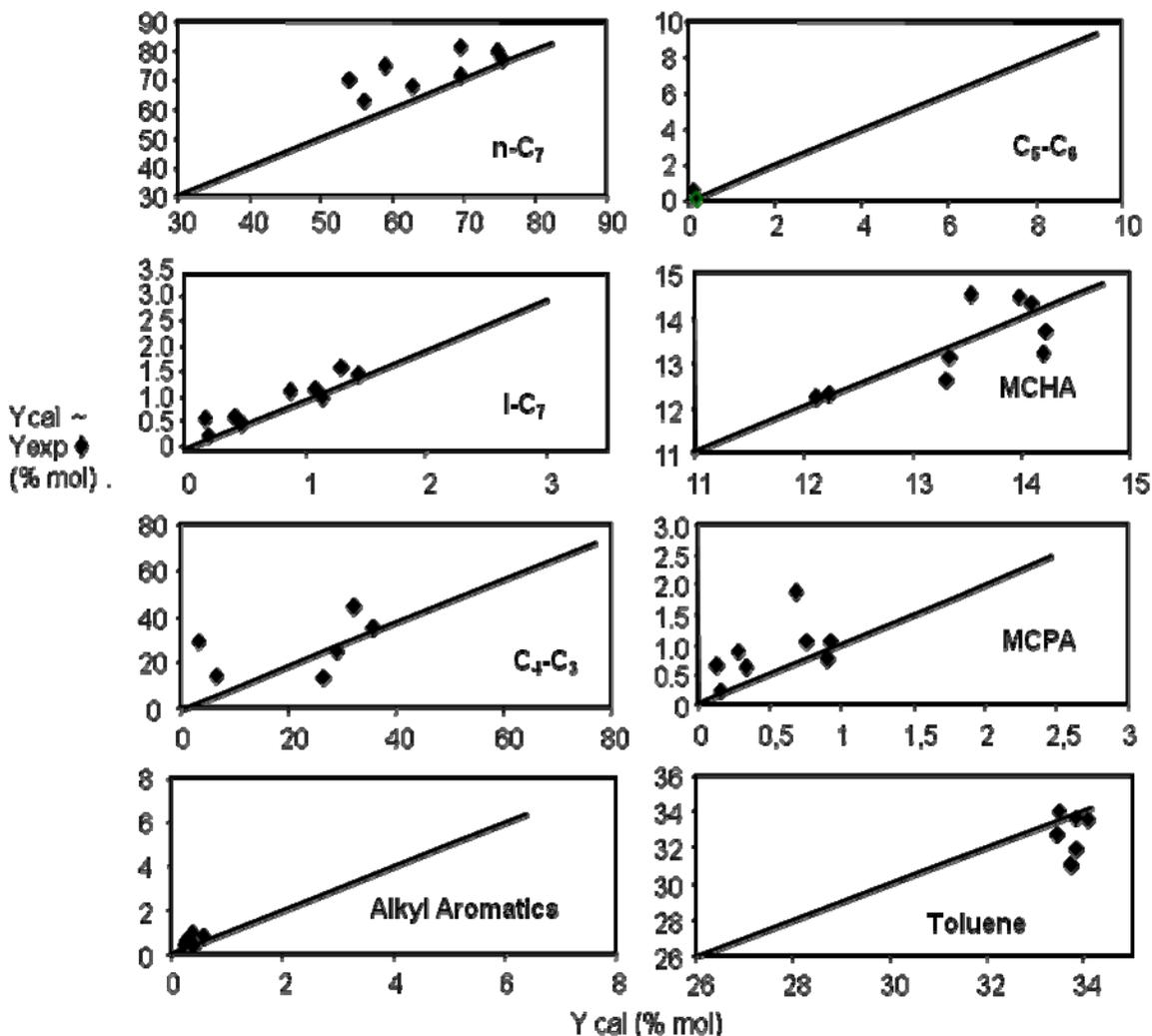


Figura 6.2.1. Gráficas de paridad del modelo de hidroconversión vs datos experimentales sobre Pt(0.05%)/Al₂O₃ + HZSM5 a 315°C y 28 Kg/cm², (-) Valor calculado por el modelo, (♦) Valor Experimental.

Los compuestos globales considerados en el esquema de reacción propuesto, presentan un ajuste aceptable (Figura 6.2.1). Por su parte, los compuestos olefínicos se encuentran en un estado pseudoestacionario con concentraciones cercanas a cero a cualquier porcentaje de conversión. El modelo reproduce este comportamiento generando gráficas de paridad nulas, similares a la correspondiente para los pentanos. El ajuste general del modelo es bastante aproximado.

Por su parte el ajuste de parámetros para el proceso de hidroconversión sobre catalizadores de Mo(6%)/Al₂O₃ + HZSM5 se desarrollo de manera independiente y se muestra en la Figura 6.2.2. Obteniendo mejores resultados debido a que las todas las rutas de reacción consideradas en el modelo de hidroconversión tienen lugar sobre estos catalizadores.

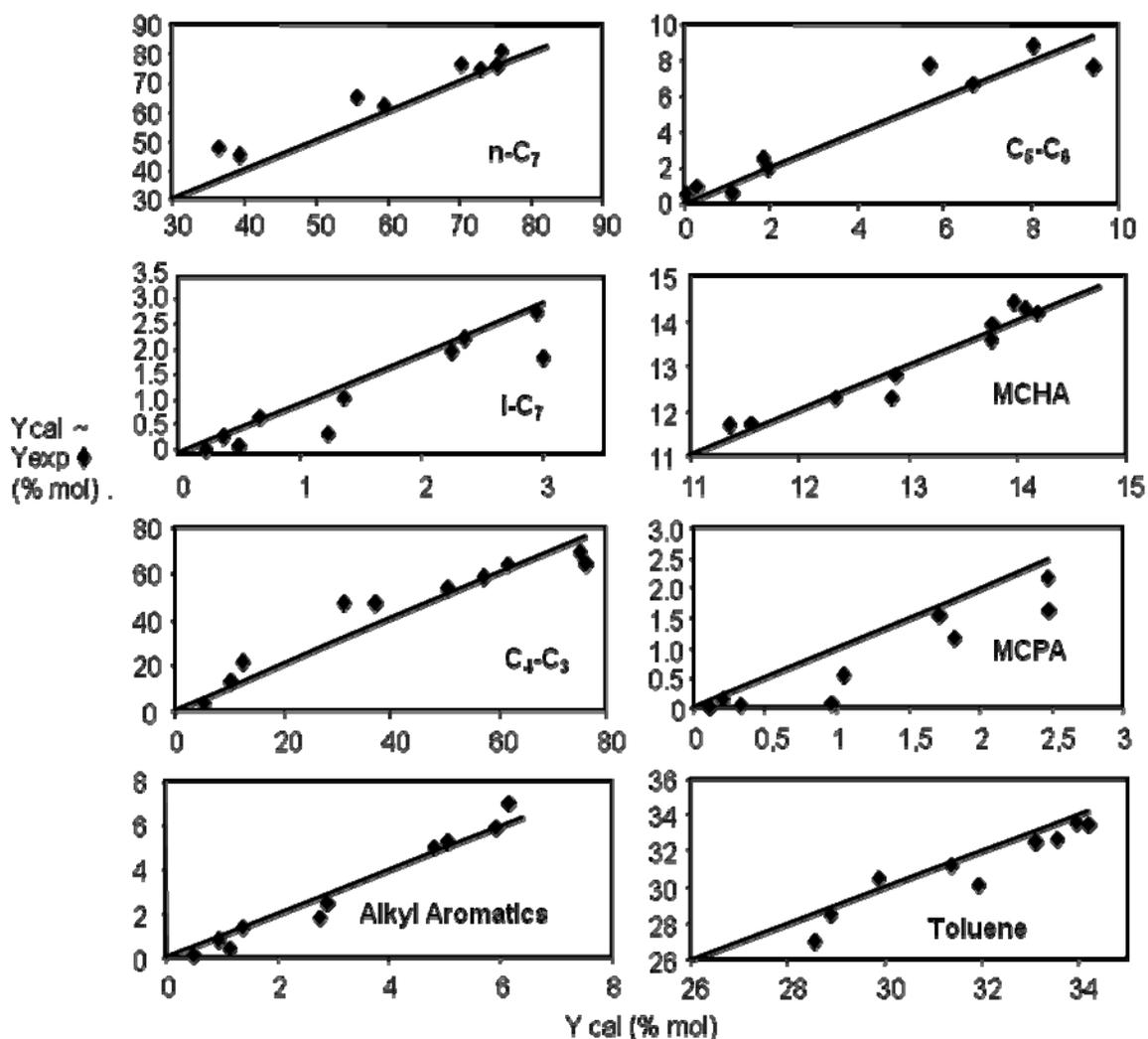


Figura 6.2.2. Gráficos de paridad del modelo de hidroconversión vs datos experimentales sobre Mo(6%)/Al₂O₃ + HZSM5 a 315°C y 28 Kg/cm², (-) Valor calculado por el modelo, (◆) Valor Experimental.

En el catalizador de $\text{Mo}(6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$ se obtiene un excelente ajuste del modelo contra datos experimentales. El componente global para pentanos y hexanos presenta rendimientos considerables y un adecuado ajuste al igual que los demás compuestos parafínicos como se aprecia en la Figura 6.2.2. En este catalizador las reacciones de aromatización son de menor importancia comparadas con los catalizadores de Platino [3, 4, 5]. Por lo que el modelo logra un mejor ajuste tanto para el tolueno como para los productos de alquilación del mismo.

Al igual que en el ajuste anterior con catalizadores de platino, los compuestos olefínicos generados sobre catalizadores de molibdeno sulfurado, presentan fracciones molares cercanas a cero sin mostrar tendencia alguna con respecto a la conversión global. Este comportamiento es bien reproducido por el modelo de hidroconversión formulado.

En el caso de los nafténicos, los compuestos dimetilciclopentanos (MCPA) producto de reacciones de reducción de anillo del metilciclohexano, solo son detectables a conversiones intermedias (20% - 50%).

Con el ajuste de parámetros desarrollado para cada catalizador se determinaron valores para las energías de activación aparentes para cada reacción global considerada en el esquema de reacción de hidroconversión. Cabe señalar que el término “aparente” es necesario ya que estos valores engloban aspectos referentes a los fenómenos de difusión sobre el sistema de poros de la zeolita, de adsorción sobre los diferentes sitios catalíticos y de reacciones de protonación y demás involucradas en cada reacción global del modelo.

Los valores estimados para las energías de activación aparentes de las reacciones globales de hidroconversión se presentan en la Tabla 6.2.1. En ella se muestran los valores calculados para los dos tipos de catalizadores bifuncionales estudiados y muestra los intervalos de confianza correspondientes para cada componente global.

Tabla 6.2.1 Energías de activación aparentes estimadas por ajuste contra datos experimentales de hidroconversión sobre catalizadores bifuncionales ácido/metal con los correspondientes intervalos de confianza al 95%.

Energías de Activación Aparentes (KJ/mol)		
Sitios Metálicos	Mo /Al ₂ O ₃ + HZSM5	Pt /Al ₂ O ₃ + HZSM5
Deshidrogenación n-C ₇	117.44 ± 0.1699	117.76 ± 4.5775
Deshidrogenación MCHA	173.62 ± 2.9643	175.27 ± 10.5588
Hidrogenación i-O ₇	21.31 ± 0.000659	22.515 ± 0.000835
Hidrogenación i-O ₄	10.202 ± 0.1742	26.415 ± 1.6737
Hidrogenación i-O ₅	31.879 ± 0.00001	374.57 ± 21.5687
Hidrogenación MCPE	60.324 ± 0.00001	51.666 ± 0.00001
Aromatización MCHE	0.0104 ± 0.000244	838.85 ± 8.965
Sitios Ácidos	Mo /Al ₂ O ₃ + HZSM5	Pt /Al ₂ O ₃ + HZSM5
Isomerización i-O ₇	47.461 ± 0.1278	45.083 ± 1.2586
Reducción de anillo MCHE	916.44 ± 104.95	68.444 ± 0.9061
Desintegración (Escisión β)	140.69 ± 0.0618	138.30 ± 0.0486
Dimerización-Desintegración	104.81 ± 0.00001	709.08 ± 0.00001
Apertura de anillo MCPE	107.11 ± 0.4458	856.20 ± 43.0644
Alquilación Aromática	20.21 ± 0.0306	51.396 ± 0.7956

Los valores de las constantes de rapidez de reacción aparentes calculadas a partir de las energías de activación estimadas para catalizadores bifuncionales de molibdeno y platino se muestran en la Tabla 6.2.2.

Tabla 6.2.2. Parámetros cinéticos de la velocidad de reacción aparente estimados por ajuste contra datos experimentales de hidroconversión sobre catalizadores bifuncionales ácido/metal.

Parámetros cinéticos de la velocidad de reacción aparente (Mol/Mol _{site} P _A h). (*Mol/Mol _{site} P _A ² h)		
Sitios Metálicos	Mo /Al ₂ O ₃ + HZSM5	Pt /Al ₂ O ₃ + HZSM5
Deshidrogenación n-C ₇	1.23e04 ± 4.19e02	1.32e04 ± 8.05e03
Deshidrogenación MCHA	3.64e03 ± 1.65e03	2.61e03 ± 2.61e03
Hidrogenación i-O ₇	6.85e03 ± 9.23e-01	6.05e03 ± 1.03e00
Hidrogenación i-O ₄	2.30e05 ± 8.06e03	8.34e03 ± 2.42e03
Hidrogenación i-O ₅	1.32e03 ± 2.71e-03	7.75e-28 ± 1.59e-33
Hidrogenación MCPE	2.16e04 ± 4.42e-02	1.15e05 ± 2.35e-01
Aromatización MCHE	2.56e-07 ± 2.86e-08	6.68e-39 ± 5.62e-39
Sitios Ácidos	Mo /Al ₂ O ₃ + HZSM5	Pt /Al ₂ O ₃ + HZSM5
Isomerización i-O ₇	1.29e03 ± 3.33e01	2.10e03 ± 4.76e02
Reducción de anillo MCHE	6.81e-63 ± 5.12e-63	2.60e02 ± 4.41e01
Desintegración (Escisión β)	1.38e03 ± 1.74e01	2.26e03 ± 2.23e01
Dimerización-Desintegración*	2.34e05 ± 4.78e-01	3.77e-49 ± 7.72e-55
Apertura de anillo MCPE	1.54e01 ± 1.34e00	3.77e-66 ± 1.76e-66
Alquilación Aromática*	1.59e03 ± 9.91e00	2.55e00 ± 3.84e-01

Las diferencias entre catalizadores de platino y molibdeno sulfurado son básicamente la relación entre la llamada hidroconversión “ideal” brindada por el platino y un comportamiento no ideal representado por una actividad hidrogenante menor, como la del molibdeno sulfurado, que no alcanza el estado de equilibrio con respecto a las reacciones sobre sitios ácidos [2].

Según el mecanismo bifuncional establecido [6, 7] las principales diferencias entre los datos energía de activación, estimados con catalizadores de platino y molibdeno sulfurado, deben presentarse sobre los datos correspondientes a las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación llevadas a cabo sobre sitios metálicos, mientras que los datos de reacciones de arreglo estructural sobre sitios ácido presentarían variaciones muy inferiores. Ya que, a causa del mezclado mecánico empleado en la preparación de los catalizadores, la función ácida del catalizador no es alterada. Sin embargo, los parámetros determinados se encuentran diferencias significativas en parámetros ajustados para ambos tipos de reacciones catalíticas. Esto es a consecuencia de las correlaciones existentes entre los diferentes parámetros determinados en el ajuste. Ya que existe dependencia entre los valores de algunos parámetros correspondientes a las reacciones de arreglo molecular y los respectivos parámetros para las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación.

Esto se puede corroborar en la matriz de correlación de cada sistema, donde los valores fuera de la diagonal principal son diferentes de cero indicando correlación entre los parámetros involucrados.

Al analizar los valores determinados para las energías de activación aparentes mostradas en la Tabla 6.2.1, podemos ver que los valores estimados para las reacciones de hidrogenación sobre catalizadores de $\text{Mo} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$, presentan valores similares comparados con los catalizadores de platino con excepción de las reacciones de hidrogenación de pentenos y de aromatización las cuales no se llevan a cabo sobre ambos catalizadores. Los valores ligeramente mayores de energía de activación presentados para catalizadores de platino con respecto a los de molibdeno, no son representativos de la mayor actividad hidrogenante del platino. Estos valores son derivados de una mayor entalpía de adsorción en los catalizadores de platino, puesto que los parámetros cinéticos considerados son “aparentes” e involucran los fenómenos de adsorción en los diferentes sitios catalíticos. Sin embargo, en las reacciones de arreglo molecular sobre sitios ácidos se

observan valores similares para las reacciones que tienen lugar en ambos catalizadores como son la isomerización de heptenos y la desintegración vía escisión en la posición beta. Los catalizadores de molibdeno sulfurado presentan valores ligeramente superiores lo cual concuerda con la menor capacidad hidrogenante del molibdeno sulfurado comparada con la del platino.

En las reacciones de alquilación aromática también se obtienen valores similares, sin embargo el catalizador de platino presenta un valor mayor debido a que sobre este catalizador la selectividad hacia productos de isomerización es menor ya que los fragmentos olefínicos son más fácilmente hidrogenados ($E_{Hyd\ C4} < E_{Alq}$) a diferencia de los catalizadores de Molibdeno sulfurado donde la energía de activación aparente para la alquilación es menor que la correspondiente a la hidrogenación de los fragmentos olefínicos.

Reacciones propias de catalizadores con balance ácido/metal alto como las de dimerización-desintegración de olefinas y apertura de anillo para los compuestos nafténicos, se ven disminuidas en catalizadores de platino debido a que los compuestos son hidrogenados antes de llevar a cabo este tipo de reacciones por lo que las energías de activación aparentes presenta valores 7 veces mayores con respecto a los catalizadores de molibdeno sulfurado.

Los valores estimados para las energías de activación aparentes se compararon con valores reportados en la literatura encontrando que estos son similares [8-16]. Martens et al. [8] presenta valores similares de energías de activación para reacciones de isomerización y desintegración sobre catalizadores Pt/US-Y. Sobre catalizadores similares Svoboda et al. [9] presenta energías de activación para etapas elementales de las reacciones de isomerización y desintegración. Los cuales al ser agrupados concuerdan con los valores estimados para este tipo de catalizadores. Datos similares a los reportados en este trabajo, se reportan por Broadbelt [10]. Thybaut et al presenta valores similares para reacciones de isomerización y desintegración [11, 12] e hidrogenación de tolueno [13]. Otros autores como Watson [14] presentan energías de activación intrínseca “ E_o ” utilizando la expresión de Polany (Ecuación 5.3.30) donde a los valores finales para las entalpías de activación presentan valores del mismo orden de magnitud para los mismos tipos de reacciones.

Por otra parte los valores de las constantes cinéticas aparentes estimadas por el modelo, son un orden de magnitud mayor a valores reportados en la literatura para reacciones similares [17, 18] debido a que los valores calculados para reacciones globales involucran mas términos que los parámetros de velocidad para reacciones con compuestos modelo. Podemos ver que los valores de velocidad para las reacciones de aromatización son cercanos a cero lo cual indica la poca importancia de este tipo de reacciones sobre los catalizadores evaluados. Otros parámetros que toman valores nulos son las reacciones de dimerización-desintegración e hidrogenación de pentanos sobre catalizadores de platino y de reducción de anillo del metilciclohexano sobre catalizadores de molibdeno sulfurado indicando que estas reacciones globales no se presentan en el catalizador correspondiente.

6.2.1 Estimación de un parámetro dependiente del catalizador

En el esquema global de reacción del proceso de hidroconversión desarrollado en este trabajo, no solo los valores estimados para las energías de activación de las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación son quienes provocan las diferencias entre la actividad y selectividad de los catalizadores bifuncionales. Por lo tanto se plantea establecer dentro de los valores de energía de activación una contribución característica del tipo de catalizador empleado. Este parámetro será dependiente del catalizador y corresponde a las diferencias en la capacidad hidrogenante del tipo de metal utilizado en el catalizador. Este parámetro correspondiente a la hidrogenación se aplica tanto a reacciones sobre sitios metálicos y ácidos debido a que los valores de la energía de activación aparente para ambos tipos de reacción se ven modificados.

En la literatura se plantean la división del los valores de energía de activación de acuerdo a la ley de Polany [19, 20], mostrada en la ecuación 5.3.33, en este caso se plantea que la diferencia entre las capacidades hidrogenantes del catalizador pueden ser concentradas en una sola contribución aditiva dependiente del tipo de metal utilizado en el catalizador bifuncional definida como “parámetro de hidrogenación” (E_m). como se mostro en la ecuación 5.3.31.

Relacionando los datos del modelo para ambos catalizadores bifuncionales y unificando el ajuste tomando en cuenta la cantidad de sitios catalíticos hidrogenantes en ambos catalizadores, se estiman los parámetros de hidrogenación correspondientes al platino y al molibdeno sulfurado mostrados en la Tabla 6.2.3.

En las correlaciones mostradas por el comportamiento del modelo se estimó que un sitio catalítico de platino presenta una actividad hidrogenante equivalente a aproximadamente 120 sitios de molibdeno sulfurado. Con esta relación se determinan las diferencias entre las energías de activación de las reacciones globales de hidroconversión sobre los diferentes catalizadores bifuncionales.

Las principales diferencias entre los catalizadores de molibdeno y platino se concentran en las reacciones de dimerización-desintegración y aromatización las cuales presentan valores considerablemente mayores debido a que dichas reacciones no tienen lugar sobre catalizadores de platino. Las reacciones de reducción de anillo para nafténicos se ven disminuidas sobre catalizadores de molibdeno promoviendo las de apertura de anillo. Sobre los catalizadores de platino se observa el caso contrario donde el rendimiento de dimetil-ciclopentanos es favorecido, lo que se ve reflejado en las contribuciones a la energía de activación mostradas en la Tabla 6.2.3.

la energía de activación de los sitios metálicos se pondera de acuerdo a la actividad hidrogenante de cada uno de ellos, se considera una fracción base de la energía de activación de cada reacción global, tomando el valor mínimo calculado simplemente para manejar valores positivos en las contribuciones aditivas a la energía de activación correspondientes a la capacidad hidrogenante de cada tipo de metal, en este caso molibdeno y platino. La fracción del valor de la energía de activación aparente correspondiente al tipo de reacción es la misma para ambos sistemas. De esta manera el modelo establece parámetros generales y puede ser empleado indistintamente con catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$. La adición de sistemas catalíticos similares con diferente metal puede ser incluida para ampliar la utilidad del modelo propuesto.

Tabla 6.2.3. Valores de los parámetros de hidrogenación propuestos para las energías de activación aparente de hidrogenación/deshidrogenación sobre catalizadores Mo/Al₂O₃ + HZSM5 y Pt/Al₂O₃ + HZSM5.

Contribuciones a las Energías de Activación Aparentes Intrínsecos al Tipo de Metal del Catalizador (KJ/mol)			
Sitios Metálicos	Ea	Mo /Al ₂ O ₃ + HZSM5	Pt /Al ₂ O ₃ + HZSM5
Deshidrogenación n-C ₇	117.44	0.0	0.32
Deshidrogenación MCHA	173.57	0.0	1.56
Hidrogenación i-O ₇	21.303	0.0	1.21
Hidrogenación i-O ₄	10.2002	0.0	14.5418
Hidrogenación i-O ₅	31.879	0.0	342.689
Hidrogenación MCPE	52.73	7.594	0.0
Aromatización MCHE	0.010258	0.0	838.8397
Sitios Ácidos			
Isomerización i-O ₇	46.342	1.118	0.0
Reducción de anillo MCHE	69.354	847.086	0.0
Desintegración (Escisión β)	139.045	1.645	0.0
Dimerización-Desintegración	104.81	0.0	604.27
Apertura de anillo MCPE	107.11	0.0	749.09
Alquilación Aromática	20.205	0.0	31.191

6.3 Análisis paramétrico y validación del modelo.

Con los parámetros de velocidad aparente de reacción del modelo, determinados en la sección anterior mediante el ajuste contra datos experimentales sobre catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$, se analiza la respuesta del modelo con respecto a variaciones en los principales parámetros de control del proceso de hidroconversión catalítica selectiva como son la temperatura del proceso y la formulación del catalizador bifuncional medida como la relación de las funciones ácida y metálica del mismo. Posteriormente la simulación del modelo será contrastada con datos de hidroconversión determinados experimentalmente.

6.3.1 Efecto de la temperatura de operación en el modelo de reacción.

El comportamiento de las reacciones de hidroconversión no depende solamente del catalizador, si no también son altamente dependientes de las condiciones de proceso y principalmente de la temperatura. Las reacciones de hidroconversión como la hidrogenación sobre sitios metálicos, son reversibles y exotérmicas al igual que las reacciones de isomerización y alquilación sobre sitios ácidos [21]. Sin embargo las reacciones de desintegración son irreversibles y ligeramente exotérmicas por lo que la selectividad se inclina hacia este tipo de productos a temperaturas elevadas de acuerdo con la ley de Arrhenius.

En las Figuras 6.3.1 y 6.3.2, se muestra una comparación de los datos calculados por el modelo y datos experimentales de hidroconversión ante cambios de temperatura de operación para catalizadores de $\text{Mo}(6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$ y $\text{Pt}(0.05\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$ respectivamente. Se puede apreciar que la respuesta cualitativa del modelo ante variaciones de temperatura coincide con datos experimentales de hidroconversión. Cuantitativamente se presentan desviaciones considerables en la precisión de los valores calculados por el modelamiento con respecto a los datos experimentales. Esto es atribuible a las características del modelamiento mediante reacciones globales, ya que esta técnica no

reproduce las variaciones particulares de cada reacción presente en el proceso. Así mismo solo se consideran los grupos de reacciones de rendimiento considerable, que repercuten en el número de octano de las corrientes de hidrocarburos como se menciona en el capítulo I. Por lo tanto no se consideran las variaciones a la distribución de productos por reacciones de menor importancia pero que se ven beneficiadas al incrementar la temperatura con respecto a la recomendada para el proceso de hidroconversión, como son las reacciones de hidrogenólisis y de ciclización que incrementan los productos parafínicos de 4, 5 y 6 átomos de carbono y compuestos cíclicos respectivamente.

La presencia de reacciones secundarias a temperaturas altas modifica también la precisión del modelo en la conversión de los reactivos ya que ante velocidades iniciales de reacción altas provocadas por la pérdida de reactivos debido a reacciones secundarias, el modelo predice conversiones mayores con relación a las calculadas experimentalmente a tiempos de residencia altos. Estas desviaciones del modelo se presentan principalmente en compuestos cuyo rendimiento es pequeño por lo que el porcentaje de error generado por el modelo con respecto a la conversión global es menor al 5% y en todos los casos al error experimental estimado.

Los productos cuyo rendimiento se modifica por la temperatura son principalmente los productos de desintegración que son bien representados por el modelo propuesto para ambos catalizadores. Por su parte las reacciones de alquilación aromática e isomerización muestran cambios menores ante las variaciones de temperatura los cuales se ven exagerados por el modelo debido a que las consideraciones teóricas del modelo no consideran algunas de las reacciones involucradas en la formación de estos productos.

Los compuestos de 5 y 6 átomos de carbono producto de reacciones de dimerización desintegración solo se presentan de manera considerable sobre catalizadores de platino por lo que el modelo predice un rendimiento nulo a pesar de que experimentalmente se detectan trazas de estos compuestos menores al 0.04% mol de los productos globales como se observa en la Tabla 6.2.2. Sin embargo sobre catalizadores de molibdeno sulfurado estos productos son de importancia y se comportan como productos de desintegración siendo bien representados por el modelo.

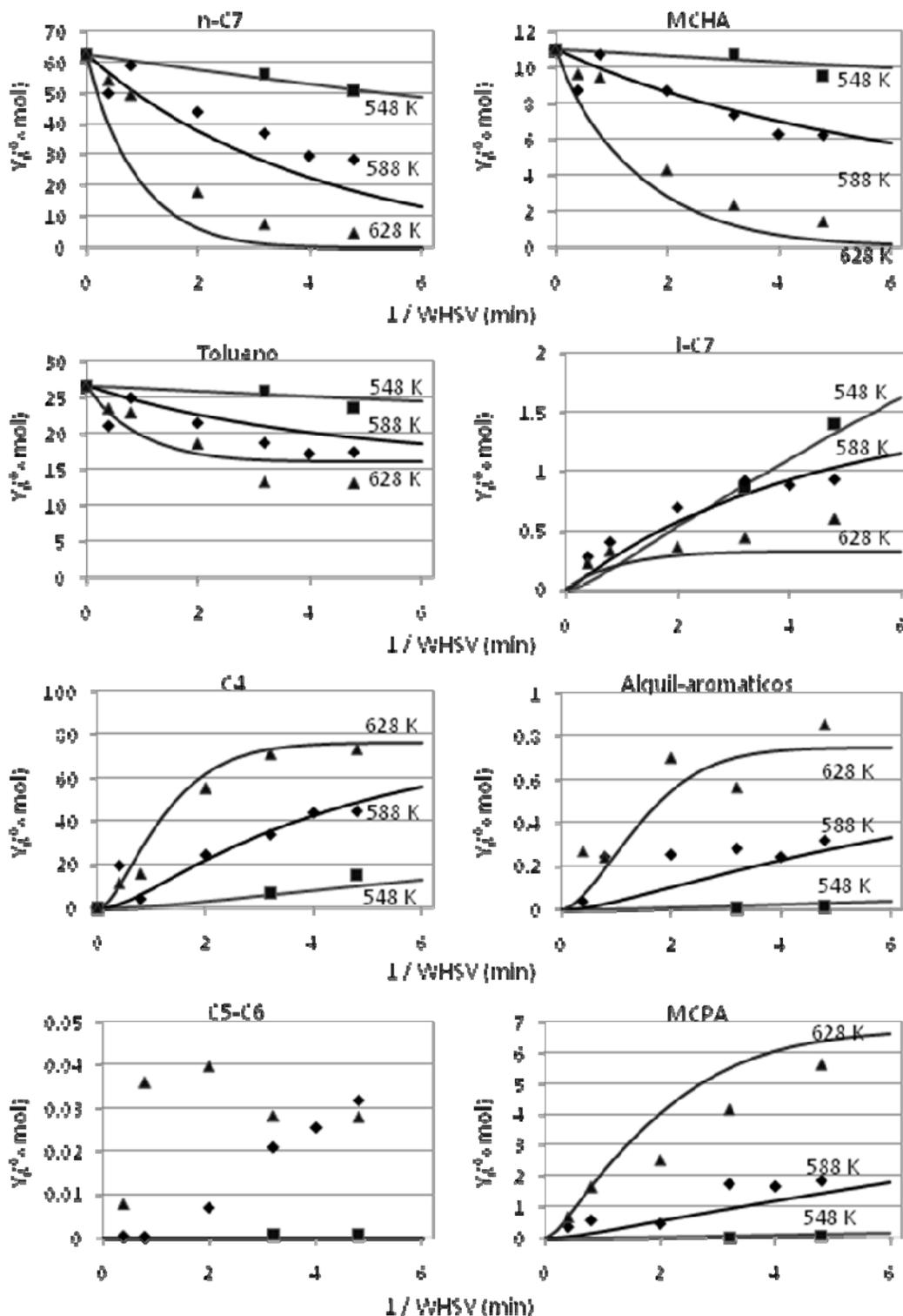


Figura 6.3.1. Efecto de la temperatura sobre la selectividad del modelo de hidroconversión catalítica selectiva empleando catalizadores de Pt(0.05%)/Al₂O₃ + HZSM5. (-) % mol calculado, (■) Valor Exp. 275°C, (◆) Valor Exp. 315°C, (▲) Valor Exp. 355°C.

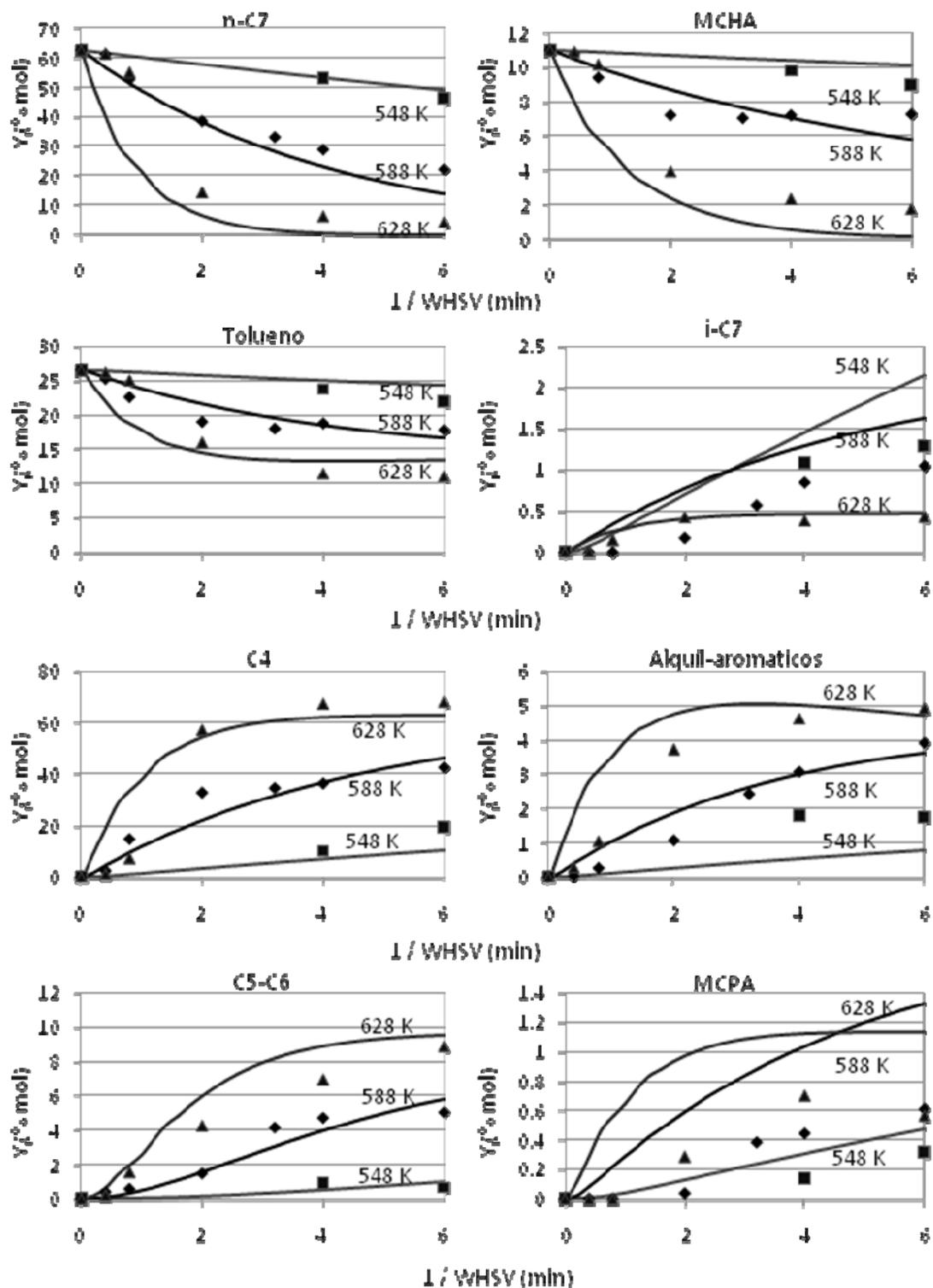


Figura 6.3.2. Efecto de la temperatura sobre la selectividad del modelo de hidroconversión catalítica selectiva empleando catalizadores de Mo(6%)/Al₂O₃+HZSM5. (-) % mol calculado, (■) Valor Exp. 275°C, (◆) Valor Exp. 315°C, (▲) Valor Exp. 355°C.

Los productos de isomerización del n-heptano y el metil-ciclohexano se ven modificados de manera más discreta ante cambios de temperatura. Al igual que la actividad general su rendimiento se incrementa con la temperatura, sin embargo a tiempos de residencia mayores los rendimientos a alta temperatura disminuyen debido a que la selectividad del proceso se inclina hacia las reacciones de desintegración de estos compuestos. Con excepción de los dimetil-ciclopentanos sobre catalizadores de platino los cuales presentan resistencia a reacciones de desintegración.

Un incremento en la precisión del modelo actual requeriría la implementación de rutas de reacción más detalladas duplicando el número de lumps considerados y los requerimientos de experimentación sin aportar una mejora evidente en el comportamiento del modelo.

Utilizando el criterio establecido anteriormente, se puede concluir que el modelo predice de manera aceptable el comportamiento global del proceso de hidroconversión, ante variaciones de temperatura, tanto cualitativa como cuantitativamente y es por lo tanto una herramienta eficiente para analizar las variaciones en la distribución de productos con respecto a la temperatura de reacción.

El análisis térmico se realizó en un intervalo de temperaturas amplio, que abarca desde 235°C (508K) a 395°C (648K), el cual es mucho más amplio que el propuesto para el proceso de hidroconversión catalítica selectiva sobre catalizadores de relación ácido/metal intermedia.

La actividad del catalizador y la conversión global se incrementa con la temperatura debido a las características termodinámicas de las reacciones involucradas. El tolueno en particular comienza a presentar incrementos notables en su conversión a partir de 315°C.

Al modificar la temperatura de operación en el modelo de hidroconversión desarrollado la selectividad del proceso se inclina principalmente hacia productos de desintegración (C4) ya que su rendimiento se incrementa en un 60% al aumentar la temperatura de proceso en un 10%, como se aprecia en la Figura 6.3.3, para catalizadores de Pt/Al₂O₃ + HZSM5 y en la Figura 6.3.4, para catalizadores de Mo /Al₂O₃ + HZSM5. Este incremento disminuye hasta desaparecer a temperaturas superiores a los 355°C (628K). Por otro lado, los rendimientos de los productos de las reacciones de isomerización (iC7) son los principales afectados. A temperaturas menores a 295°C (568 K), los

productos de isomerización incrementan su rendimiento con la temperatura. A temperaturas mayores, estos rendimientos disminuyen en un 35% ante incrementos de temperatura del 10%. Este comportamiento es debido a que a temperaturas altas la selectividad hacia las reacciones de desintegración aumenta significativamente, por lo que los productos de isomerización son desintegrados fácilmente disminuyendo su rendimiento final.

Los productos de reacciones de reducción de anillo (MCPA) no presentan este comportamiento ya que su rendimiento se incrementa con la temperatura, sin embargo a temperaturas mayores a 628K este rendimiento disminuye como se menciona anteriormente. Estas observaciones coinciden con las reportadas por Degnan [1].

Los productos de alquilación aromática (Aq) incrementan su rendimiento con la temperatura en aproximadamente un 50%, debido al aumento de fragmentos olefínicos producto de reacciones de desintegración que son beneficiadas a altas temperaturas. Sin embargo este incremento solo se mantiene a tiempos de residencia pequeños debido a que a tiempos de residencia mayores la selectividad del proceso se orienta hacia las reacciones de desintegración que disminuyen la concentración de estos compuestos. A temperaturas mayores a 355°C este incremento se estanca a tiempos de residencia mayores a 2 min (1/WHSV). Este comportamiento es similar tanto en catalizadores de platino como de molibdeno sulfurado. No obstante de que el rendimiento de estos compuestos sobre platino es pequeño.

Los productos de las reacciones de dimerización desintegración sobre catalizadores de molibdeno presentan un comportamiento similar a los productos de desintegración C4 incrementando su rendimiento al elevar la temperatura.

Los Figuras 6.3.3 y 6.3.4 muestran el comportamiento del proceso de hidroconversión catalítica selectiva calculado por el modelo propuesto. Estos datos de reacción propuestos por el modelo representan una manera rápida eficiente y económica de analizar el proceso de hidroconversión con el fin de controlar y optimizar dicho proceso a tiempos de residencia cortos con respecto a la temperatura. Al analizar las curvas correspondientes podemos concluir que el proceso debe hacerse a tiempos de residencia pequeños ya que rápidamente alcanzan los valores máximos de rendimiento y a temperaturas inferiores a los 335°C (600K) para evitar desintegración excesiva y pérdidas en el rendimiento liquido. Lo cual concuerda con la temperatura recomendada para el proceso de 315°C (588K) [22]

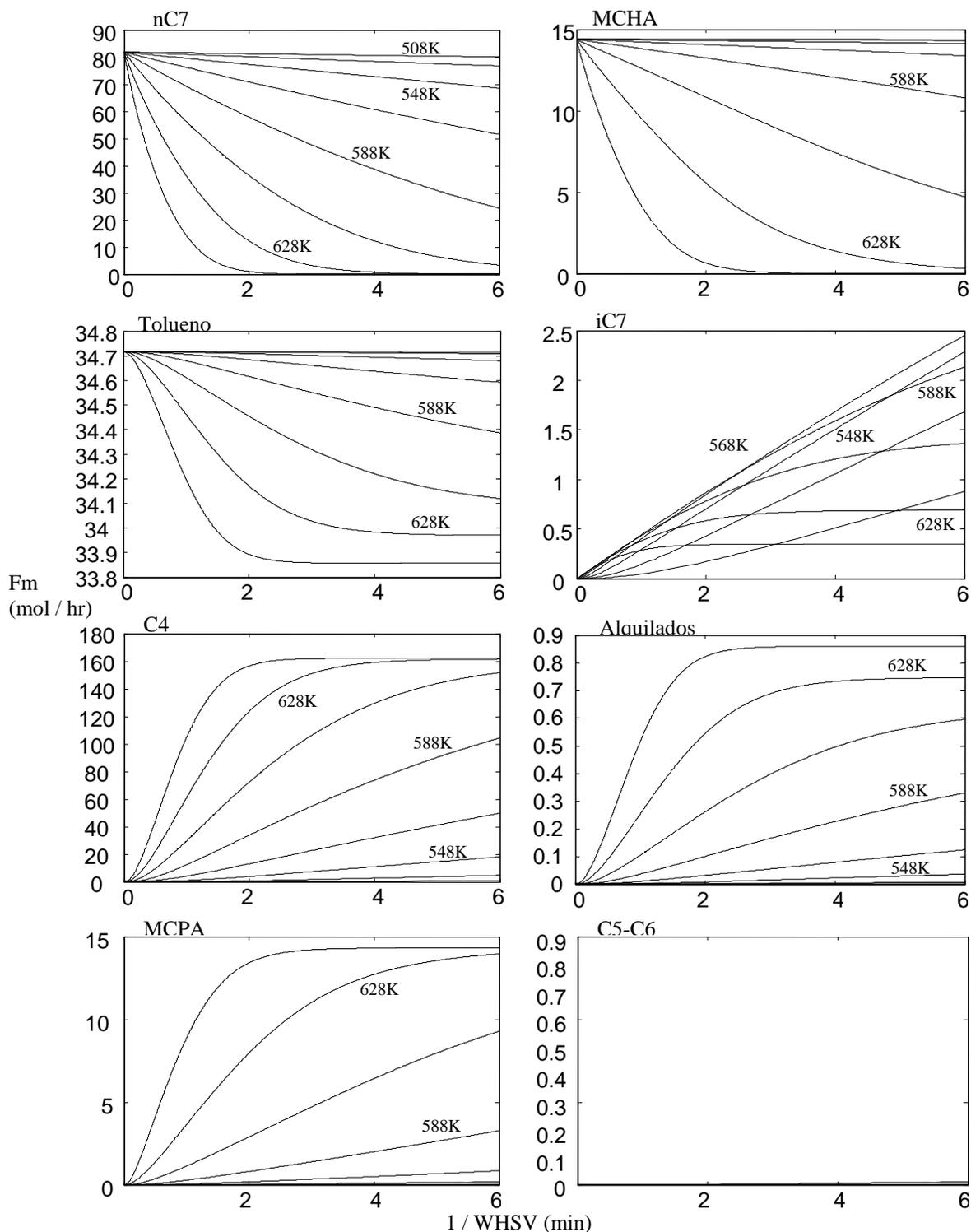


Figura 6.3.3. Comportamiento de flujos molares del modelo de hidroconversión catalítica selectiva empleando catalizadores de Pt(0.05%)/Al₂O₃ + HZSM5 ante variaciones en la temperatura de operación.

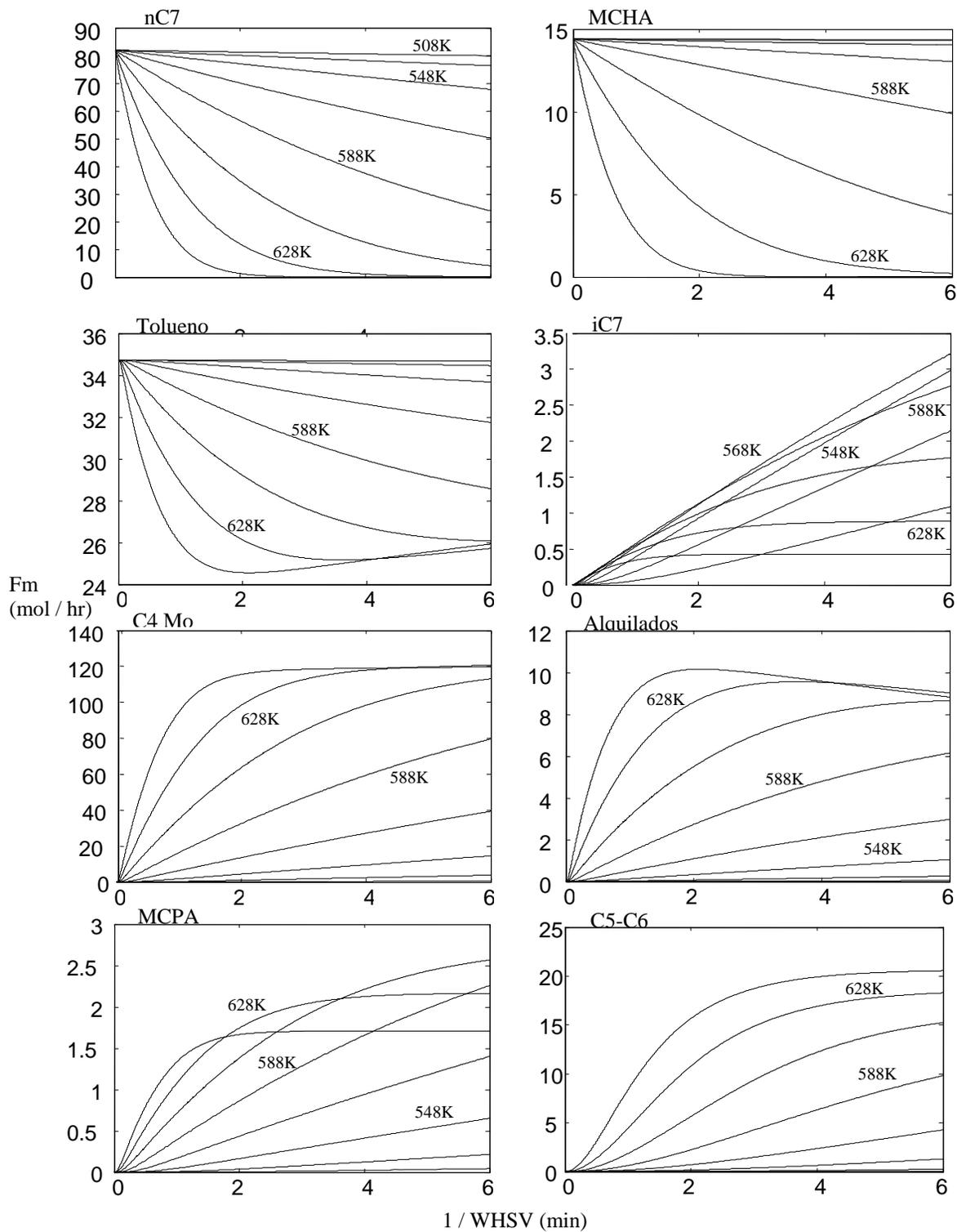


Figura 6.3.4. Comportamiento de flujos molares del modelo de hidroconversión catalítica selectiva empleando catalizadores de Mo(6%)/Al₂O₃ + HZSM5 ante variaciones en la temperatura de operación.

Es necesario mencionar que a tiempos de residencia más grandes, se incrementa el número de reacciones presentes las cuales no son consideradas en este modelo por lo que el comportamiento del proceso presentara desviaciones mayores con respecto a las calculadas por el modelo.

6.3.2 Efecto de la relación ácido/metal en el modelamiento de la distribución de productos de la hidroconversión selectiva.

Uno de los principales objetivos de este trabajo es justamente el análisis del proceso de hidroconversión catalítica selectiva ante cambios en la relación ácido/metal en los catalizadores bifuncionales empleados. El análisis de la selectividad con respecto a la relación ácido/metal es de gran importancia por lo que en la literatura se encuentran estudios de este tipo para diferentes procesos como hidrodesintegración e hidroisomerización [1, 2, 23-28]. Los resultados del análisis experimental se mostraron en el capítulo 4 de esta tesis. A continuación se analizará la respuesta del modelo de hidroconversión ante variaciones de este parámetro fundamental. El valor de la relación ácido/metal se modifica mediante el cambio del número de sitios catalíticos hidrogenantes determinados experimentalmente como se explica en el capítulo 2. Así mismo el tipo de metal utilizado se modifica mediante el parámetro de hidrogenación estimado en la sección 6.2.1.

Al comparar la respuesta del modelo con datos experimentales obtenidos sobre catalizadores con diferente relación ácido/metal a una temperatura intermedia de 315°C, se corroboró que el comportamiento del modelo responde favorablemente reproduciendo cualitativamente los cambios en la selectividad observados experimentalmente como se muestra en la Figura 6.3.5 para catalizadores de Pt/Al₂O₃ + HZSM5 y en la Figura 6.3.6 para catalizadores de Mo/Al₂O₃ + HZSM5, incluso en el caso de componentes para los cuales, el ajuste logrado presenta menos precisión debido a la magnitud de sus flujos molares. Tal es el caso del tolueno y de los productos de alquilación sobre catalizadores de platino.

Las conversiones calculadas por el modelo para el n-heptano son ligeramente superiores a las experimentales a tiempos de residencia cortos para valores bajos de la

relación ácido / metal. Esta discrepancia del modelo se atribuye a que el modelo ajusta los cambios en el rendimiento de los productos principales del mecanismo bifuncional “ideal” generado por el platino como son los productos de desintegración e isomerización los cuales se incrementan notablemente a estos valores de la relación ácido/metal. Sin embargo parte de estos productos se generan instantáneamente por mecanismos alternos como el de deshidrogenación sobre sitios ácidos como se comentó en el capítulo I, Por esta razón el modelo tiende a sobrevaluar a las velocidades de reacción iniciales para las reacciones de desintegración vía el mecanismo de escisión beta considerado.

Por el contrario, en el caso del tolueno y productos de alquilación aromática, el modelo predice valores menores de conversión y rendimiento respectivamente. Estos rendimientos bajos son debidos a que el modelo actualmente no considera el mecanismo alternativo sobre catalizadores monofuncionales por lo que requiere actividad hidrogenante para iniciar las reacciones consecutivas y no considera los fragmentos olefínicos generados por esta vía. Como resultado los datos calculados por el modelo para los productos de alquilación presentan valores inferiores a los experimentales en aproximadamente 0.02% con respecto a la conversión global, ya que el rendimiento de estos compuestos sobre sistemas de platino corresponde aproximadamente al 5% de la conversión global.

Tal como se comentó en el análisis térmico del comportamiento del modelo, los productos de dimerización-desintegración conformados por hidrocarburos de 5 y 6 átomos de carbono, no son generados sobre catalizadores de platino a la temperatura de operación y solo son detectados como trazas ($< 0.05\%$), sin embargo a cargas de platino altas (9%) el rendimiento de estos productos se incrementa ligeramente hasta un 0.09%. este incremento en el rendimiento es generado debido a que los sitios hidrogenantes de platino son muy pocos y al saturarse permiten a las olefinas continuar reaccionando sobre el soporte ácido de la zeolita HZSM-5 alejándose del comportamiento ideal y generando pequeñas cantidades de estos compuestos a partir de tiempos de residencia intermedios, sin embargo esta ruta de reacción no se ve beneficiada a tiempos de residencia mayores, por lo que el modelo calcula valores de rendimientos cercanos a cero. El error generado por el modelo ante estas variaciones es equivalente al error experimental estimado para los datos de hidroconversión. Por lo que es posible considerar que la respuesta del modelo es aceptable y confiable.

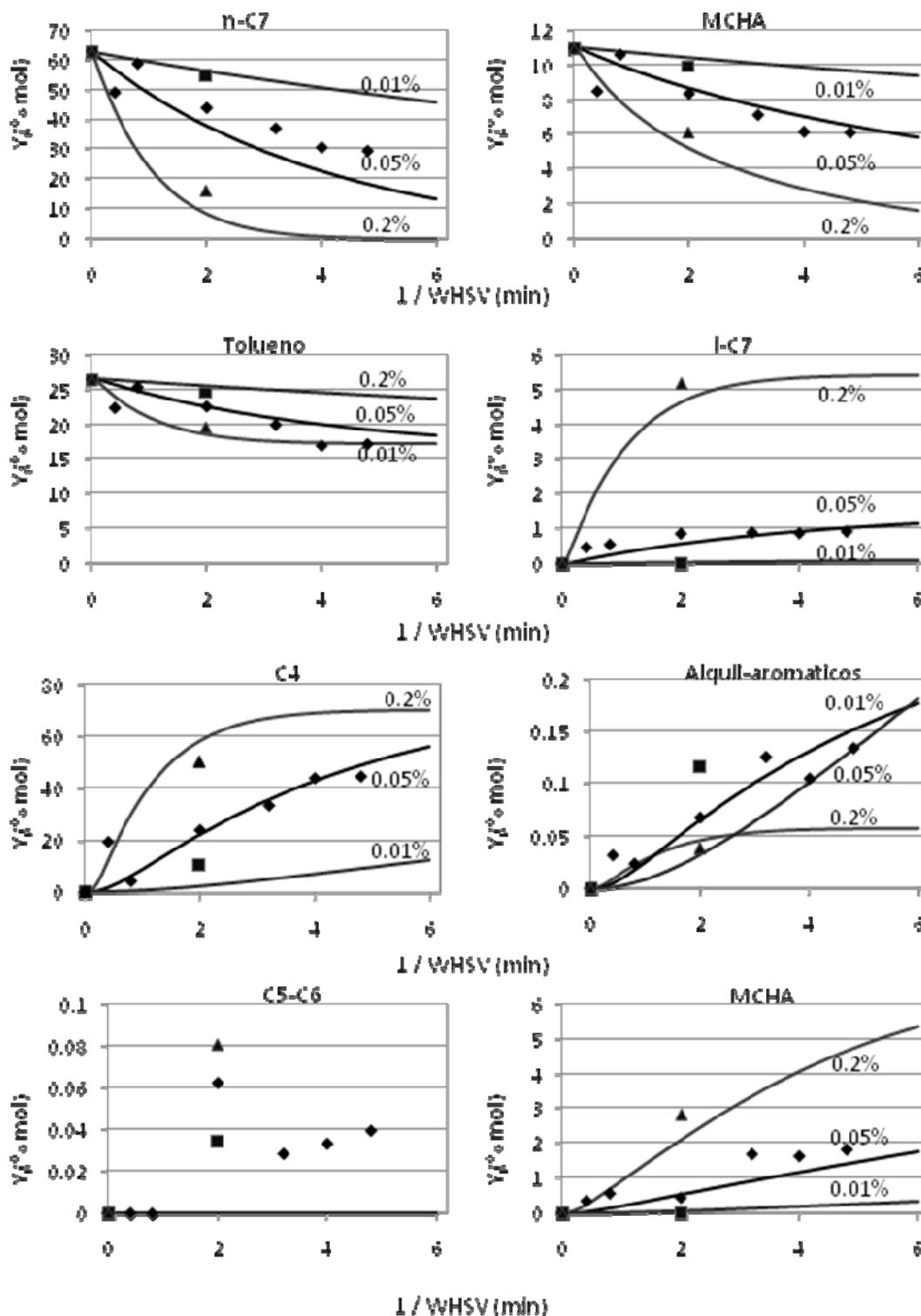


Figura 6.3.5. Variaciones en la distribución de productos de hidroconversión a diferentes relaciones ácido/metál de catalizadores de Pt(x)/Al₂O₃ + HZSM5 a 315°C. (-) Flujos molares calculados, (■) x = 0.01%, (◆) x = 0.05, (▲) x = 0.2%.

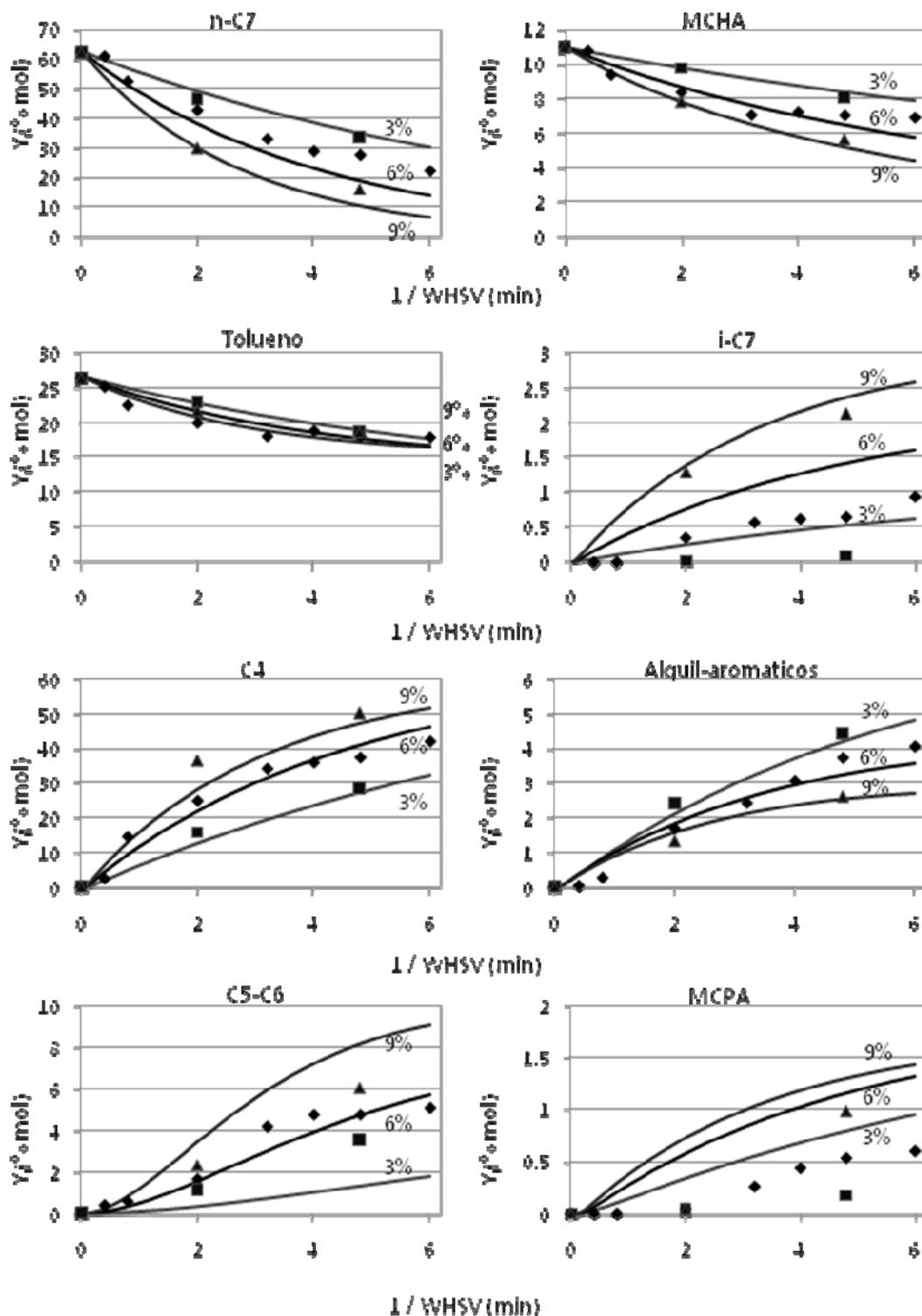


Figura 6.3.6. Variaciones en la distribución de productos de hidroconversión a diferentes relaciones ácido/metal de catalizadores de Mo(x)/Al₂O₃+HZSM5 a 315°C. (-) Flujos molares calculados, (■) x = 3%, (◆) x = 6%, (▲) x = 9%.

En el caso de catalizadores de molibdeno (Figura 6.3.6), el modelo reproduce de forma precisa los valores experimentales de los diferentes productos de las reacciones de hidroconversión. En el caso de productos de isomerización, principalmente los del metilciclohexano por reacciones de reducción de anillo (MCPA), las predicciones del modelos están sobrevaluadas en aproximadamente 75% con respecto al valor experimental sin embargo el error con respecto a la conversión global es pequeño ya que estos compuestos conforman aproximadamente el 1% de la conversión global. La sobrestimación calculada por el modelo se debe a que sobre los catalizadores de molibdeno la conversión del metilciclohexano es escasa y promueve principalmente a reacciones de apertura de anillo debido a las características intrínsecas de los sitios activos de molibdeno sulfurado [22]. Debido a esto las reacciones de desintegración son ligeramente más rápidas de los valores calculados con el modelo global de reacción, sin embargo un incremento en los valores de rapidez de reacción inicial provocaría un aumento del 100% en el rendimiento de los productos de desintegración. El error generado por este efecto en la respuesta del modelo global (1%) es menor que el error experimental estimado. Por lo tanto se asegura que el modelo reproduce satisfactoriamente al proceso de hidroconversión sobre catalizadores de molibdeno

Con el análisis anterior se buscó asegurar la correcta representación del proceso de hidroconversión mediante el modelo matemático propuesto obteniendo resultados satisfactorios. Posteriormente se empleó el modelo para evaluar el comportamiento del proceso en un intervalo de valores para la relación ácido/metal que abarca a los catalizadores de platino y de molibdeno sulfurado, las simulaciones realizadas con el modelo propuesto para diferentes valores de la relación ácido/metal del catalizador se muestran en las Figuras 6.3.7 y 6.3.8 para $Pt(x)/Al_2O_3+HZSM5$ y $Mo(x)/Al_2O_3+HZSM5$ respectivamente. La información presentada en estas figuras muestra la variación de la actividad y la selectividad del proceso de HCS con respecto al contenido de metal.

La Tabla 6.3.1 muestra los valores de la relación entre los sitios ácidos de la zeolita y los sitios hidrogenantes del metal empleado en diferentes catalizadores bifuncionales con platino y molibdeno sulfurado como componente hidrogenante.

Tabla 6.3.1 Valores de σ (balance ácido / metal) para catalizadores bifuncionales de Pt(x)/Al₂O₃+HZSM5 y Mo(x)/Al₂O₃+HZSM5

Mo(x)/Al ₂ O ₃ +HZSM5		Pt(x)/Al ₂ O ₃ +HZSM5	
Contenido de metal x (%)	σ	Contenido de metal x (%)	σ
0	∞	0	∞
1	36.76	0.01	30.68
3	12.25	0.05	6.14
6	6.13	0.1	3.07
9	4.08	0.2	1.53
12	3.04	0.5	0.61

Cabe destacar que a pesar de que algunos catalizadores de platino y molibdeno presentan valores de σ similares, hay diferencias en la selectividad del proceso de hidroconversión debido a las variaciones en las energías de activación generadas por la contribución a la misma característica a cada tipo de metal. Los catalizadores de platino presentan valores bajos del balance ácido metal (σ) del catalizador por lo que se considera valores de σ desde 0.5. Por su parte, para catalizadores de molibdeno se inicia en valores de 3. En ambos sistemas el extremo es ∞ , correspondiente a un catalizador monofuncional. El modelo, al no considerar el mecanismo monofuncional de deshidrogenación sobre sitios ácidos mediante la formación de iones carbonio, considera este extremo con actividad prácticamente nula. Esta respuesta puede ajustarse añadiendo al modelo una línea de reacción extra, la cual no está incluida ya que el presente trabajo está enfocado principalmente al estudio de catalizadores bifuncionales.

Como se muestra en los Figuras 6.3.7 y 6.3.8 la actividad general de los catalizadores bifuncionales se incrementa conforme aumenta la cantidad de metal soportado en el catalizador, es decir que la conversión global aumenta al disminuir los valores de σ .

Los productos de alquilación presenta un comportamiento peculiar al ampliar el intervalo de evaluación de σ , se puede observar que después de la actividad nula para el catalizador monofuncional, el rendimiento de compuestos aromáticos alquilados sobre

catalizadores de platino aumenta rápidamente conforme disminuye la relación ácido/metal hasta un valor de $\sigma = 15$ generando los valores máximos de rendimiento de aromáticos alquilados sobre estos catalizadores. A partir de este punto, el rendimiento de estos compuestos disminuye conforme se reduce el valor de σ . Sobre catalizadores de molibdeno sulfurado el rendimiento de compuestos aromáticos alquilados se incrementa sustancialmente. Sin embargo el comportamiento mostrado es similar ya que a valores altos de σ , el rendimiento de estos compuestos se eleva enormemente hasta alcanzar su máximo rendimiento en un valor de $\sigma = 12$, a partir del cual el rendimiento de este grupo se ve disminuido conforme baja el valor de la relación ácido metal inclinando la selectividad hacia reacciones de desintegración tal como se observó experimentalmente en el capítulo 4 de esta tesis.

Los datos de conversión del tolueno muestran una relación inversa al rendimiento de los productos de alquilación aromática, Por lo que se considera que no existe actividad considerable para las reacciones de aromatización y desaromatización del tolueno, tanto en catalizadores de platino como de molibdeno, a las condiciones de reacción consideradas para el desarrollo del proceso de hidroconversión

Los productos de isomerización como son los compuestos parafínicos monoramificados del n-heptano y los dimetilciclopentanos obtenidos a partir de reducción de anillo del metil-ciclohexano, se ven notablemente incrementados conforme disminuye el valor de la relación ácido / metal del catalizador empleado, tal como se observo en los experimentos de hidroconversión presentados en el capítulo 4, en donde el rendimiento de los compuestos de isomerización es inversamente proporcional a la relación ácido/metal. El modelo muestra que este incremento en el rendimiento de los productos de isomerización disminuye gradualmente a valores bajos de σ , principalmente para los compuestos nafténicos, este fenómeno es atribuido a la saturación de los sitios metálicos en la superficie del catalizador. Por lo tanto a cargas de metal cercanas a la monocapa la variación en el rendimiento de estos compuestos es menor. El comportamiento de estos compuestos es similar en catalizadores de $\text{Pt}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM5}$ y $\text{Mo}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM5}$ variando únicamente la magnitud de los rendimientos que son considerablemente mayores en catalizadores de platino. Este comportamiento del modelo propuesto, reproduce el comportamiento reportado en la literatura para reacciones similares [1, 23, 25].

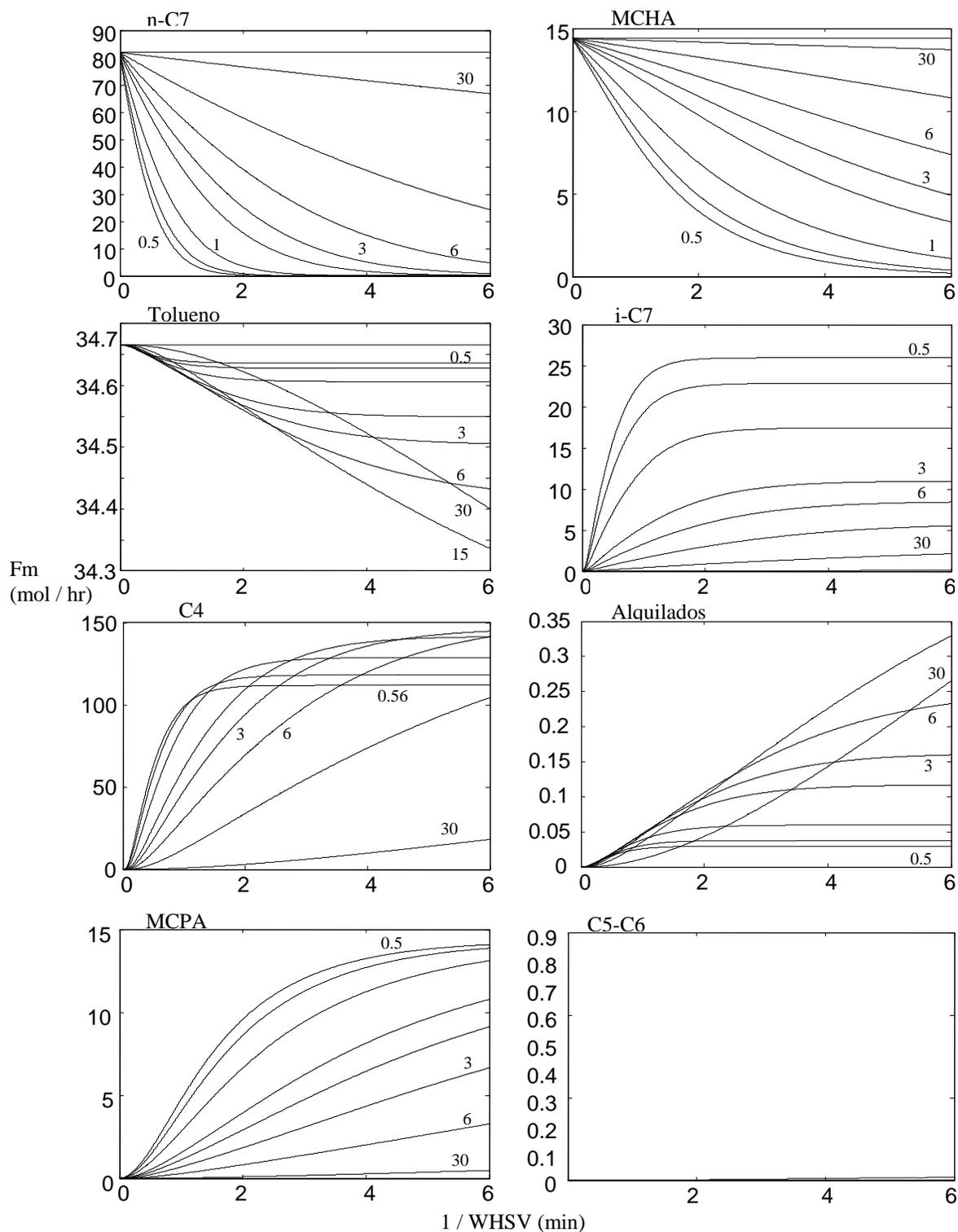


Figura 6.3.7. Simulación de flujos molares del modelo para productos de isomerización y alquilación aromática a diferentes relaciones ácido/metal para catalizadores de $Pt(x)/Al_2O_3 + HZSM5$ a $T = 315^\circ C$.

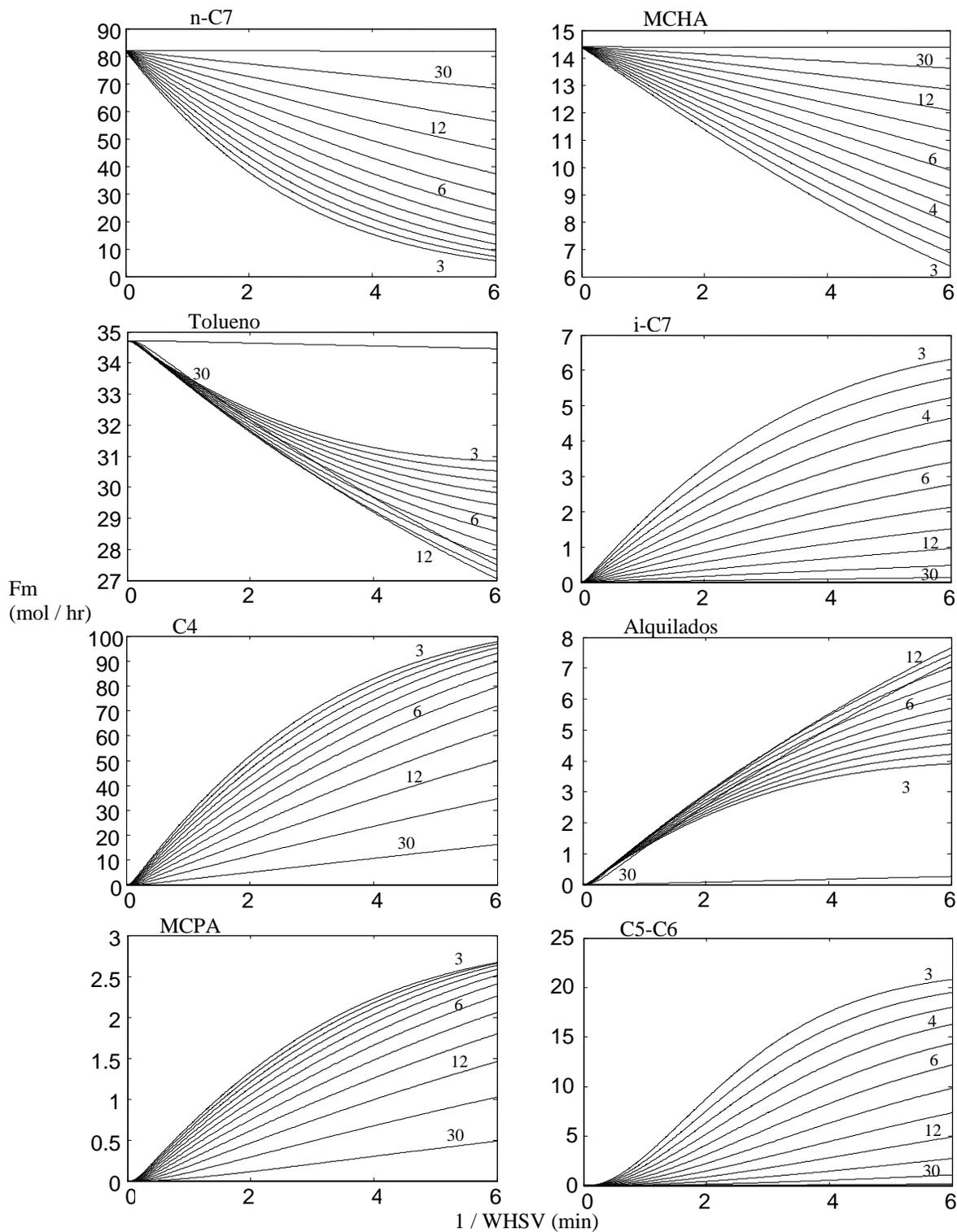


Figura 6.3.8. Simulación de flujos molares del modelo para productos de isomerización y alquilación aromática a diferentes relaciones ácido/metal para catalizadores de Mo(x)/Al₂O₃+HZSM5 a T = 315°C.

Al disminuir el valor de la relación ácido/metal (σ), los productos de desintegración se ven beneficiados y la selectividad se inclina hacia este tipo de reacciones mientras que los productos de isomerización van siendo disminuidos. Los productos de 5 y 6 átomos de carbono se incrementan proporcionalmente a los de desintegración (C4). El incremento en estos productos no es evidente a tiempos de residencia pequeños, esto se debe a que en esta ruta de reacción se debe llevar a cabo una reacción de alquilación alifática previa a la desintegración.

En resumen el modelo muestra que a valores pequeños de la relación ácido/metal, es decir a mayor carga metálica o capacidad hidrogenante, la rapidez de las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación se ve incrementada, favoreciendo principalmente a la ruta de isomerización de parafinas y nafténicos, las cuales se incrementan notablemente a conversiones bajas. A conversiones mayores el rendimiento de los diferentes productos de isomerización disminuye independientemente de la relación ácido/metal del catalizador, ya que al aumentar el tiempo de residencia sobre la superficie del catalizador se da lugar a reacciones de desintegración principalmente.

Por su parte, a conversiones moderadas, las reacciones de desintegración se ven beneficiadas en menor medida que las correspondientes reacciones de isomerización ante valores bajos de la relación ácido/metal, sin embargo el rendimiento de desintegración es proporcional a la conversión, por lo que a valores altos de esta, la selectividad se inclina totalmente hacia este tipo de productos reduciendo de esta manera el rendimiento líquido de la mezcla tratada. Finalmente, a valores bajos de la relación ácido/metal, las rutas de dimerización desintegración y de alquilación aromática se ven drásticamente disminuidas.

Con base en estos resultados podemos ver que los productos más importantes del proceso son los compuestos ligeros, derivados de reacciones de hidrodeseintegración, para evitar la pérdida excesiva del rendimiento líquido, es necesario adecuar las condiciones de reacción para dirigir la selectividad del proceso hacia productos de isomerización (iC7), productos de alquilación (C10) y productos de dimerización-desintegración (C5-C6). Por lo que es necesario establecer el punto adecuado entre el intervalo de catalizadores y condiciones estudiadas que permitan cumplir con el objetivo de incrementar el número de octano y barril de octano de la nafta hidrotratada.

6.4 Análisis del comportamiento del número de octano (RON) y del barril de octano (B.O).

Una vez que el modelo matemático propuesto se determina como capaz de simular el comportamiento del proceso de hidroconversión, se convierte en una herramienta útil para la optimización del proceso. Con el objeto de demostrar la factibilidad de un incremento tanto en el índice de octano como en el Barril de octano, se analizó el comportamiento del índice y barril de octano en términos de la conversión y del balance ácido/metal utilizando el modelo de reacción y comparando la respuesta del modelo contra datos experimentales.

El número de octano (RON) de cada compuesto se determinó utilizando un método basado en un estándar cromatográfico de gasolinas reportado en la literatura abierta [29], y para el caso del modelo se asignó un índice de octano promedio ponderado para cada componente global empleando la ecuación 5.3.1. El Cálculo del barril de octano se obtiene mediante el RON del componente global y el rendimiento líquido el cual se calcula a partir de la fracción molar de los productos de desintegración C4 mediante un ajuste lineal contra los datos de rendimiento líquido obtenidos experimentalmente. De esta manera es posible el análisis de los valores del número de octano (RON) y del barril de octano (B.O.) calculados por el modelo y compararlo con datos experimentales.

La Figura 6.4.1 muestra los valores del número de octano (RON) y barril de octano (BO) obtenidos en el proceso de hidroconversión, donde se observa la ganancia en términos tanto de RON como de B.O. con respecto al tiempo de residencia a diferentes temperaturas de operación. En las Figuras 6.4.1-A y 6.4.1-B se puede notar que a mayor porcentaje de conversión global se obtiene una mayor ganancia en el RON de la mezcla tratada. Sin embargo, a porcentajes elevados de conversión global, el rendimiento líquido disminuye afectando el incremento en el barril de octano (ver Figuras 6.4.1-C y 6.4.1-D), especialmente a temperaturas elevadas debido a que en estas condiciones, la selectividad se inclina hacia productos de desintegración como se comentó anteriormente.

Las Figuras 6.4.1-C y 6.4.1-D muestran que la máxima ganancia en B.O. se obtiene aproximadamente del 50.53% a tiempos de residencia de 4.5 min a 315°C (588K) y de 46.44% a 1.12 min a 355°C (628K) para catalizadores de molibdeno. Para catalizadores de

platino las ganancias máximas en barril de octano son a 315°C del 62.89% a un tiempo de residencia de 5.01 min, y a 355°C se obtiene un incremento en BO del 65.44% a un tiempo de 1.23 min.

A diferencia de los catalizadores de molibdeno, los catalizadores de platino generan mayor ganancia en BO a temperaturas superiores a los 335°C (600 K). Para catalizadores de molibdeno el mejor comportamiento se obtiene en temperaturas alrededor de los 315°C (588 K).

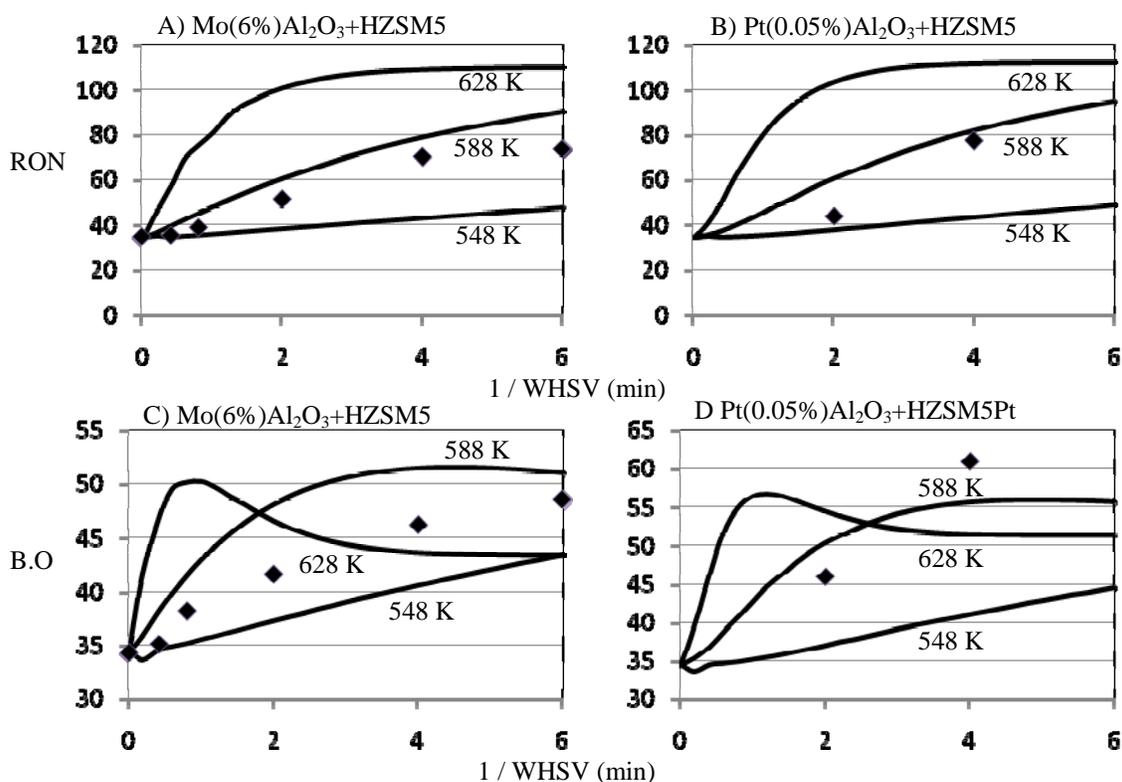


Figura 6.4.1 Valores de número de octano (RON) y barril de octano (B.O). con respecto al porcentaje de conversión global sobre catalizadores de Mo(6%)/Al₂O₃ + HZSM5 y Pt(0.05%)/Al₂O₃ + HZSM5 a 315°C y a 355°C. (-) Valor calculado por el modelo, (♦) Valor Experimental a 315°C.

Fijando la temperatura de operación en 315°C (588K) la cual mostro la mejor relación entre la actividad y selectividad del proceso de HCS, se procede a variar la relación ácido/metal del catalizador bifuncional en el modelo para analizar la respuesta en términos de número de octano y barril de octano del proceso de hidroconversión. Los valores obtenidos de RON por el modelo varían de acuerdo a la selectividad calculada.

La Figura 6.4.2 muestra los valores de número de octano y barril de octano calculados por el modelo para catalizadores de Pt/Al₂O₃ + HZSM5 y Mo/Al₂O₃ + HZSM5 en forma sulfurada comparados contra datos experimentales.

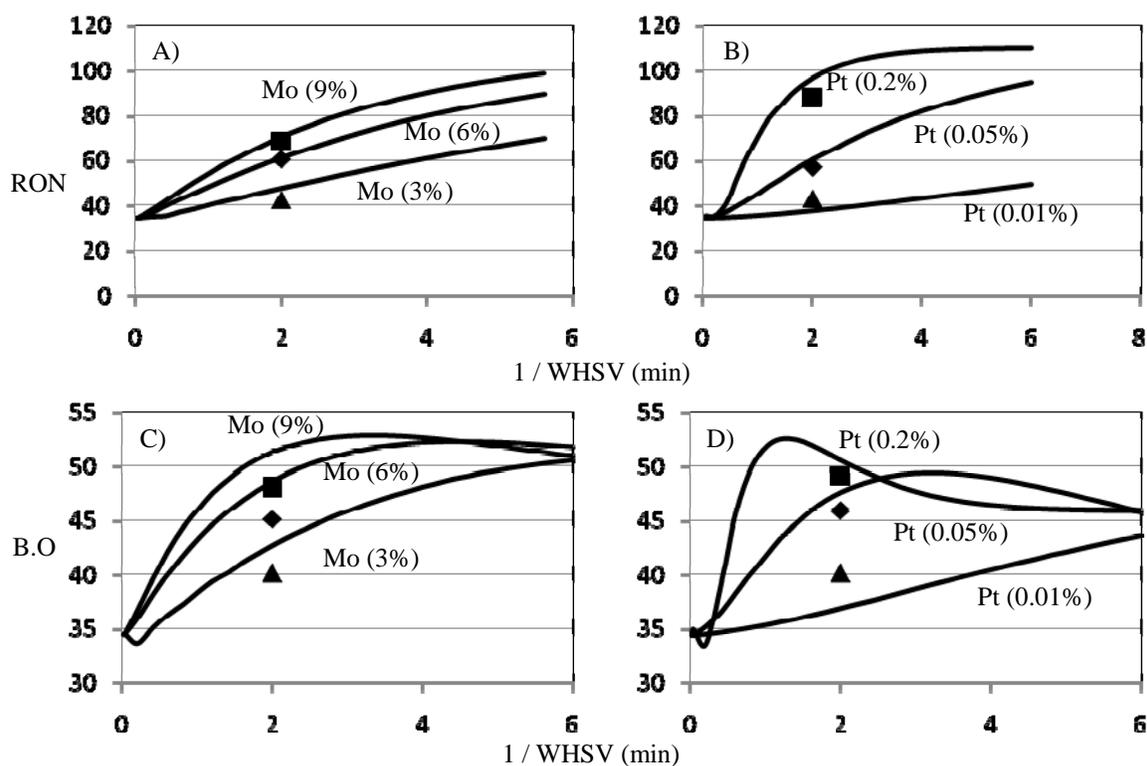


Figura 6.4.2. Análisis del RON y B.O. con respecto a la relación ácido/metal de catalizadores de Pt/Al₂O₃ + HZSM5 y Mo/Al₂O₃ + HZSM5 a 315°C (-) Valor calculado por el modelo, (♦) Exp. Mo(6%), Pt(0.05%), (■) Exp. Mo(9%), Pt(0.2%), (▲) Exp. Mo(3%), Pt(0.01%).

Es posible apreciar que, en el caso de catalizadores de platino (Figuras 6.4.2-B y 6.4.2-D), La ganancia en RON y BO se incrementa al disminuir la relación ácido/ metal mediante el incremento en el porcentaje de metal en el catalizador. El barril de octano se incrementa a concentraciones de metal mayores. Degnan [1] reporta que se obtiene un máximo índice de octano, mediante la isomerización de n-heptano, con cantidades de platino mayores al 0.5% ($\sigma = 0.61$). Comparando con los catalizadores con menor carga metálica, la máxima ganancia en catalizadores con cargas de platino equivalentes al 0.2 % ($\sigma = 1.53$) es de 47.8 %. Mientras que la del catalizador con 0.05% de platino ($\sigma = 6.14$) es del 44 % a un tiempo de residencia de 3.21 min.

En el caso del análisis de la ganancia del número de octano y del barril de octano sobre catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$ en forma sulfurada, Cuyos resultados se muestran en la Figuras 6.4.2-A y 6.4.2-C. Se presenta una tendencia similar a la encontrada para platino. La ganancia de RON se incrementa al disminuir la relación ácido/metal, a diferencia del rendimiento líquido el cual depende del rendimiento de productos de desintegración. El incremento en B.O. alcanza una ganancia máxima del 54.9 %, la cual es obtenida sobre catalizadores cuya carga metálica es cercana a la monocapa (12 % en peso). Sin embargo ganancias superiores al 53 % se obtienen a partir de cargas metálicas ligeramente superiores a la media monocapa (6 % en peso y $\sigma = 6.13$). Para encontrar la carga de metal optima para cada tipo de metal, se busca el máximo incremento en barril de octano con respecto a este parámetro.

El análisis de los valores máximos de barril de octano se muestra en la Figura 6.4.3, donde se presenta la tendencia que siguen los valores máximos de barril de octano con respecto al porcentaje de metal soportado en el catalizador.

En el caso de catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$ en forma sulfurada, se puede apreciar que un valor máximo de barril de octano se alcanza desde cargas de metal de aproximadamente 6.8% de molibdeno, a partir del cual la ganancia en barril de octano no se incrementa en más del 1% a cargas mayores. Por su parte, los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM5}$, alcanzan valores máximos de barril de octano a valores mayores al 0.2% de platino estabilizándose a cargas ligeramente mayores al 0.5%, lo que concuerda con el datos presentado por Degnan [1].

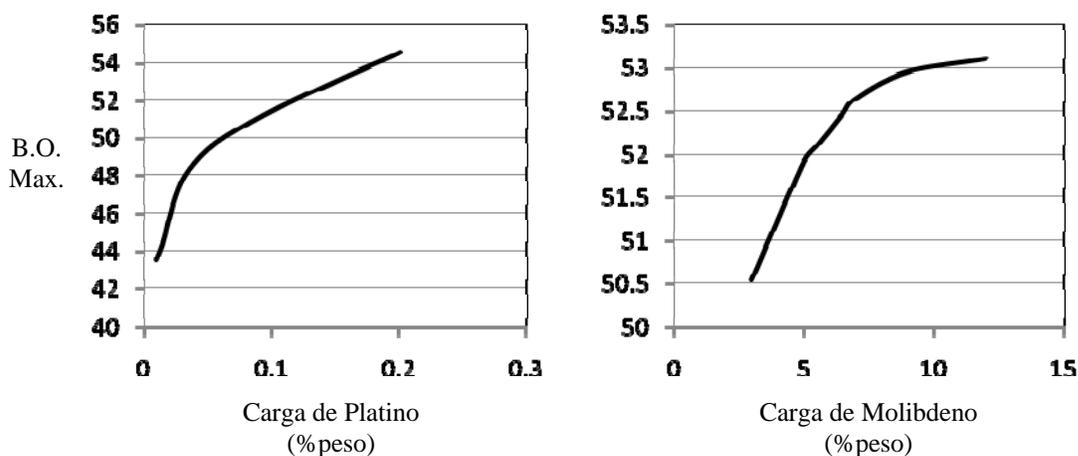


Figura 6.4.3. Valores máximos de barril de octano (B.O.) con respecto a la carga metálica de catalizadores relación ácido/metal de catalizadores de Pt/Al₂O₃ + HZSM5 y Mo/Al₂O₃ + HZSM5 a 315°C.

Empleando el modelo desarrollado se observa que un incremento considerable en barril de octano (B.O.) para el proceso de hidroconversión catalítica selectiva puede obtenerse con un catalizador bifuncional presulfurado de Mo/Al₂O₃ + HZSM5 una carga metálica de aproximadamente 6.8%. Este valor ligeramente mayor a la media monocapa (59%) es capaz de proveer el incremento deseado en el barril de octano de la nafta hidrotratada al controlar el rendimiento de las reacciones de hidrodeseintegración.

En resumen el modelo responde favorablemente a cambios en parámetros fundamentales del proceso como la temperatura y la relación ácido/metal del catalizador siguiendo las tendencias encontradas experimentalmente a conversiones globales moderadas. A conversiones altas (> 60%), existe un severo incremento en las reacciones de desintegración y reacciones secundarias no consideradas en el esquema global de reacción, por lo que las predicciones del modelo deberán ser tomadas con reserva. Sin embargo a conversiones moderadas el modelo es una excelente herramienta para el diseño de

catalizadores y el análisis y optimización del proceso de hidroconversión catalítica selectiva.

Con base en la respuesta del modelo se determina que los catalizadores de Mo/Al₂O₃-HZSM5 pre-sulfurados, presentan el mejor comportamiento en el proceso de HCS debido a su resistencia al envenenamiento por azufre y a su alto incremento en el barril de octano. El máximo incremento en el barril de octano se obtiene con una saturación ligeramente superior a la media monocapa como es el **Mo(6.8%) /Al₂O₃-(20%)HZSM5**. Este incremento se obtiene con una temperatura de operación de 315°C, presión de 28 Kg/cm² y una relación hidrógeno/hidrocarburos alta (H₂/HC = 2). Es necesario mantener la conversión global en valores menores al 45%, lo que equivale a fijar un tiempo de residencia de 4 min aproximadamente.

REFERENCIAS.

- 1) T. F. Degnan, C. R. Kennedy, Impact of catalyst acid/metal balance in hydroisomerization of normal paraffin, *AICHE Journal*, 39, 4, 607-614, (1993).
- 2) J. W. Thybaut, CS. L. Narasimhan, J. F. Denayer, Acid-Metal Balance of a Hydrocracking Catalyst: Ideal versus Nonideal Behavior, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 44, (14), 5159-5169, (2005).
- 3) D. S. D. Li, M. A. Vannice, Hydrogenation of aromatic compounds over Supported Pt Catalysts, *Journal of Catalysis*, 143, 563-572, (1993).
- 4) B. H. Cooper, B. L. Donnis, Aromatic Saturation of Distillates: an Overview, *Applied Catalysis A. General*, 137, 203-223, (1996).
- 5) S. Melis, L. Erby, L. Sassu, R. Baratti, A model for hydrogenation of aromatic compounds during gasoil hydroprocessing, *Chemical Engineering Science*, 59, 5671-5677, (2004).
- 6) P.B. Weisz, Polyfunctional Heterogeneous Catalysis, *Advances in Catalysis*, 13, 137, (1962).
- 7) M. Coonradt, W. Garwood, Mechanism of Hydrocracking, *Industrial and Engineering. Chemical Product Research Development*, 3, 38, (1964).

- 8) G.G. Martens, G. B. Marin, J. A. Martens, P.A. Jacobs & G. V. Baron, A Fundamental Kinetic Model for Hydrocracking of C8 to C12 Alkanes on Pt/US-Y Zeolites, *J. of Catalysis*, 195, 253-267, (2000).
- 9) G. D. Svoboda, E. Vynckier, B. Debrabandere, G. F. Froment, Single Event Rate Parameters for paraffin Hydrocracking on a Pt /US-y Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3793-3800, (1995).
- 10) L. Broadbelt, S. Stark, M. Klein, Termination of Computer-Generated Reaction Mechanisms: Species Rank-Based Convergence Criterion, *Industrial Engineering Chemical Research*, 34, 2566-2573, (1995).
- 11) R. Quintana-Solórzano, J. Thybaut, G. Marin, A single-event microkinetic analysis of the catalytic cracking of (cyclo)alkanes on an equilibrium catalyst in the absence of coke formation, *Chemical Engineering Science*, 62, 5033 – 5038, (2007).
- 12) J. W. Thybaut, G. B. Marin, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, Alkene Protonation Enthalpy Determination from Fundamental Kinetic Modeling of Alkane Hydroconversion on Pt/H-(US)Y-Zeolite, *Journal of Catalysis*, 202, 324–339 (2001).
- 13) J. Thybaut, M. Saeys, G. Marin, Hydrogenation kinetics of toluene on Pt/ZSM-22, *Chemical Engineering Journal*, 90, 117–129, (2002).
- 14) B. A. Watson, M. T. Klein, R. H. Harding, Catalytic cracking of alkylbenzenes: Modeling the reaction pathways and mechanisms, *Applied Catalysis A: General*, 160, 13-39, (1997).
- 15) J. Ancheyta, S. Sánchez, M. A. Rodríguez, Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review, *Catalysis Today* 109, 76–92, (2005).
- 16) P. Hagelberg, I. Eilos, J. Hiltunen, K. Lipiäinen, V. M. Niemi, J. Aittamaa, A. O. I. Krause, Kinetics of catalytic cracking with short contact times, *Applied Catalysis A: General*, 223, 73–84, (2002).
- 17) A. Ali, L. I. Ali, S. M. Aboul-Fotouh, A. K. Aboul-Gheit, Hydroisomerization, hydrocracking and dehydrocyclization of n-pentane and n-hexane using mono- and bimetallic catalysts promoted with fluorine *Applied Catalysis A: General*, 215, 1-2, 161-173, (2001)

- 18) J. M. Schweitzer, P. Galtier, D. Schweich, A Single Event Kinetic Model for the Hydrocracking of Paraffins in a Three phase Reactor, *Chemical Engineering Science*, 64, 2441-2452, (1999).
- 19) J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske, A. A. Treviño, *The MicroKinetics of Heterogeneous Catalysis*, Cap. 2, "Microkinetic Analysis", 21-53, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, D.C., (1993)
- 20) R.I. Massel, *Chemical Kinetics & Catalysis*, Wiley Interscience, New York, (2001).
- 21) J. F. Le page, *Applied Heterogeneous Catalysis*, , Manufacture, Use of Solid Catalysis, Editions Technip, Paris, Francia, (1987).
- 22) H. González, "Análisis de la hidroconversión selectiva de mezclas modelo de gasolina sobre catalizadores Metal/HZSM5-Alumina", Tesis para obtener el grado de doctor en ingeniería, Facultad de Química, UNAM, (2003).
- 23) M. J. Girgis, Y. Peter Tsao, Impact of Catalyst Metal-Acid Balance in n-Hexadecane Hydroisomerization and Hydrocracking, *Industrial and Engineering. Chemical Research*, 35, 386-396, (1996).
- 24) F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes: 7. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of n-decane on PtHy catalysts, *Journal of Catalysis*, 162, 179, (1996).
- 25) A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, Hydroconversion of n-heptane over Bifunctional HZSM5 zeolites Influence of the metal cConcentration and Distribution on the Activity and Selectivity, *Applied Catalysis A. General*, 166, 29-38, (1998).
- 26) G. Giannetto, G. Perot, M. Guisnet, Hydroisomerization and hydrocracking of n-Alkanes. 1. Ideal hydroisomerization PtHY Catalysis, *Industrial Engineering Chemistry Products Research Development*, 25, 481-490, (1986).
- 27) M. Höchtl, A. Jentys, H. Vinek, Hydroisomerization of hepteno isomers over Pd/SAPO Molecular Sieves: Influence of the Acid and Metal Site Concentration and the transport Properties on the activity and selectivity, *Journal of Catalysis*, 198, 419-432, (2000).

- 28) M. Höchtl, A. Jentys, H. Vinek, Alkane Conversion over Pd/SAPO Molecular Sieves: Influence of the Acidity, Metal Concentration and Structure, *Catalysis Today*, 65, 171-177, (2001).
- 29) J. P. Durand, Y. Boscher, N. Petroff, Automatic Gas Chromatography Determination of Gasoline Components. Application to Octane Number Determination, *Journal of Chromatography*, 395, 229-240, (1987).

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

El estudio del proceso de hidroconversión utilizando catalizadores bifuncionales como Pt/Al₂O₃+HZSM-5 y Mo/Al₂O₃+ZSM-5, ha permitido establecer un esquema de reacción de acuerdo al mecanismo bifuncional de Weisz (deshidrogenación/hidrogenación en sitios metálicos e isomerización, hidrodeseintegración, oligomerización-deseintegración y alquilación de aromática). Con base en estos resultados fue posible estudiar el efecto de la formulación del catalizador en la distribución de productos, repercutiendo en una modificación importante del número de octano.

Los resultados experimentales obtenidos con estos catalizadores indican que la fuerza ácida de la alúmina por sí sola no es suficiente para realizar a un nivel de conversión mayor las reacciones de arreglo molecular requeridas en el proceso, por lo cual es necesario añadir un material adicional como la zeolita HZSM-5 que proporcione la acidez requerida.

La caracterización de los materiales preparados permitió confirmar que no existe ninguna modificación en la estructura de los catalizadores y por consiguiente en los sitios activos, los cuales interfieren directamente en el modelo cinético desarrollado.

La determinación de parámetros fundamentales del modelo de reacción, como la cuantificación de los sitios catalíticos activos, mediante técnicas de caracterización de los catalizadores, brinda al modelo información experimental independiente al ajuste de parámetros contra datos experimentales.

Los productos de reacción en la evaluación catalítica de los catalizadores bifuncionales confirmo la selectividad de forma de la zeolita HZSM5. Los productos de la oligomerización rápidamente se desintegran para producir compuestos de 5 y 6

átomos de carbono, los cuales no se producirían por el mecanismo de desintegración por escisión β . Así mismo tampoco se detectan compuestos parafínicos multiramificados.

Las condiciones de operación a las cuales se realizó la evaluación catalítica no permitieron la formación de compuestos olefínicos precursores de coke en la superficie del catalizador, cuya formación modificaría la actividad del catalizador. Sin embargo la disminución de la presión parcial de hidrógeno afecta de manera importante la actividad del catalizador, alterando el esquema de reacción al modificar la selectividad hacia los productos de hidrodeseintegración repercutiendo en una reducción del rendimiento líquido en el proceso.

La relación ácido/metal juega un papel importante en la selectividad del proceso de Hidroconversión Catalítica Selectiva. Un catalizador bifuncional con una relación ácido / metal alta favorece la selectividad hacia la hidrodeseintegración y alquilación de aromáticos, incrementando de esta manera el número de octano. Sin embargo al mismo tiempo se reduce el rendimiento líquido en el proceso, mientras que una relación ácido / metal intermedia, generada por catalizadores bifuncionales metal/ Al_2O_3 + HZSM5, favorece la selectividad de la isomerización del n-heptano principalmente, generando moléculas ramificadas que a su vez también incrementan el número de octano. Así mismo se reduce drásticamente la alquilación de aromáticos incrementando el contenido de compuestos ligeros en el producto del proceso de hidroconversión. Un comportamiento similar se presentó en la evaluación de catalizadores bifuncionales con diferente capacidad hidrogenante. En el caso del platino (relación ácido/metal pequeña) se presenta una alta selectividad hacia los productos de isomerización e hidrodeseintegración formándose $i\text{C}_7$ y productos ligeros (C_3 , C_4) respectivamente. En el caso contrario, el uso de catalizadores de molibdeno sulfurado (relación ácido metal mayor) favorece la selectividad de productos de oligomerización-desintegración (C_5 y C_6) y de alquilación aromática ($\geq\text{C}_8$), al desplazar el equilibrio de las reacciones de hidrogenación a favor de los intermediarios olefínicos generados en las reacciones de hidrodeseintegración.

Como una extensión al estudio del comportamiento del proceso de Hidroconversión selectiva se desarrolló un modelo matemático fundamental representando el esquema de reacción generado y la distribución de productos.

La base fundamental del modelo está dada en términos de la cinética que distingue las expresiones de velocidad de reacción por los diferentes tipos de sitios catalíticos que intervienen en las reacciones del proceso de HCS, permitiendo la evaluación de estas últimas en base a la relación cuantitativa de la cantidad de cada tipo de sitios catalíticos. Además se involucra en el modelo el agrupamiento (lumping) de los hidrocarburos que intervienen en el proceso con su respectivo cálculo teórico de las propiedades de los componentes globales. De la misma manera, el modelo incorpora un parámetro característico que modifica la energía de activación aparente para su aplicación a diferentes tipos de sitios metálicos.

El comportamiento de los resultados experimentales con respecto a los valores estimados responde a las bases del modelo permitiendo una aproximación importante en los niveles de rendimiento y conversión de los diferentes productos a diferentes condiciones de operación y diferentes tipos de catalizador tipificados por su relación acido/metal.

Finalmente el modelamiento del proceso de Hidroconversión Catalítica Selectiva permitirá el diseño de catalizadores bifuncionales Metal/ Al_2O_3 -HZSM5 pre-sulfurados que se adapten al esquema de reacción para la producción de hidrocarburos específicos que incidan directamente en el barril de octano, y que permita a su vez, el establecimiento de las mejores condiciones de operación en la optimización y normalización de un proceso industrial.