



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**EFFECTO DE LA RELACIÓN ÁCIDO/METAL DE CATALIZADORES
METAL/ZEOLITA EN LA HIDROCONVERSIÓN DE POLIAROMÁTICOS**

TESIS presentada por:

OMAR SURISADAI CASTILLO BALTAZAR

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia, Mich.

Agosto 2006



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO

División de Estudios de Posgrado



MAESTRIA EN CIENCIAS
EN INGENIERIA QUIMICA

Asunto: Aprobación de Impresión de Tesis.

Oficio No. 59/2006.

C. Guadalupe Rangel Suárez
Jefe del Departamento de Titulación de la
Universidad Michoacana de San
Nicolás de Hidalgo
Presente.

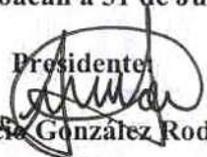
Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: **“Efecto de la relación Ácido/metal de catalizadores metal/zeolita en la hidroconversión de poliaromáticos”** y de haber revisado el manuscrito que presentó el Ing. Omar Surisadai Castillo Baltazar, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en nuestro manual para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Atentamente.

Morelia, Michoacán a 31 de Julio de 2006.

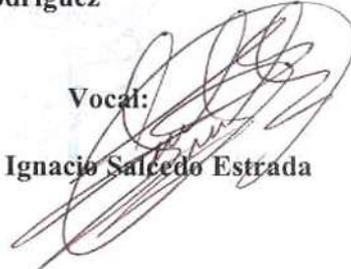
Presidente


Dr. Horacio González Rodríguez

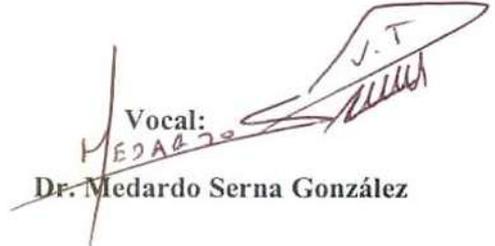
Secretario:


M.C. Rodolfo Ruiz Hernández

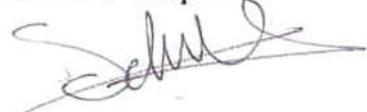
Vocal:


Dr. Luis Ignacio Salcedo Estrada

Vocal:


Dr. Medardo Serna González

Vocal:


Dr. Salomón Ramiro Vásquez G.

AJCM/mcpa.

RESUMEN

EFFECTO DE LA RELACIÓN ÁCIDO/METAL DE CATALIZADORES METAL/ZEOLITA EN LA HIDROCONVERSIÓN DE POLIAROMÁTICOS

Por

Omar Surisadai Castillo Baltazar

Agosto del 2006

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Horacio González Rodríguez

En este trabajo se analizó el efecto de la relación ácido/metal de catalizadores bifuncionales platino/Mordenita sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno. El 2-metilnaftaleno se seleccionó como molécula modelo representativa de los compuestos poliaromáticos que se encuentran en el Aceite Cíclico Ligerio (ACL). Se prepararon catalizadores Pt/Mordenita con diferente relación ácido/metal, de dos formas: i) variando el contenido de sodio de NaHMOR por intercambio iónico, manteniendo fija la cantidad de platino (0.5 %peso) y ii) modificando la cantidad de platino (0.05, 0.5 y 1 % en peso) manteniendo fija la función ácida (HMOR). El estudio de hidroconversión se realizó en un reactor intermitente a 4.13 MPa y un intervalo de temperatura de 523 a 573 K. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores fueron analizadas por DRX, RMN de ^{27}Al , adsorción de piridina analizada por FT-IR y TEM. A partir de los resultados del presente estudio se puede concluir que mediante el uso de catalizadores bifuncionales, con una zeolita tipo Mordenita, bien cristalizada (DRX), cuya función ácida está constituida principalmente por acidez de Brönsted (FT-IR de piridina, RMN de ^{27}Al), y con una función hidrogenante fuerte como el platino bien disperso (TEM), es posible promover la hidroconversión del 2-metilnaftaleno mediante reacciones consecutivas de hidrogenación, contracción y apertura de anillo, e isomerización. Esto permite obtener compuestos de alto valor agregado como alquilbencenos, alquilindanos, metiltetralinas, naftenos y parafinas, que disminuyen la aromaticidad de la carga y al mismo tiempo abren una ruta potencial para mejorar la calidad del ACL. Por tanto para la obtención de un alto rendimiento de

compuestos de alto valor, es deseable el empleo de catalizadores Platino/Mordenita con una baja relación ácido/metal. En donde el contenido de platino se encuentre preferentemente entre 0.5 y 1.0 % en peso y la concentración de sitios ácidos entre 0.00153 y 0.00217 mol•gr⁻¹.

DEDICATORIA

Quiero agradecer ante todo a Dios, por la vida, la salud y el haberme permitido conocer a toda la gente maravillosa a la que quiero, admiro y respeto.

A mis padres Rubén y Lulú, por todos sus desvelos, su apoyo incondicional y ver en mí a alguien en quien yo mismo muchas veces dude.

A mis hermanos Jordán, Lulú, Michel, Tití y sobrinos por ser un pilar y un resguardo siempre que necesite de algún consejo, una mano o un par de oídos que me escucharan.

Por último y no por ello menos importante quiero agradecer a mis amigos que siempre tuvieron una sonrisa, una palabra de aliento o me regalaron parte de su tiempo acompañándome y siendo muchas veces mi tabla de salvación. Esperando no omitir alguno quiero agradecer a: Liz, Fede, Beto, Charlie, Reni, Ale Pantoja, Ale Iveth, Xareni, Norma, Manuel, Rafa, Erandi, Vianey, Martha y Blanca

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por haberme brindado las herramientas y conocimientos necesarios para mi formación académica siempre bajo los principios éticos de su ilustre legado.

A mi asesor el Dr. Horacio González Rodríguez, por su ayuda, su tiempo y sus valiosos consejos que sin ellos no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por su generoso respaldo durante los meses de marzo a agosto de 2005.

A la Coordinación de la Investigación Científica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por haberme integrado en su programa de becarios durante dos años.

Al Dr. José Luis Rico Cerda, por brindarme el espacio y el equipo requerido para llevar a cabo la experimentación, y por siempre mostrarse cordial y dispuesto a apoyarme durante toda la realización de la tesis.

Al Dr. Jorge Ramírez Solís y la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre de la UNICAT de la Facultad de Química de la UNAM por la caracterización de los catalizadores por FT-IR.

A los miembros de la mesa sinodal por las observaciones realizadas a este trabajo.

A la planta académica y administrativa de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por ser una parte importante en mi formación durante mis estudios de maestría.

ÍNDICE

Resumen	iii
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	x
Lista de figuras	xi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Generalidades.	1
1.2 Objetivos.	2
1.3 Justificación.	2
1.4 Alcance.	3
1.5 Hipótesis.	3
Capítulo 2. Marco Teórico	4
2.1 Procesos de Refinación del Petróleo.	4
2.2 Procesos de Hidroconversión.	7
2.3 Catalizador Bifuncional.	8
2.3.1 Componente ácido.	8
2.3.1.1 Selectividad de forma en zeolitas.	10
2.3.1.1.1 Selectividad de forma por exclusión de tamaño.	10
2.3.1.1.2 Selectividad de forma por difusión configuracional.	11
2.3.1.1.3 Selectividad de forma hacia estados de transición.	12
2.3.2 Componente metálico.	13
2.4 Selección del compuesto aromático.	14
2.5 Factibilidad termodinámica de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.	15
2.6 Reacciones de hidroconversión importantes.	17
2.6.1 Reacciones de hidroconversión de aromáticos policíclicos.	18
2.6.1.1 Hidrogenación de aromáticos.	18
2.6.1.2 Contracción de anillo.	19

2.6.1.3 Apertura de anillo.	19
2.6.1.4 Hidrodealquilación.	20
2.6.1.5 Isomerización.	20
2.6.1.6 Reacciones de desintegración.	21
2.6.1.7 Dismutación.	21
2.6.1.8 Formación de coque.	21
Capítulo 3. Metodología Experimental	23
3.1 Preparación de los catalizadores.	23
3.2 Estudio de reacción.	25
3.3 Caracterización de los catalizadores.	27
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX).	28
3.3.2 Resonancia magnética nuclear (RMN).	29
3.3.3 Adsorción de Piridina analizada por Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).	29
3.3.4 Espectroscopía de absorción atómica.	31
3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión.	31
Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados	33
4.1 Caracterización de catalizadores.	33
4.1.1 Difracción de rayos X.	33
4.1.2 Resonancia magnética nuclear de ²⁷ Al.	33
4.1.3 Adsorción de Piridina analizada por Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR)	36
4.1.4 Espectroscopía de absorción atómica.	37
4.1.5 Microscopía electrónica de transmisión.	39
4.2 Estudio de Hidroconversión del 2-metilnaftaleno.	40
4.2.1 Eliminación de resistencias al transporte.	40
4.2.2 Reactividad del solvente.	41
4.2.3 Distribución de productos típica en la hidroconversión de 2-metilnaftaleno.	44
4.2.4 Distribución de productos por grupos.	46
4.2.5 Efecto del balance ácido/metal del catalizador sobre la	49

actividad y selectividad.	
4.2.6 Efecto del contenido de azufre sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.	58
4.2.7 Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad y selectividad.	60
4.2.8 Principales rutas de reacción.	63
4.2.9 Modelo por grupos para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.	68
4.4 Discusión general.	72
Conclusiones	78
Bibliografía	81
Apéndice	85

Lista de tablas

2.1 Constantes de equilibrio para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos.	16
2.2 Constantes de equilibrio experimentales para la primera hidrogenación de metilnaftalenos, produciendo metiltetralinas.	16
2.3 Constantes de equilibrio para algunas reacciones de conversión de compuestos aromáticos en cicloparafinas e iso-parafinas.	17
2.4 Tipos de Iones Carbenio.	18
3.1 Zeolitas utilizadas para la preparación de catalizadores bifuncionales.	23
3.2 Catalizadores preparados para el estudio de hidroconversión del 2-metilnaftaleno.	25
3.3 Condiciones de operación del análisis de productos por cromatografía de gases	26
3.4 Características del espectrómetro de masas utilizado para la identificación de los productos de reacción.	27
4.1 Resultados de Espectroscopia de absorción atómica para la cuantificación de sodio.	37
4.2 Estimación de la concentración de sitios ácidos en las muestras de zeolita empleadas.	38
4.3 Productos de reacción para la hidroconversión de n-decano.	43
4.4 Distribución de productos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno sobre los catalizadores Pt/HMOR.	44
4.5 Hidrocarburos más importantes contenidos en los diferentes grupos de productos para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.	47
4.6 Constantes de reacción obtenidas por regresión no lineal con el método de Marquardt a 523, 548 y 573 K.	71
4.7 Energías de activación para cada una de las constantes de reacción.	71
4.8 Constante de equilibrio aparente para la hidrogenación de metilnaftalenos.	72

Lista de figuras

2.1 Esquema simplificado de una refinería típica del petróleo.	5
2.2 Esquema simplificado de composición de las diferentes fracciones de la refinación del petróleo presentado por Le Page, 1978.	6
2.3 Números de Cetano para diferentes hidrocarburos.	7
2.4 Calcinación a 550 °C de la zeolita originando sitios ácidos de Lewis.	9
2.5 Estructura de la zeolita Mordenita.	10
2.6 Dimensiones del anillo de 12 miembros.	10
2.7 Dimensiones de anillo de 8 miembros	10
2.8 Selectividad de forma hacia reactivos.	11
2.9 Selectividad de forma hacia productos.	11
2.10 Selectividad de forma hacia estados de transición	13
2.11 Comparación de diámetros críticos de algunas moléculas y el tamaño de poro de la Mordenita.	14
3.1. Diagrama de flujo por bloques de la metodología experimental.	23
3.2 Reactor Parr Instruments empleado en el estudio de hidroconversión del 2-metilnaftaleno.	26
3.3 Rampa de calentamiento del horno utilizada en el cromatógrafo de gases.	28
4.1 Difractograma de la zeolita HMOR	34
4.2 Espectro de RMN de ²⁷ Al para la HMOR.	35
4.3 Espectro de RMN de ²⁷ Al para la NaHMOR.	35
4.4 Espectro de RMN de ²⁷ Al para la NaHMOR (después de preparación).	36
4.5 Espectros FT-IR de piridina adsorbida sobre HMOR.	37
4.6 Micrografías de alta resolución por contraste Z de los catalizadores	40
4.7 Conversión del 2-metilnaftaleno como función del tiempo a dos niveles de velocidad de agitación con catalizador 1.0%Pt/HMOR, a 543 K y 4.13 MPa.	41
4.8 Conversión del n-decano respecto al tiempo de reacción con el catalizador 0.5%Pt/Na(0.19)HMOR a 523 K y 4.13 MPa.	42
4.9 Conversión del 2-metilnaftaleno con respecto al tiempo de reacción para los catalizadores con diferente relación ácido/metal (función ácida HMOR).	50

4.10 Rendimiento por grupos en función del tiempo en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, soporte ácido HMOR.	52
4.11 Distribución de productos por grupos, en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno a una conversión de 25% para cada uno de los catalizadores utilizados.	53
4.12 Conversión del 2-metilnaftaleno con respecto al tiempo de reacción para los catalizadores con diferente relación ácido/metal (función ácida NaHMOR).	54
4.13 Rendimiento por grupos en función del tiempo en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, soporte ácido NaHMOR.	56
4.14 Distribución de productos por grupos, en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno a una conversión de 23% para catalizadores preparados con NaHMOR.	57
4.15 Conversión del 2-metilnaftaleno en presencia de azufre (10 y 50 ppm) con catalizador 0.5%Pt/Na(0.02)HMOR a 523 K y 4.13 MPa.	59
4.16 Distribución de productos por grupos, en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno en presencia de azufre (10 y 50 ppm) a una conversión de 27%, con un catalizador 0.5%Pt/Na(0.02)HMOR.	60
4.17 Conversión del 2-metilnaftaleno en función del tiempo a 250 y 300 °C con un catalizador 0.5%Pt/Na(2.17)HMOR.	61
4.18 Distribución de productos para la hidroconversión de 2-metilnaftaleno a 250, 275 y 300 °C con el catalizador 0.5%Pt/Na(2.17)HMOR a una conversión de 25%.	62
4.19 Relación de rendimientos de compuestos alquilbencénicos (AB) con respecto a productos hidrogenados (AI y MT) a diferentes temperaturas.	62
4.20 Esquema de reacción simplificado para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.	63
4.21 Ajuste de datos experimentales, para las reacciones a 250 y 300 °C, por regresión no lineal empleando el método de Marquardt.	70
4.22 Gráfica para el cálculo de la energía de activación para las reacciones de hidrogenación, contracción de anillo y apertura de anillo	71
4.23 Rendimiento de compuestos AB, AI y PC11+ con catalizadores Pt/HMOR	

con diferente relación ácido/metál a una conversión constante de 28%.	74
4.24 Rendimiento de compuestos AB, Al e MT con catalizadores Pt/NaHMOR, con diferente relación ácido/metál a una conversión constante de 21%.	75
4.25 Rendimiento de compuestos AB, Al y MT a diferente temperatura de reacción a una conversión constante de 33%.	76
A1 Cromatograma de productos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno con el catalizador 0.05%Pt/HMOR a 250 °C, 4.13 MPa y 9 horas de tiempo de reacción.	85
A2 Cromatograma de productos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno con el catalizador 0.5%Pt/Na(2.17)HMOR a 300 °C, 4.13 MPa y 9 horas de tiempo de reacción.	86
A3 Cromatograma de productos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno con el catalizador 1.0%Pt/HMOR a 250 °C, 4.13 MPa y 9 horas de tiempo de reacción.	87

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se plantea el problema a tratar, así como los objetivos trazados, los alcances y la hipótesis de la cual parte el presente trabajo.

1.1 Generalidades.

El petróleo constituye una mezcla de hidrocarburos cuya composición varía según el lugar del yacimiento, entre sus componentes principales se encuentran parafinas, cicloparafinas y compuestos aromáticos, además de pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno y azufre. En los procesos de refinación del petróleo se obtienen diferentes fracciones valiosas, las cuales se caracterizan por su composición y su punto de ebullición; por ejemplo la gasolina tiene una temperatura de ebullición entre 28 y 200 °C, mientras que el diesel tiene un punto de ebullición entre 175 a 370 °C (Gary y Handwerk, 1994). Sin embargo, existen algunas fracciones intermedias y pesadas de la refinación del petróleo que no son aprovechadas adecuadamente. Un ejemplo de estas fracciones es el aceite cíclico ligero (ACL) proveniente de la unidad de desintegración catalítica (FCC), del cual sólo se aprovecha una fracción en la formulación de diesel y gasolina comercial, debido a su alto contenido de compuestos mono- y poli-aromáticos. Para poder obtener hidrocarburos de alto valor agregado a partir del ACL, es necesaria la aplicación de procesos de hidroconversión selectiva. En estos procesos se desea obtener hidrocarburos de alto valor (mayor número de octano o cetano y menor contenido de aromáticos). Los procesos de hidroconversión selectiva son procesos catalíticos que se llevan a cabo sobre catalizadores bifuncionales, ácido/metál. En estos catalizadores la transformación de los hidrocarburos involucra los pasos de hidrogenación y deshidrogenación en los sitios metálicos, y los pasos de apertura de anillo, isomerización y desintegración los cuales se llevan a cabo en los sitios ácidos.

Se ha visto claramente que el balance entre los sitios metálicos y los sitios ácidos tiene una marcada influencia en la selectividad y la actividad de los catalizadores bifuncionales, en las reacciones de hidroconversión e hidroisomerización de n-parafinas (Alvarez y col., 1996; Girgis y col., 1996; Weitkamp y Ernst., 1994), en la hidroconversión del benceno (Wang y col. 1999) y naftenos C10 (Lemberton y col.

1997; Weitkamp y col., 1984). Sin embargo, estos compuestos no son representativos de fracciones con alto contenido de poliaromáticos y son muy pocos los estudios detallados de hidroconversión de moléculas con más de 10 átomos de carbono en la literatura (Sato y col., 1999; Korre, 1994). Por tal motivo este trabajo está enfocado en analizar el efecto de la relación ácido/metal de catalizadores bifuncionales platino/Mordenita sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno. El 2-metilnaftaleno se seleccionó como compuesto modelo representativo de los compuestos poliaromáticos que se encuentran en el ACL.

1.2 Objetivos.

- ❖ Determinar el efecto de la relación ácido/metal de catalizadores bifuncionales Platino/Mordenita sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno para determinar la factibilidad de producir hidrocarburos que puedan ser aprovechados en el corte de gasolina y/o diesel.
- ❖ Desarrollar un modelo de reacción simplificado que considere las rutas de reacción más importantes que se llevan a cabo en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.

1.3 Justificación.

El aumento en la demanda de combustibles de alta calidad aunado a la necesidad de aprovechar al máximo la cantidad de petróleo disponible, implica la necesidad de transformar distintas fracciones intermedias y pesadas producto de la refinación del petróleo, en una variedad de productos de alto valor que puedan ser aprovechados en la gasolina y/o diesel. Una de estas fracciones es el aceite cíclico ligero (ACL) proveniente de la unidad de desintegración catalítica (FCC) el cual no es aprovechado adecuadamente debido a su alto contenido de compuestos aromáticos y poliaromáticos. El presente trabajo está encaminado a estudiar la factibilidad de producir compuestos del alto valor agregado que puedan ser incorporados a las corrientes de gasolina y/o diesel, partiendo de un compuesto modelo representativo de los hidrocarburos encontrados en el ACL como es el 2-metilnaftaleno. Para la transformación del 2-metilnaftaleno se aplicará un proceso de hidroconversión catalítica

en donde se analizará el efecto que tenga la relación ácido/metal de catalizadores bifuncionales Platino/Mordenita sobre la actividad y la selectividad.

1.4 Alcance

Siendo el balance ácido/metal de catalizadores bifuncionales un parámetro clave que determina su comportamiento catalítico en procesos de hidroconversión, en esta tesis se estudiará el efecto de la relación ácido/metal sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno. La relación ácido/metal de los catalizadores se modificará en dos formas: i) variando la función metálica (carga de platino) manteniendo fija la función ácida; y ii) modificando la función ácida (contenido de sodio en la Mordenita) manteniendo fija la función metálica.

Por otro lado se analizarán las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores caracterizando su estructura cristalina (DRX), la coordinación del aluminio presente en la Mordenita (RMN de ^{27}Al), acidez superficial (FT-IR de piridina adsorbida) y el tamaño de las partículas de platino (TEM). Esto permitirá relacionar los resultados de actividad y selectividad con las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores empleados.

Por último, en base a la distribución de los principales grupos de productos se propondrá un modelo cinético simplificado que involucre las reacciones más importantes en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.

1.5 Hipótesis

Basándonos en la literatura disponible sobre la hidroconversión de hidrocarburos derivados del petróleo, se ha visto que la relación ácido/metal de catalizadores bifuncionales tiene una marcada influencia sobre la actividad y selectividad en procesos de hidroconversión e hidroisomerización de compuestos de bajo peso molecular como parafinas e iso-parafinas, naftenos y alquilbencenos; por lo que en esta tesis se plantea la hipótesis de que *en el proceso de hidroconversión del 2-metilnaftaleno sobre catalizadores Platino/Mordenita, existe una relación ácido/metal intermedia que permitirá obtener altos rendimientos de compuestos de alto valor (principalmente alquilbencenos e hidrocarburos cíclicos de anillo saturado), los cuales podrán incorporarse a las corrientes de gasolina o diesel.*

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se abordarán los conceptos y fundamentos teóricos más importantes para comprender el proceso de hidroconversión de compuestos poliaromáticos.

2.1 Procesos de Refinación del Petróleo

Debido a la gran demanda de combustibles de alta calidad, la industria de la refinación del petróleo se ha enfocado a mejorar los procesos existentes o a desarrollar nuevos procesos que permitan obtener gasolina y diesel de alta calidad.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema simplificado de una refinería de petróleo típica, donde se destacan los procesos involucrados en la producción de los principales cortes obtenidos del petróleo, como son: el gas LP, la gasolina, el diesel, queroseno, aceites cíclicos y productos de alto peso molecular utilizados como combustibles en plantas industriales. En una primera destilación del petróleo crudo se produce gas, naftas ligeras, naftas pesadas, queroseno, diesel, gasóleo y residuos. Los residuos de esta operación se llevan a una segunda destilación al vacío. De esta segunda destilación se obtiene una corriente de gasóleo de vacío y fracciones pesadas, también llamados residuos (Scherzer y Gruia, 1996). Los residuos provenientes de la destilación al vacío son desintegrados térmicamente (coquizadora), para producir gas húmedo, gasolina, gasóleos y coque. Los gasóleos que se obtienen de las dos destilaciones y de la unidad coquizadora, son utilizados como alimentación a la unidad de desintegración catalítica (FCC). Los productos principales provenientes de la FCC son hidrocarburos ligeros, gasolina, diesel y aceites cíclicos, ligero y pesado. Mientras que las fracciones de ligeros (después de tratamiento de alquilación), y la gasolina, se incorporan al “pool” de gasolina, el aceite cíclico ligero (ACL) y el aceite cíclico pesado (ACP) sólo se utilizan parcialmente como combustibles.

En la Figura 2.2 se presenta la composición típica de diversas fracciones obtenidas en los procesos de refinación del petróleo. Las diferentes fracciones obtenidas de la refinación del petróleo se caracterizan por su composición y su punto de

ebullición; por ejemplo la gasolina tiene una temperatura de ebullición entre 28 y 200 °C, mientras que el diesel tiene un punto de ebullición entre 175 a 370 °C.

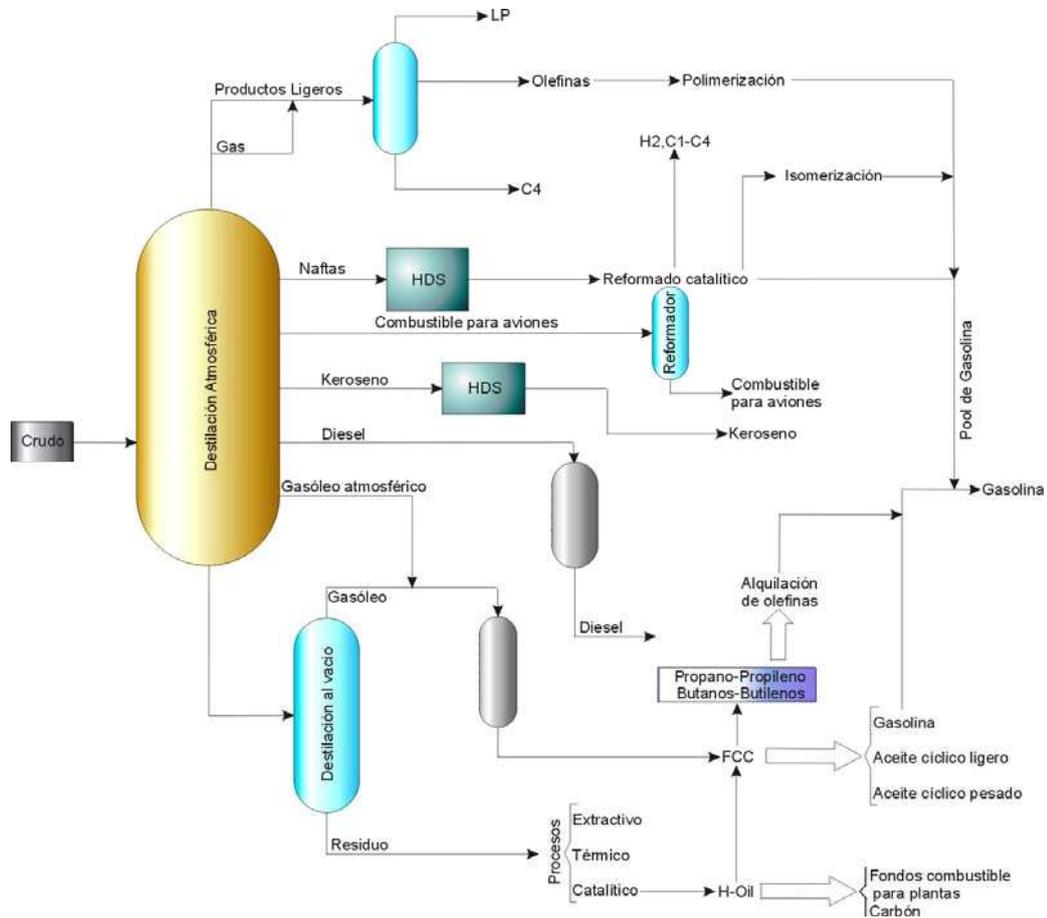


Figura 2.1. Esquema simplificado de una refinería típica del petróleo.

La composición en cada uno de los cortes varía significativamente, por ejemplo el gas LP está compuesto de parafinas e isoparafinas C₁-C₅, mientras que la gasolina, está compuesta por hidrocarburos C₅-C₁₀, principalmente isoparafinas, naftenos, algunos compuestos aromáticos y pequeñas cantidades de azufre. Otros combustibles como el diesel y el queroseno están constituidos por hidrocarburos C₁₀-C₁₄, y en su mayoría son isoparafinas, naftenos de un solo anillo y en menor concentración compuestos aromáticos, además de pequeñas concentraciones de azufre. Las fracciones intermedias como el aceite cíclico ligero (ACL) (C₁₀-C₁₄) están constituidas principalmente por compuestos monoaromáticos y poliaromáticos, naftenos, algunas

isoparafinas y compuestos azufrados. Por otro lado, las fracciones pesadas (C22+) están constituidas por hidrocarburos de elevado peso molecular, principalmente compuestos poliaromáticos, naftenos, nafteno-aromáticos, asfaltos, además de una gran cantidad de azufre y nitrógeno (Le Page, 1978).

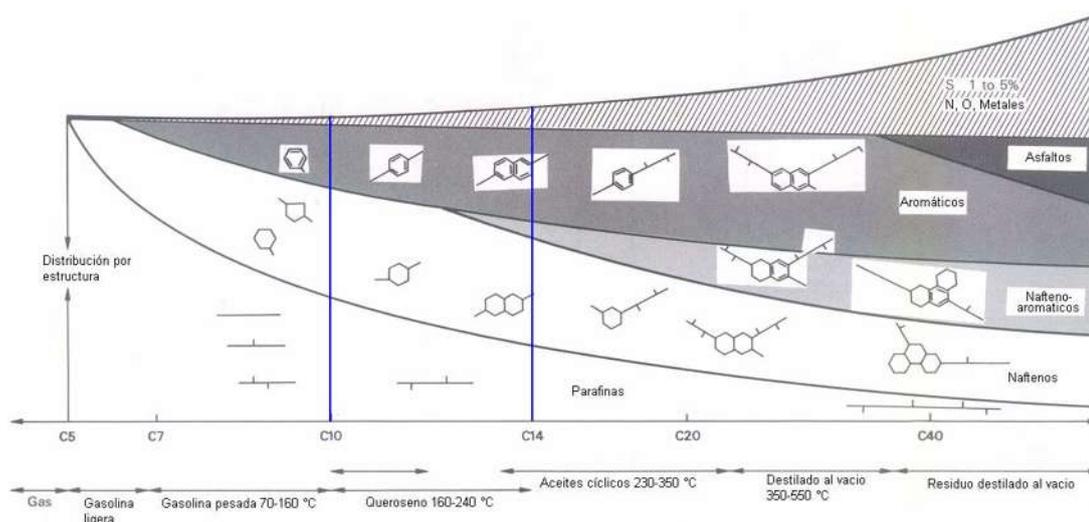


Figura 2.2. Esquema simplificado de composición de las diferentes fracciones de la refinación del petróleo presentado por Le Page, 1978.

Entre los cortes intermedios y pesados existen fracciones que no están siendo aprovechadas adecuadamente. Uno de estos cortes es el ACL, proveniente de la unidad de desintegración catalítica (FCC). El ACL normalmente tiene un alto contenido de compuestos aromáticos y poliaromáticos. Esta corriente usualmente se encuentra en el mismo intervalo de ebullición del diesel, sin embargo, no puede ser incorporado directamente a las corrientes del diesel o la gasolina debido a su alto contenido de compuestos aromáticos, alrededor de un 70% en peso, de los cuales un 24% son mono-aromáticos, 31% son di-aromáticos y 12% tri-aromáticos o de mayor peso molecular (Corma y col. 2001).

Por lo tanto, para transformar los compuestos aromáticos y poliaromáticos presentes en el ACL, en compuestos de alto valor, que puedan ser utilizados en la formulación de la gasolina o el diesel, es necesaria la implementación de un proceso de hidroconversión.

En efecto los compuestos de alto valor utilizados en la formulación de la gasolina o el diesel se caracterizan por su número de octano (en el caso de la gasolina) o su número de cetano (diesel). En la Figura 2.3 se muestran los números de cetano para diferentes tipos de hidrocarburos, en esta figura se observa que los compuestos poliaromáticos (naftalenos) exhiben bajos números de cetano, mientras que compuestos como aromáticos de un sólo anillo, iso-parafinas, n-parafinas, olefinas y naftenos presentan altos números de cetano y estos son los principales constituyentes del diesel (Odette y Kennedy, 2000; Reesink y col., 2000).

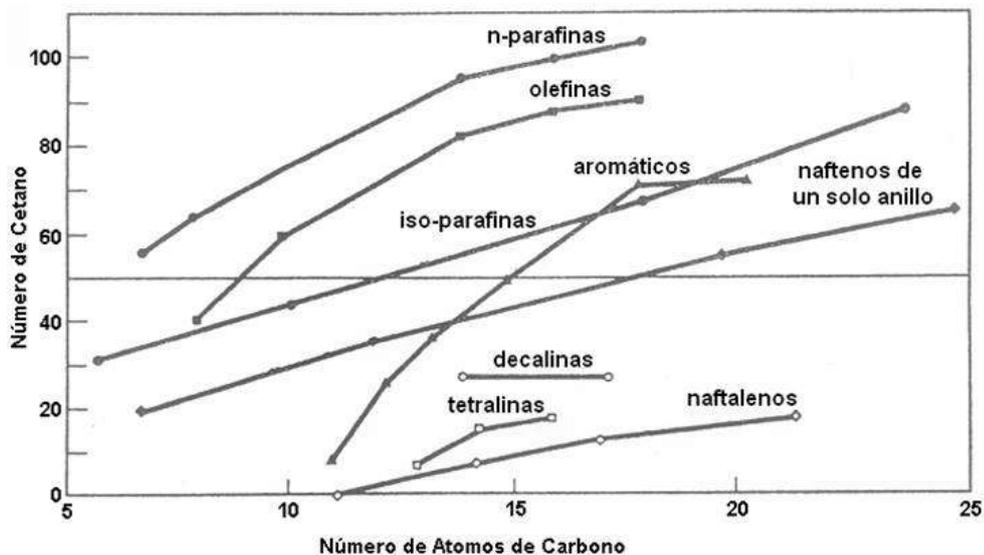


Figura 2.3. Números de Cetano para diferentes hidrocarburos.

2.2 Procesos de Hidroconversión

Los procesos de hidroconversión empleados en la industria de la refinación del petróleo, son procesos catalíticos de transformación selectiva en donde compuestos de bajo valor se convierten selectivamente a compuestos de mayor valor, por medio del rompimiento de enlaces carbono-carbono acompañados por una hidrogenación simultánea o secuencial.

Específicamente, la hidroconversión de compuestos aromáticos policíclicos procede por medio de la formación de anillos saturados terminales de los compuestos aromáticos originales. Estos compuestos presentan isomerización del anillo saturado a un anillo de 5 miembros que después experimenta apertura del anillo, produciendo compuestos aromáticos alquilados, los cuales contienen un menor número de anillos

aromáticos que los aromáticos originales. Por consiguiente la hidrogenación de los anillos aromáticos, la isomerización y la apertura de los anillos saturados son pasos claves en el proceso de hidroconversión (Raichle y col., 2002). Este tipo de reacciones se llevan a cabo sobre catalizadores bifuncionales, con un componente ácido que permita llevar a cabo las reacciones de desintegración, apertura de anillo e isomerización de las moléculas de los hidrocarburos y un componente metálico que le proporcione la función hidrogenante y deshidrogenante al catalizador (Scherzer y Gruia, 1996).

El balance entre los sitios ácidos y los sitios metálicos que se establezca en el catalizador bifuncional tiene una importante influencia en la actividad y la selectividad del proceso. Esto ha sido observado en procesos de hidroconversión e hidroisomerización de n-parafinas (Alvarez y col., 1996; Girgis y col., 1996; Weitkamp y Ernst 1994), en la hidroconversión del benceno (Wang y col. 1999) y naftenos C10 (Lemberton y col. 1997).

2.3 Catalizador Bifuncional.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los catalizadores bifuncionales están constituidos por un componente ácido y un componente metálico, sobre los cuales se llevan a cabo las reacciones que permiten la transformación de compuestos de bajo valor a compuestos de alto valor en los procesos de hidroconversión.

2.3.1 Componente ácido.

El uso de zeolitas como componente ácido en catalizadores bifuncionales presenta ciertas ventajas con respecto a los soportes de sílica-alúmina amorfos:

- i) presenta una gran actividad catalítica,
- ii) presentan selectividad de forma
- iii) baja depositación de coque y
- iv) resistencia al envenenamiento por la presencia de nitrógeno.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas. Las zeolitas son estructuras tridimensionales construidas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , los cuales se unen

compartiendo iones oxígeno creando un exceso de carga negativa, que requiere de la presencia de un ión positivo (Na^+ , K^+ , etc.), para lograr la neutralidad eléctrica de la red cristalina. Cuando la forma catiónica de cualquier zeolita es convertida a su forma protónica (H^+), se dice que la zeolita está acidificada y la acidez de Brønsted del aluminosilicato puede llegar a ser similar a la del H_2SO_4 (Scherzer y Gruia, 1996). La acidez en una zeolita depende del número de Al^{3+} presentes en la red cristalina, en otras palabras las zeolitas con una baja relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ son altamente ácidas, ya que cada uno de estos está asociado a un sitio ácido de Brønsted. Del mismo modo el número de sitios ácidos decrece cuando se incrementa su relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cuando el hidrógeno (protón) de la estructura de la zeolita exhibe la propiedad de actuar como un protón, donador se dice que se tiene un sitio ácido de Brønsted (Ward, 1976; Breck 1974). Cuando la zeolita es calentada a $550\text{ }^\circ\text{C}$, los enlaces $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ se rompen, dando lugar a un sitio ácido de Lewis y agua. En la Figura 2.4 se muestra la reacción que se lleva a cabo durante la calcinación de la zeolita a $550\text{ }^\circ\text{C}$ dando lugar a un sitio ácido de Lewis.

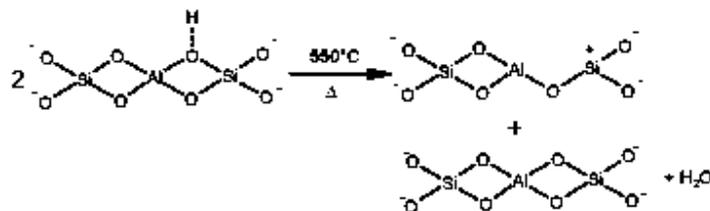


Figura 2.4. Calcinación a $550\text{ }^\circ\text{C}$ de la zeolita originando sitios ácidos de Lewis.

En este trabajo el componente seleccionado para la función ácida en el catalizador bifuncional fue la zeolita Mordenita. La Mordenita es una zeolita de tamaño de poro grande con dos tipos de cavidades (Figura 2.5), un canal principal formado por anillos de 12 miembros (Figura 2.6) ($0.67 \times 0.79\text{ nm}$) y otro canal perpendicular al plano circunscrito por anillos de 8 miembros (Figura 2.7), el cual presenta un diámetro más pequeño ($0.26 \times 0.57\text{ nm}$) (Demuth y col. 2000) y no está disponible para la adsorción de moléculas grandes (Bucko y col. 2002).

En la Mordenita, cualquier reacción química que involucre moléculas grandes puede ocurrir únicamente en el canal principal y solamente moléculas pequeñas pueden interactuar con los sitios ácidos de Brønsted localizados en el interior de ésta.

El tamaño y la forma del poro principal es por lo tanto crucial para la difusión de la molécula en el interior de la zeolita.

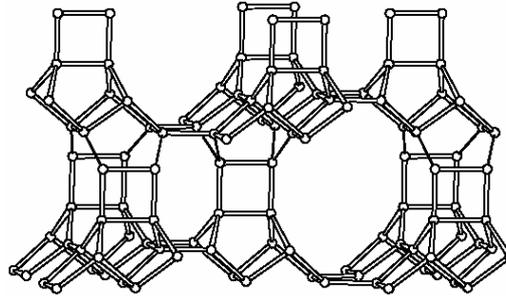


Figura 2.5. Estructura de la zeolita Mordenita.

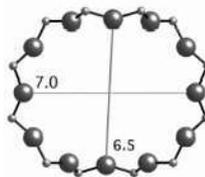


Figura 2.6. Dimensiones del anillo de 12 miembros (Å)

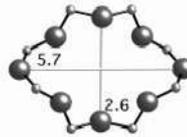


Figura 2.7. Dimensiones de anillo de 8 miembros (Å).

Por lo tanto, en este trabajo se espera que al emplear la Mordenita como soporte ácido, esta presente una gran actividad catalítica debido a su alta densidad de sitios ácidos (Chen y col. 1996); además de que permita la difusión de reactivos y productos en las cavidades de la zeolita, alcanzando así los sitios ácidos internos y principalmente evite la formación de coque (carbón) debido a los efectos de selectividad de forma.

2.3.1.1 Selectividad de forma en zeolitas.

La selectividad de forma es una de las principales características de las zeolitas. Weisz y Frillette en 1960 fueron los primeros en describir la selectividad de forma. Las zeolitas presentan selectividad de forma en 3 tipos.

2.3.1.1.1 Selectividad de forma por exclusión de tamaño.

Selectividad de forma hacia reactivos.

Esto resulta de la difusividad limitada de algunos reactantes que no pueden penetrar efectivamente y difundirse dentro del cristal. El poro de la zeolita es tal que admite solo ciertas moléculas pequeñas de los reactivos y excluye grandes moléculas y de esta manera en la mezcla de reacción sólo las moléculas que puedan penetrar en los poros reaccionan efectivamente (Figura 2.8) (Chen y col. 1994).

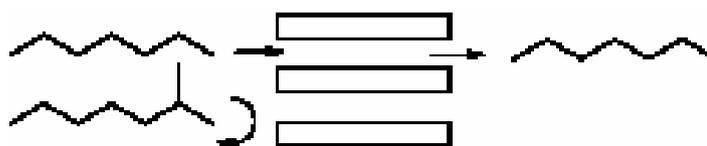


Figura 2.8. Selectividad de forma hacia reactivos.

Selectividad de forma hacia los productos.

Este tipo de selectividad se presenta cuando únicamente ciertos productos con el tamaño y forma apropiados pueden difundirse a través de los poros de la zeolita. Por ejemplo, en la metilación del tolueno el para-xileno es el producto principal en zeolitas modificadas, en comparación con los isómeros orto- y meta, debido a las restricciones por el tamaño de poro (Figura 2.9) (Chen y col. 1996).

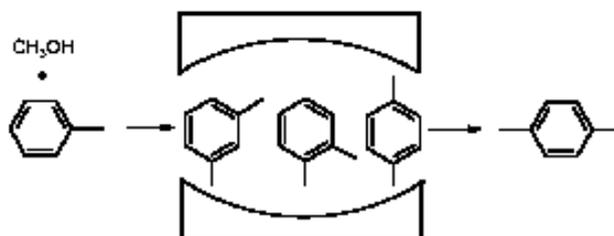


Figura 2.9. Selectividad de forma hacia productos.

2.3.1.1.2 Selectividad de forma por difusión configuracional.

La difusión molecular en las zeolitas se lleva a cabo en un régimen diferente al que se presenta en las partículas de catalizadores mesoporosos, en donde la difusividad no depende de la concentración ni de la presión y es conocida como difusividad de Knudsen, ya que el transporte de masa en el espacio intercrystalino de las zeolitas está fuertemente influenciado por las interacciones entre las moléculas difundidas y las paredes de los canales de la zeolita. Weisz en 1973 utilizó el término configuracional para identificar este régimen difusional. En poros de dimensiones

moleculares, es difícil imaginar que exista un equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato, dentro de los poros como existe en las cavidades capilares. En muchos casos dos moléculas adsorbidas no pueden pasar al mismo tiempo por los canales, de tal modo que ocurre un movimiento molecular en donde las moléculas pasan de un sitio intercrystalino a otro. Dependiendo de lo similar del tamaño de las moléculas con la dimensión de los poros de la zeolita, la difusividad intracrystalina puede variar en el intervalo de 10^{-4} a menos de 10^{-6} cm^2/seg .

Un ejemplo del efecto de la difusión configuracional sobre la selectividad hacia aromáticos, se encuentra en el proceso de alquilación de aromáticos y reacciones de dismutación del tolueno. Al aumentar el tamaño de cristal de la zeolita ZSM5, se acentúan las resistencias difusionales, debido a la difusión lenta de los isómeros más voluminosos (orto y meta), reduciendo la producción de estos isómeros, e incrementando la producción del isómero para (Chen y col 1996).

2.3.1.1.3 Selectividad de forma hacia estados de transición.

La selectividad hacia los estados de transición es otro tipo de selectividad de forma que es regularmente confundida por la selectividad debida a la difusión configuracional. Este tipo de selectividad ocurre cuando ambos, las moléculas de reactivo y de producto, son lo suficientemente pequeñas para difundirse a través de los canales intracrystalinos, pero los productos intermedios de reacción son de mayor tamaño que estos (reactivos y productos) de tal modo que estas reacciones son inhibidas debido a las restricciones en el espacio interior del poro por el correspondiente estado de transición. Este tipo de selectividad tal vez es una de las propiedades más importantes de las zeolitas de poro mediano. Este tipo de selectividad fue primeramente propuesta por Csicsery en 1971, cuando observó la ausencia de trialquilbencenos en los productos de dismutación de un dialquilbenceno sobre H-mordenita, una zeolita de poro grande. La H-mordenita absorbe fácilmente los trialquilbencenos sin difusión configuracional. Csicsery en 1971 observó que la reacción de dismutación bimolecular eran inhibidas debido al tamaño del compuesto intermediario, el difenilmetano que requiere más espacio que el disponible dentro de los canales de la mordenita (Figura 2.10). Sin embargo cuando los compuestos intermedios pueden difundirse por los

canales de la zeolita se pueden llevar a cabo reacciones de dismutación generando moléculas de alto peso molecular.

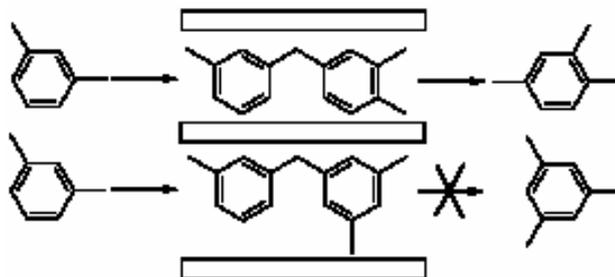


Figura 2.10. Selectividad de forma hacia estados de transición

2.3.2 Componente Metálico

En los procesos de hidroconversión han sido evaluados una gran cantidad de metales para la función hidrogenante del catalizador bifuncional, los más utilizados son los metales nobles (platino y paladio) y sulfuros de metales de transición de los grupos VIA (molibdeno y tungsteno) y del grupo VIIA (cobalto y níquel). La actividad hidrogenante de los metales empleados en procesos de hidroconversión decrece en el siguiente orden (Maxwell, 1987): Metal noble (Pt, Pd) > Sulfuro de metal de transición > Sulfuro de metal noble.

En esta tesis el metal seleccionado para la función hidrogenante-deshidrogenante en el catalizador bifuncional es el platino (Pt), ya que en la hidroconversión de compuestos poliaromáticos se requiere un catalizador con un carácter hidrogenante fuerte para lograr la hidrogenación de los anillos aromáticos, adicionalmente el platino impregnado en zeolitas ha presentado resistencia a la contaminación por la presencia de azufre en los procesos de hidroconversión (Petitto y col. 2002).

Además del metal empleado para la función hidrogenante del catalizador, la dispersión del metal influye de manera importante en la actividad hidrogenante del catalizador. El método de preparación es importante para lograr una alta dispersión del metal y así una alta actividad hidrogenante del catalizador. Por ejemplo se ha encontrado que cuando se prepara un catalizador bifuncional con un metal noble por el método de mojado incipiente con una composición de metal $\leq 1\%$ en peso, el metal se distribuye uniformemente logrando una alta dispersión (Scherzer y Gruia, 1996).

2.4 Selección del compuesto poliaromático.

Debido a que el ACL es una mezcla compleja que contiene alrededor de un 70% en volumen de compuestos aromáticos, con moléculas con diferente tamaño y diversos sustituyentes alquilo; en estas tesis se eligió al 2-metilnaftaleno como compuesto modelo de los poliaromáticos presentes en el ACL. Debido al tamaño de poros de la zeolita seleccionada (Mordenita), se espera que las moléculas del 2-metilnaftaleno se difundan a través de sus canales. En la Figura 2.11 se compara el diámetro crítico de algunas moléculas con el diámetro (en nanómetros) de los canales de la Mordenita y de la zeolita ZSM-5.

Nomura M. y col. en 1996 estudiaron la difusión de moléculas de diámetro crítico grande como el fenantreno o el pireno a través de los canales de las zeolitas ZSM-5, Mordenita y la zeolita de tipo Y, donde los resultados sugieren que estas moléculas se difunden libremente a través de los canales de la Mordenita. Por lo tanto se espera que las moléculas de 2-metilnaftaleno se puedan difundir libremente en los poros de la Mordenita y así poder acceder a los sitios ácidos que se encuentran en el interior de sus poros.

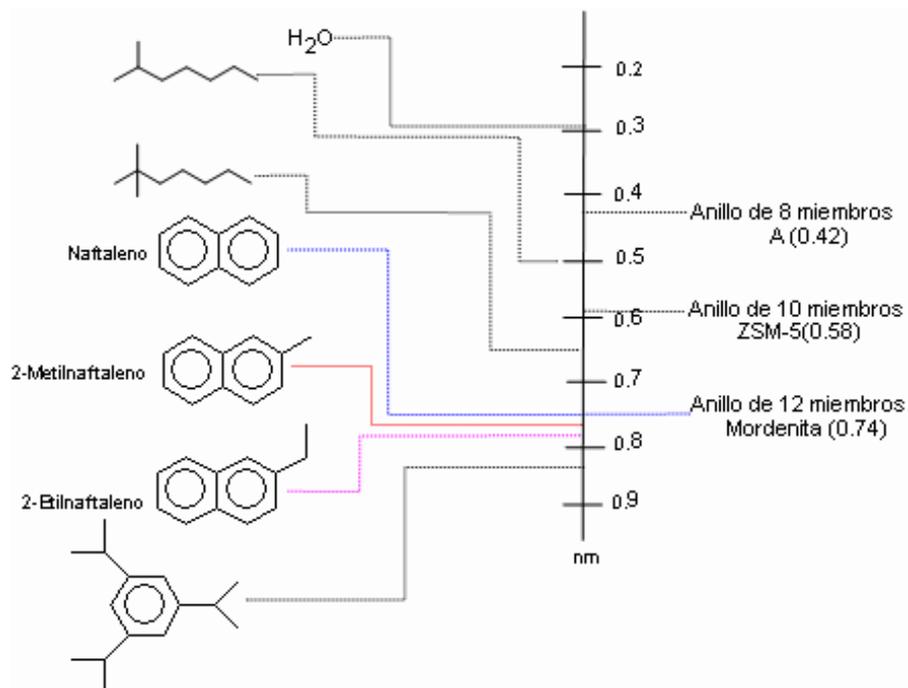


Figura 2.11. Comparación de diámetros críticos de algunas moléculas y el tamaño de poro de la Mordenita.

2.5 Factibilidad Termodinámica de la hidroconversión del 2-Metilnaftaleno.

El análisis de la factibilidad termodinámica del proceso de hidroconversión del 2-metilnaftaleno es necesario para de esta manera fijar las condiciones experimentales a las cuales realizar el estudio de reacción.

La energía libre de Gibbs, G° , es una propiedad de las especies puras y depende únicamente de la temperatura. Para la reacción en equilibrio,



El cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG , determina si la reacción es termodinámicamente factible. El cambio en la energía libre de Gibbs debe ser negativo y el valor de la constante de equilibrio, K debe ser mayor a la unidad. La relación entre ΔG y K es:

$$\Delta G = \sum (n_i G_i^0)_{\text{productos}} - \sum (n_i G_i^0)_{\text{reactivos}} = -RT \ln K \quad (2.2)$$

La constante de equilibrio es una función de la temperatura y su cálculo es importante para fijar la temperatura a la cual se ha de llevar el estudio de reacción.

Los procesos de hidroconversión de los poliaromáticos inician con la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos. Y en general las reacciones de hidrogenación de aromáticos y poliaromáticos son reacciones exotérmicas, en donde la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. Frye (1962), y Frye y Weitkamp (1969) presentan constantes de equilibrio para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos a diferentes temperaturas (Tabla 2.1). En esta tabla se muestra que las constantes de equilibrio disminuyen al aumentar la temperatura, además se observa que termodinámicamente es menos factible la hidrogenación completa de los anillos aromáticos del naftaleno para producir decalina y no así la formación de tetralina.

Por otro lado Bouchy y col. en 1993, presentaron valores de constantes de equilibrio termodinámico experimentales para la primera hidrogenación de metilnaftalenos, en donde se obtiene como productos principales las metiltetralinas (Tabla 2.2).

Bounchy y col. en 1993 en su experimentación encontraron rendimientos satisfactorios que muestran que el equilibrio termodinámico puede ser alcanzado a 400°C.

Además de los datos de las constantes de equilibrio, para la hidrogenación de compuestos aromáticos y poliaromáticos, están disponibles en la literatura datos de constantes de equilibrio para la conversión de algunos compuestos aromáticos y poliaromáticos en isoparafinas y cicloparafinas. Demirel y Wisser en 1998 presentaron datos de constantes de equilibrio calculados a partir de la Ec. (2.2) para la conversión de aromáticos y poliaromáticos a 225°C, 325°C y 425°C, y una presión de hidrógeno de 6.894 MPa. Estos resultados se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.1. Constantes de equilibrio para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos.

Reacción	K		
	300 °C	350°C	400°C
Naftaleno + 2H ₂ ↔ tetralina	0.0676	0.0089	0.0017
Naftaleno + 4H ₂ cis-Decalina	7.2x10 ⁻⁵	3.7x10 ⁻⁷	5.6x10 ⁻⁹
Indeno + H ₂ ↔ Indano	269.15	60.25	17.37
Indano + 3H ₂ ↔ cis-Hidroindano	0.0038	8.9x10 ⁻⁵	
Fenantreno + H ₂ ↔ 9,10 dihidrofenantreno	0.0269	0.0114	0.0056

Tabla 2.2. Constantes de equilibrio experimentales para la primera hidrogenación de metilnaftalenos, produciendo metiltetralinas.

Reacciones	K _{TN} (400°C) (atm ⁻²)
1-metilnaftaleno ↔ (1-metiltetralina + 5-metiltetralina)	6.80x10 ⁻⁴
2-metilnaftaleno ↔ (2-metiltetralina + 6-metiltetralina)	7.30x10 ⁻⁴

Dados los valores encontrados de las constantes de equilibrio se puede asegurar que las reacciones presentadas son termodinámicamente factibles. En la tabla 2.3 se observa que las constantes de equilibrio son muy altas a 225°C indicando que se pueden alcanzar grandes concentraciones de estos productos en el equilibrio. A 325°C, muchas de las constantes de equilibrio son altas, mientras que a 425°C la mayoría de las constantes de equilibrio son menores a la unidad, por lo que a esta temperatura se

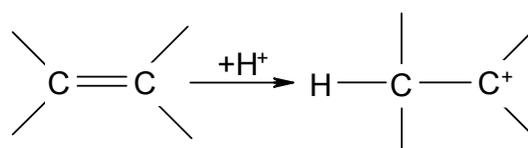
obtienen bajos rendimientos de compuestos de alto valor. Por lo tanto para este trabajo se determinó que la temperatura apropiada, para alcanzar altos rendimientos de compuestos de alto valor, se encuentra entre los 225 y los 325 °C.

Tabla 2.3. Constantes de equilibrio para algunas reacciones de conversión de compuestos aromáticos en cicloparafinas e iso-parafinas.

Reacción	K, constante de equilibrio		
	225°C	325°C	425°C
Naftaleno + 7H ₂ ↔ 2 n-Pentano	1.3x10 ¹⁰	2.6 x10 ⁸	1.856
Naftaleno + 7H ₂ ↔ 2 iso-Pentano	1.9 x10 ¹⁰	3.8 x10 ⁹	12.21
Naftaleno + 7H ₂ ↔ 4,5-Dimetiloctano	7333	146.7	6.0 x10 ⁻⁶
Naftaleno + 7H ₂ ↔ 4-Isopropilheptano	5765	115.3	4.5 x10 ⁻⁶
Naftaleno + 7H ₂ ↔ 2-Metil-3etilheptano	14038.8	280.8	4.3 x10 ⁻⁸
Naftaleno + 6H ₂ ↔ Ciclohexano + n-Butano	2.9 x10 ⁷	5.9 x10 ⁵	0.022
2 Naftaleno + 12H ₂ ↔ 2 Metilciclohexano + Metilciclopentano	3.3 x10 ¹⁰	6.6 x10 ⁸	4.1 x10 ⁻⁵
Tetralina + 5H ₂ ↔ 4,5-Dimetiloctano	711.1	14.23	1.1 x10 ⁻⁴
Tetralina + 5H ₂ ↔ 3,5-Dimetiloctano	38.3	76.63	5.3 x10 ⁻⁴
Tetralina + 5H ₂ ↔ 4-Isopropilheptano	559.1	11.19	8.2 x10 ⁻⁵
Tetralina + 5H ₂ ↔ 2-Metil-3-etilheptano	1362	27.24	2.1 x10 ⁻⁴
Tetralina + 5H ₂ ↔ 2 iso-Pentano	1.0 x10 ¹⁰	2.1 x10 ⁸	149.9
2 Tetralina + 9H ₂ ↔ 2 Ciclohexano + 2,2,4-Trimetilpentano	8.2 x10 ⁶	1.7 x10 ⁵	3.3 x10 ⁻⁵
2 Tetralina + 8H ₂ ↔ 2 Ciclohexano + 1,1-Dimetilciclohexano	1.6 x10 ⁶	3.2 x10 ⁴	3.7 x10 ⁻⁵

2.6 Reacciones de hidroconversión importantes.

En los procesos de hidroconversión sobre catalizadores bifuncionales se llevan a cabo reacciones en los sitios metálicos y en los sitios ácidos. Cuando la función ácida del catalizador la proporciona una zeolita en su forma protónica, las reacciones de los hidrocarburos se realizan mediante la formación de intermediarios denominados iones carbenio. Estos iones se forman por la adición de un protón, H⁺, a una olefina (2.3).



(2.3)

Los iones carbenio contienen un átomo de carbono electrónicamente deficiente con hibridación sp^2 , los cuales ante impedimentos estéricos tienden a ser planares. Dependiendo del número de átomos de carbono que están unidos al carbono electrónicamente deficiente existen 3 tipos de iones carbenio (Tabla 2.4) (Sie, 1992).

Tabla 2.4. Tipos de Iones Carbenio.

Tipo de Ion	Ion Carbenio
Primario	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C}^+ \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$
Secundario	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HCH} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{HC} - \text{C}^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$
Terciario	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HCH} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{HC} - \text{C}^+ \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{HCH} \\ \\ \text{H} \end{array}$

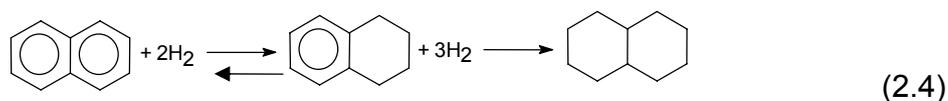
El orden en que se incrementa la estabilidad de los iones carbenio es el siguiente: primario < secundario < terciario.

2.6.1 Reacciones de hidroconversión de aromáticos policíclicos.

Los mecanismos de reacción de hidroconversión de aromáticos policíclicos son complejos e involucran hidrogenación, isomerización, contracción de anillo, apertura de anillo (hidrodeciclación), hidrodealquilación y craqueo. A continuación se describen cada una de las reacciones principales que se llevan a cabo en la hidroconversión de compuestos poliaromáticos.

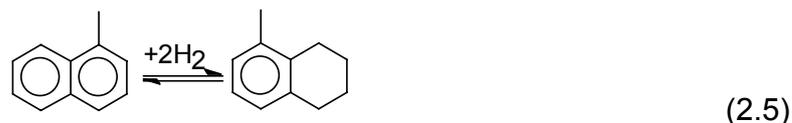
2.6.1.1 Hidrogenación de aromáticos.

Como ya se ha mencionado las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo sobre sitios metálicos. En particular, la hidrogenación de los dos anillos aromáticos del naftaleno se realiza en dos etapas (2.4):



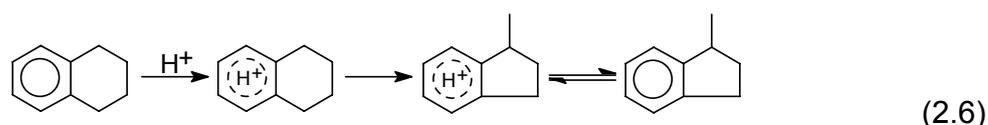
En la primera etapa de la hidrogenación del naftaleno sólo se produce la tetralina, mientras que en la segunda etapa se pueden producir decalinas en sus dos formas cis y trans. Waterman y col. establecieron que cuando el naftaleno se hidrogena sobre soportes de níquel a una presión de 100 kg/cm^2 y temperaturas superiores a 200°C , se produce la tetralina, sin embargo, con este catalizador no es posible una hidrogenación adicional. Pero utilizando un catalizador con un carácter hidrogenante más fuerte, la tetralina puede ser hidrogenada a decalina (mezcla de isómeros cis y trans) a temperaturas bajas como 100°C (Scherzer y Gruia, 1996).

Cuando se tienen compuestos poliaromáticos con algún sustituyente como el 1-metilnaftaleno, en la primera etapa de hidrogenación se ha observado una mayor selectividad hacia la formación de 5-metiltetralina, esto se debe a que el anillo que no tiene el sustituyente metilo exhibe un menor carácter aromático (Bouchy y col. 1993, Miki y Sugimoto, 1995 y Petitto y col. 2002) (2.5).



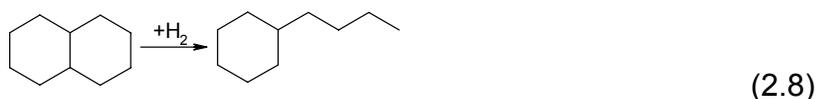
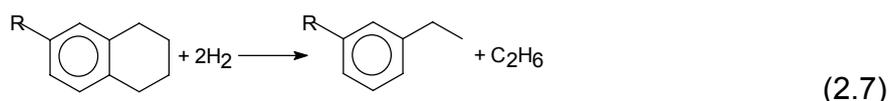
2.6.1.2 Contracción de anillo.

A partir de los productos de la primera hidrogenación del naftaleno, en los sitios ácidos se llevan a cabo reacciones de contracción de anillo que producen indanos con sustituyentes metilo (2.6).

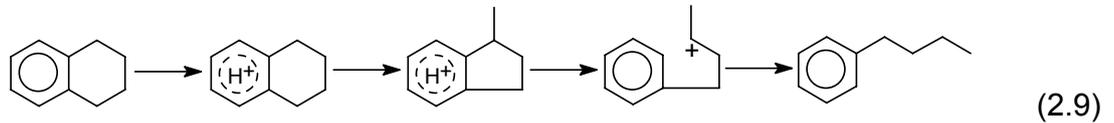


2.6.1.3 Apertura de anillo (hidrode ciclación).

Las reacciones de hidrode ciclación se dan únicamente sobre anillos saturados, para producir alquil-aromáticos (2.7) y alquil-naftenos (2.8) (Santikunaporn y col., 2004).

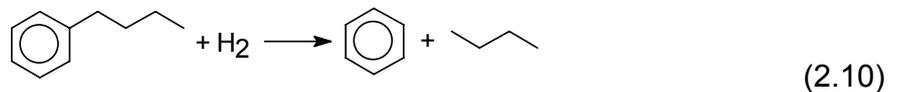


Sato y col. (1999) presentan un esquema de reacción de apertura del anillo saturado de la tetralina, en donde se presenta la formación de metilindanos como intermediarios (2.9).



2.6.1.4 Hidrodealquilación

En estas reacciones las cadenas laterales de los compuestos cíclicos, (aromáticos y naftenos) son desintegradas produciendo parafinas o isoparafinas (2.10).

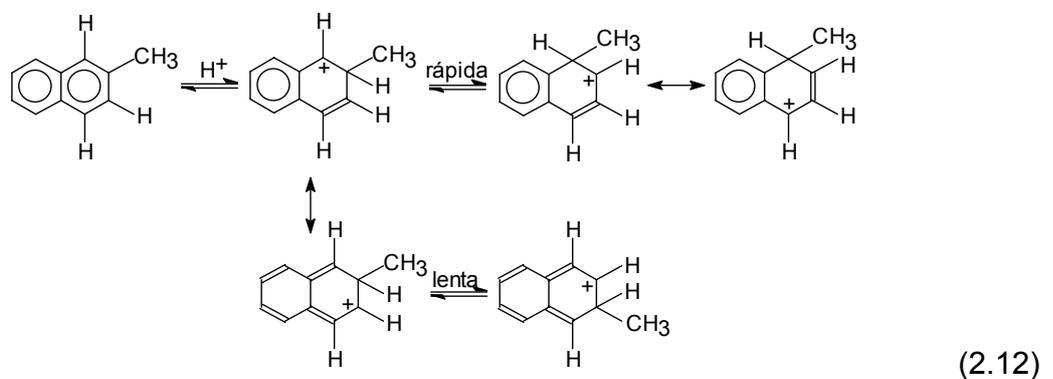


2.6.1.5 Isomerización.

Las reacciones de isomerización son reversibles (2.11) y cuando se realizan sobre zeolitas, la formación de isómeros voluminosos está limitada por efectos de selectividad de forma, como se mencionó anteriormente.

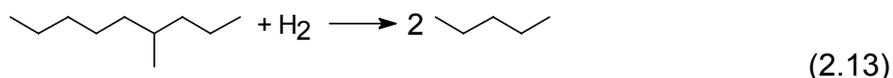


Los metilnaftalenos también presentan isomerización de posición del sustituyente metilo. La interconversión del sustituyente entre las posiciones α - β es rápida y no involucra la pérdida de aromaticidad de ninguno de los dos anillos aromáticos (Pines, 1981) (2.12).



2.6.1.6 Reacciones de desintegración (craqueo).

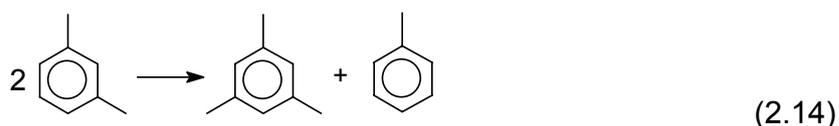
Las reacciones de desintegración producen hidrocarburos de bajo peso molecular (2.13).



No es deseable la desintegración excesiva en los procesos de hidroconversión de compuestos poliaromáticos, ya que origina la pérdida de rendimiento líquido, al producir una gran cantidad de ligeros.

2.6.1.7 Dismutación.

Las reacciones de dismutación producen compuestos aromáticos alquilados (2.14).



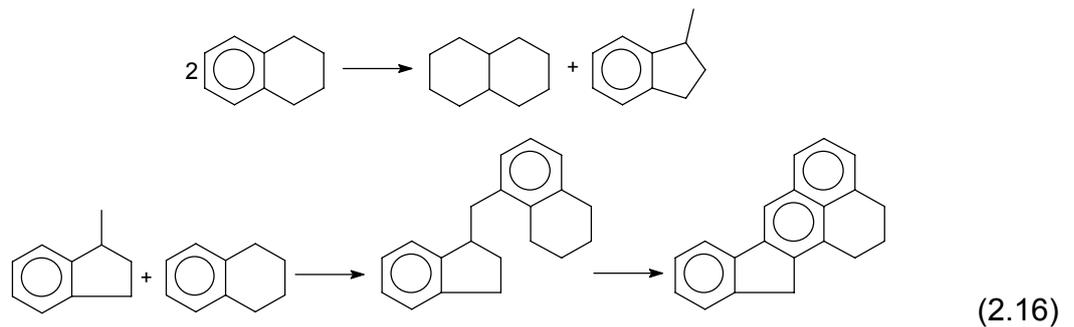
Los mecanismos de estas reacciones no han sido bien establecidos en la literatura. Al igual que las reacciones de isomerización, la formación de compuestos de gran tamaño se ve limitada por la selectividad de forma, cuando estas reacciones se llevan a cabo en zeolitas de poros medianos como soporte ácido.

2.6.1.8 Formación de coque

La formación de residuos de carbón que permanece atrapado en el catalizador desactivándolo, es una parte característica de un gran número de reacciones catalíticas de conversión de hidrocarburos. Este residuo no es carbón puro, pero está compuesto de una mezcla de hidrocarburos altamente insaturados con una relación atómica de hidrógeno a carbón que varía de 0.3 a 1.0, dependiendo de las condiciones de formación del coque. La ruta de reacción típica de la formación de coque es la siguiente (2.15):



Sato y col. (1999) sugieren la siguiente ruta de reacción de la formación de coque en la hidroconversión de tetralina sobre un catalizador NiW/USY zeolita (2.16).



Es evidente que la formación de coque, es absolutamente indeseable en la hidroconversión de poliaromáticos, ya que esto provoca la desactivación del catalizador. Al utilizar a la Mordenita como soporte ácido del catalizador bifuncional, se espera que no exista una formación importante de coque en sus canales, ya que estos no tienen espacio suficiente para acomodar compuestos voluminosos.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología y condiciones experimentales a las cuales se llevó a cabo la preparación de los catalizadores y el estudio catalítico, además de presentar una breve explicación de los fundamentos teóricos sobre las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores. En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de flujo por bloques que muestra la secuencia de la metodología experimental.

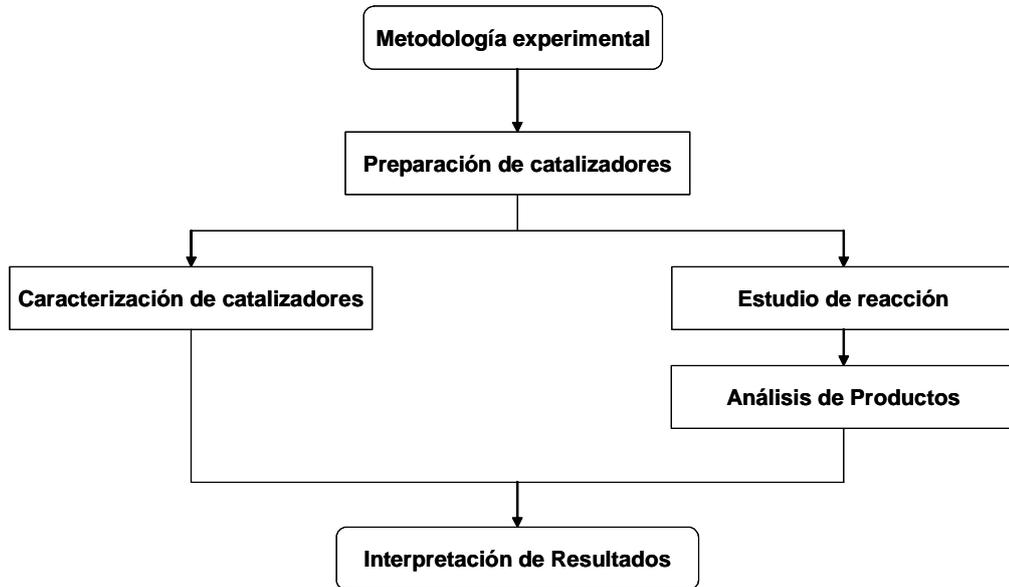


Figura 3.1. Diagrama de flujo por bloques de la metodología experimental.

3.1 Preparación de los catalizadores.

Se utilizó la zeolita Mordenita de la compañía Zeolyst, como función ácida de los catalizadores. Se emplearon dos zeolitas de diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tabla 3.1) una en forma ácida y la otra en forma sódica.

Tabla 3.1 Zeolitas utilizadas para la preparación de catalizadores bifuncionales.

Forma catiónica nominal de la Mordenita	Nomenclatura	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Relación molar	Na_2O % en peso	Área superficial m^2/gr
Sodio	$\text{Na}(x)\text{HMOR}$	13	3.6	425
Hidrógeno	HMOR	20	0.08	500

x = % en peso de sodio

Se prepararon catalizadores con diferente relación ácido/metal: i) modificando la función ácida (contenido de sodio en la Mordenita) manteniendo fija la función metálica y ii) variando la función metálica (carga de platino) manteniendo fija la función ácida. La preparación de estos catalizadores se describe a continuación.

i) Partiendo de la mordenita sódica ($\text{Na}(x)\text{HMOR}$), se prepararon 4 catalizadores, variando el contenido de sodio por medio de intercambio iónico con nitrato de amonio (NH_4NO_3) seguida de calcinación, con el fin de modificar la concentración de sitios ácidos en la zeolita. Para la preparación de los catalizadores se utilizó una relación de volumen de solución de NH_4NO_3 (2N)/peso de zeolita = 10, esta solución se llevó a agitación durante 3 hrs a temperatura ambiente; después se llevó a filtración y lavado con 2 veces el volumen de la solución, secado a 333 K y calcinación a 673 K durante 3 horas con una rampa de calentamiento de 2.77 K min^{-1} . Bajo este procedimiento se prepararon 3 catalizadores con 1, 2 y 4 procesos de intercambio iónico. La impregnación del platino se hizo por el método de mojado incipiente con una solución de Nitrato de tetraminplatino $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ (NTAPt) a la concentración apropiada para obtener una carga de 0.5% en peso de Pt. La calcinación se llevó a cabo a 673 K durante 4 hrs con una rampa de calentamiento de $2.77 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

ii) Utilizando la mordenita protónica (HMOR) se prepararon 3 catalizadores con cargas de platino de 0.05, 0.5, y 1 % en peso; por el método de mojado incipiente con una solución de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ a la concentración apropiada, para obtener las cargas de metal requeridas. La calcinación se realizó a las mismas condiciones que los catalizadores de mordenita sódica. Todos los catalizadores preparados se presentan en la Tabla 3.2 donde también se indica como se modificó la relación ácido/metal para los diferentes catalizadores.

Los catalizadores impregnados y calcinados se redujeron *ex situ* en un reactor empacado de flujo continuo, a una temperatura de 673 K con una rampa de calentamiento de 5 K/min durante 3 horas, utilizando un flujo de hidrógeno a 10 ml/min. En el calentamiento y enfriamiento se hizo fluir nitrógeno con una velocidad de flujo de 10 ml/min.

Tabla 3.2 Catalizadores preparados para el estudio de hidroconversión del 2-Metilnaftaleno.

		Clave del catalizador	% en peso de Platino	
	Mordenita Protónica	1.0%Pt/HMOR	1	Aumenta la relación ácido/metal ↓
		0.5%Pt/HMOR	0.5	
		0.05%Pt/HMOR	0.05	
Aumenta la relación ácido/metal ↓	Mordenita Sódica	0.5%Pt/Na(2.17)HMOR	0.5	
		0.5%Pt/Na(0.19)HMOR	0.5	
		0.5%Pt/Na(0.02)HMOR	0.5	
		0.5%Pt/Na(0.01)HMOR	0.5	

3.2 Estudio de reacción.

Las reacciones de hidroconversión se realizaron en un reactor tipo batch con agitación, marca Parr Instruments de la serie 4570/80 (Figura 3.2), el cual está diseñado para operar a altas presiones y temperaturas. Las reacciones se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones de operación:

- Presión de Hidrógeno: 4.13 MPa.
- Temperatura: 523, 548 y 573 K.
- Alimentación: Gramos de compuesto modelo/gramos de catalizador: 15.
- Composición de la carga: 3% peso de 2-metilnaftaleno en n-decano.

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases en un cromatógrafo HP 5890 con un detector de ionización de flama (FID). En el cromatógrafo se separan los componentes de la mezcla y a continuación los hidrocarburos individuales se introducen a la cámara de ionización del detector. Posteriormente los fragmentos ionizados pasan por un filtro y finalmente llegan al analizador, el cual detecta la abundancia de cada ión basándose en la intensidad de su señal. Las condiciones de operación del cromatógrafo se muestran en la Tabla 3.3



Figura 3.2 Reactor Parr Instruments empleado en el estudio de hidroconversión del 2-metilnaftaleno.

Tabla 3.3 Condiciones de operación del análisis de productos por cromatografía de gases

Columna	Empacada OV-17 (Fenyl 50% metil silicona)
Longitud de la columna	10 ft
Gas de arrastre	Helio (He)
Hidrógeno (H ₂)	Grado Cromatográfico 99.998%
Aire	Grado Extra seco
Flujo de He en la columna	30 ml/min
Flujo de H ₂	30 ml/min
Flujo de Aire	370 ml/min
Presión de He	.158 MPa
Presión de H ₂	.255 MPa
Presión de Aire	.227 MPa
Presión de la columna	.220 MPa a 80°C
Temperatura Inicial del Horno	80 °C
Temperatura Final del Horno	200 °C
Temperatura del Inyector	200 °C
Temperatura del Detector	250 °C

La velocidad de calentamiento en el cromatografo fue de 1°C/min hasta 150 °C, para después incrementarse a 5 °C/min hasta 200 °C. La Figura 3.3 muestra la rampa de calentamiento de la columna.

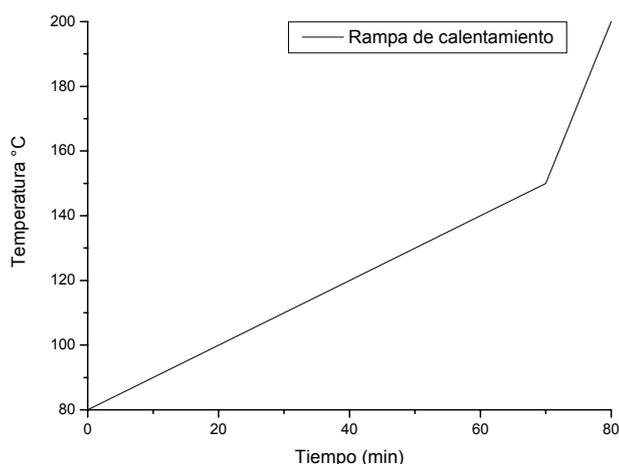


Figura 3.3 Rampa de calentamiento del horno utilizada en el cromatógrafo de gases.

La identificación de los productos de reacción se realizó mediante Espectrometría de Masas (MS) en un equipo Leco Pegasus 4D con las siguientes características (Tabla 3.4)

Tabla 3.4 Características del espectrómetro de masas utilizado para la identificación de los productos de reacción.

Tipo de Ionización	Ionización Electrónica (IE), 70eV
Analizador Másico	Tiempo de Vuelo (TOF)
Intervalo de Masas	45-500 u
Temperatura cámara de ionización	200 °C
Velocidad espectral	10 espectros/seg

Para su identificación los espectros de masas obtenidos para cada compuesto fueron comparados con la biblioteca de espectros de masas del National Institute of Standards and Technology (NIST) versión 2005.

3.3 Caracterización de los catalizadores.

Con el propósito de determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se llevó a cabo su caracterización mediante las siguientes técnicas.

- ❖ Difracción de Rayos X. Para analizar la estructura cristalina de la zeolita.
- ❖ Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al . Para analizar la coordinación del Aluminio presente en la zeolita y los cambios originados en la preparación.

- ❖ Determinación de Acidez por FT-IR de piridina. Para analizar los tipos de sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador.
- ❖ Espectroscopía de Absorción Atómica. Con esta técnica se determinó la cantidad de sodio presente en los catalizadores.
- ❖ Microscopía Electrónica de Transmisión. Para analizar la distribución y el tamaño de las partículas de platino impregnado en los catalizadores.

3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es la técnica más ampliamente usada para la determinación precisa de la posición de átomos en moléculas y sólidos. En esta técnica un haz de rayos X ($\lambda \sim 0.5-2 \text{ \AA}$) se hace incidir sobre una muestra, y como consecuencia se observa una difracción de rayos X monocromáticos, cuyas líneas de difracción se producen por arreglo repetitivo de planos cristalinos. Dicha difracción obedece a la ley de Bragg que se expresa en la siguiente ecuación:

$$2d \sin \theta = \lambda n \quad (3.1)$$

Donde (λ) es la longitud de onda, (d) el espaciado interplanar, (θ) es el ángulo de difracción de los rayos X y (n) es su número de orden de integración. Cada sustancia cristalina produce un patrón de difracción único. Esta ecuación permite evaluar las distancias entre planos haciendo incidir un haz de rayos X, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada. En una mezcla de componentes cada sustancia producirá sus propios patrones independientemente de los otros y de esta manera el método permite la identificación de los componentes de cada mezcla. Por otra parte hay una relación entre la intensidad de las líneas de difracción de cada sustancia y la cantidad presente en la mezcla, por lo tanto el análisis realizado puede ser interpretado en forma cualitativa así como también en forma cuantitativa en cada patrón de difracción (Van Balmoos, 1984).

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

3.3.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

El fenómeno de resonancia magnética resulta de la interacción del momento magnético de un núcleo atómico con un campo magnético externo. La causa de este momento magnético es el momento angular mecánico cuántico (momento angular spin) de todo el núcleo (es decir, el número de protones y neutrones). El núcleo atómico es como una pequeña partícula que gira alrededor de su propio eje el cual representa una corriente eléctrica. Debido a esta corriente el núcleo atómico se comporta como un pequeño electromagneto.

Cuando el núcleo se encuentra dentro de un campo magnético, la cantidad inicial de niveles de energía está determinada por la termodinámica, como lo establece la distribución de Boltzmann. Esto es muy importante, y se refiere a que a bajo nivel de energía el átomo contendrá un poco más partículas dentro del núcleo que a un mayor nivel de energía. Es posible excitar estas partículas a un nivel de mayor energía mediante radiación electromagnética. La frecuencia de la radiación necesaria (ondas de radio) es determinada por la diferencia en energía entre los niveles de energía. Al hacer pasar la radiación esta reorienta los núcleos. Cuando se desconecta la onda, los núcleos liberan un pulso de energía que proporciona información sobre la estructura molecular de la sustancia. Los análisis por resonancia magnética nuclear no implican radiactividad ni ningún otro tipo de radiación ionizante (Bell, 1994; Shugar y Ballinger, 1996).

Este estudio se realizó en un espectrómetro marca Bruker Avance DRX 500MHz para muestras sólidas equipado con tres canales de radiofrecuencia.

3.3.3 Adsorción de Piridina analizada por Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).

La transformada de Fourier de espectroscopía infrarrojo (FTIR) es una técnica analítica usada para identificar compuestos orgánicos (y en algunos casos inorgánicos). Esta técnica mide la cantidad de radiación infrarroja absorbida por la muestra contra la longitud de onda. Las bandas de absorción infrarroja identifican componentes moleculares y estructuras. Cuando un material es irradiado con radiación infrarroja la radiación IR absorbida usualmente excita las moléculas a un estado vibracional mayor. La longitud de onda de la luz absorbida por una molécula en particular está en función

de la diferencia de energía entre el estado de reposo y el estado vibracional excitado. Las longitudes de onda que son absorbidas por la muestra son características de su estructura molecular.

El espectrómetro FTIR utiliza un interferómetro para modular la longitud de onda de una fuente infrarroja. Un detector mide la intensidad de luz transmitida o reflejada en función de su longitud de onda. La señal obtenida del detector es un interferograma que debe ser analizado con una computadora usando transformadas de Fourier para obtener un espectro infrarrojo de un solo haz. El espectro FTIR es usualmente presentado como gráficos de intensidad contra número de onda (en cm^{-1}). El número de onda es el recíproco de la longitud de onda. La intensidad puede ser graficada como el porcentaje de transmitancia o absorbancia a cada número de onda.

Para identificar el material analizado, el espectro obtenido, es comparado con algún estandar disponible en bases de datos o con un espectro obtenido de algún material conocido. Las bandas de absorción en el intervalo de 4000 – 1500 números de onda son típicos debido a los grupos funcionales (-OH, C=O, N-H, CH₃, etc.). La region de 1500 - 400 números de onda se toman como la región de la huella digital del compuesto. Las bandas de absorción en esta region son debidas generalmente a fenómenos intramoleculares y son específicos para cada material (Hanke, 2001).

Cuando se adquiere el espectro infrarrojo de muestras que contienen moléculas básicas adsorbidas, por ejemplo piridina o amoniaco, se puede obtener información acerca de la naturaleza de sus centros ácidos. La adsorción de piridina sobre sitios ácidos puede ser de dos formas: sobre los centros ácidos Brønsted con la formación del ión de piridina o con la coordinación de la piridina por los centros ácidos de Lewis (Ward, 1976).

Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca Nicolet Magna 750 utilizando pastillas muy delgadas de catalizador. Estas muestras fueron activadas, desgasificando la celda a 873 K por 2 horas. Los experimentos de adsorción consisten de 3 minutos de contacto del catalizador activado con vapor de piridina (10 Torr), lo cual permite la saturación de la superficie disponible. Después de esto, se llevó

a cabo la evacuación a diferentes temperaturas (100 y 200 °C). Los espectros fueron obtenidos después de cada evacuación.

3.3.4 Espectroscopía de absorción atómica.

La espectroscopía de absorción atómica (AAS) utiliza la absorción de la luz para determinar la cantidad de átomos en fase gas. Ya que las muestras son usualmente líquidas o sólidas, los átomos o iones a analizar deben ser vaporizados en una flama u horno de grafito. Los átomos absorben luz en el intervalo de longitud de onda de la luz ultravioleta o visible y esta radiación provoca transiciones electrónicas a niveles de mayor energía. La concentración del analito se determina de la cantidad de luz absorbida. Sin embargo la aplicación de la ley de Beer-Lambert, que es la usual para fenómenos de emisión o absorción de luz, no es recomendable debido a las variaciones en la eficiencia de la atomización de la muestra y a la falta de uniformidad de la concentración y la longitud del trayecto de los átomos a analizar. Por lo tanto los análisis cuantitativos se llevan a cabo utilizando una curva de calibración realizada con anterioridad con estándares de concentración conocida (Shugar y Ballinger, 1996).

Para la realización de esta caracterización se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC modelo Avanta Σ en el Centro de investigación en Materiales Avanzados (CIMAV, Chihuahua).

3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión.

Un microscopio electrónico analítico es un instrumento construido a base de una columna de electrones que se construye en el cañón de electrones o fuente de electrones de alta energía, se utilizan lentes electromagnéticos para controlar el haz y generar una imagen.

La interacción del haz electrónico con la muestra bajo estudio genera diferentes tipos de señales, entre las que se encuentran; los electrones retrodispersado, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos difractados y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios proporcionan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo obtener imágenes topológicas. Los electrones transmitidos y difractados dependen de la estructura interna de la muestra, por lo tanto proporcionan

información de la estructura atómica de la misma. Los rayos Auger y los rayos X característicos permiten hacer análisis químico de la muestra.

Existen dos maneras posibles de formar una imagen. En la primera se enfoca el haz sobre una área reducida de la muestra, la cual es barrida moviendo el haz, detectando en cada zona una intensidad promedio de electrones retrodispersados o de los electrones secundarios, esta técnica se llama microscopía electrónica de barrido. En la otra manera de formar una imagen se ilumina una área relativamente grande (10 μ m) con un haz fijo y se capta un sistema electrónico para amplificación de la imagen realizada con electrones de transmisión (TEM) (Peng y col. 2004).

Se analizaron los catalizadores por microscopía de transmisión para observar la distribución y el tamaño de partículas de platino impregnadas en el catalizador. El análisis de microscopía se realizó en un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEOL 2010 FEG. Este microscopio tiene una resolución punto a punto de 0.19 nm y permite realizar una caracterización estructural, ya que cuenta con los sistemas: Transmisión y barrido de electrones transmitidos (STEM), holografía electrónica, imagen con resolución atómica por contraste Z.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos tanto en la caracterización de los catalizadores como en el estudio de hidroconversión del 2-metilnaftaleno. Inicialmente se analizan los resultados de la caracterización de los catalizadores para conocer sus propiedades fisicoquímicas. Posteriormente se discuten los resultados obtenidos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, analizando el efecto de la relación ácido/metal de catalizadores Pt/Mordenita sobre la actividad y selectividad.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

4.1.1 Difracción de Rayos X.

La caracterización de la zeolita HMOR por medio de difracción de rayos X nos permite corroborar su estructura cristalina, además de asegurar que la zeolita que se está utilizando es en realidad Mordenita. En la Figura 4.1 se presenta el difractograma obtenido para la HMOR, el cual se comparó con la tarjeta 43-0171 (JCPDS) con lo cual se constató que tanto la localización de las señales principales como sus intensidades corresponden a la zeolita Mordenita. Además, se puede observar que la zeolita mantiene un alto grado de cristalinidad, ya que en el difractograma los picos se encuentran bien definidos y se conserva la línea base. Por lo tanto se puede asegurar que la zeolita utilizada en este estudio mantiene su estructura cristalina.

4.1.2 Resonancia magnética nuclear de ^{27}Al .

Esta técnica de caracterización tiene como objetivo hacer un análisis de la coordinación del aluminio presente en la zeolita. Para esto se caracterizaron las siguientes muestras:

H-Mordenita.

En el espectro de RMN de ^{27}Al mostrado en la Figura 4.2 se observa una señal a 54.6 ppm, la cual corresponde al aluminio coordinado en forma tetraédrica, mientras que la señal localizada en -0.40 ppm corresponde al aluminio en coordinación octaédrica (Bell, 1994).

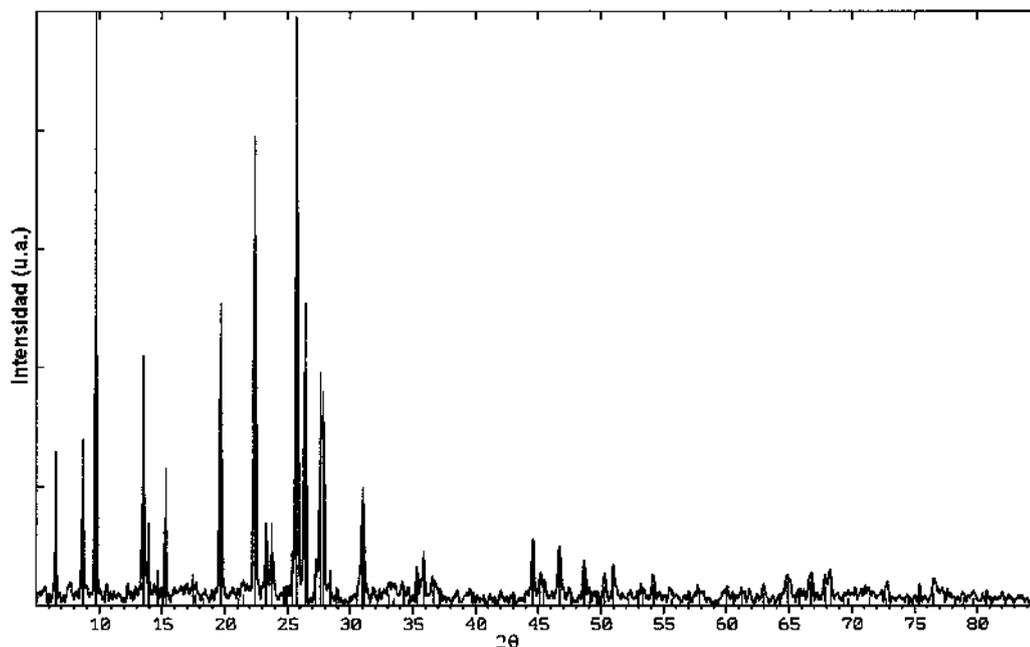


Figura 4.1. Diffractograma de la zeolita HMOR

El aluminio octaédrico que se encuentra en la HMOR se debe a la presencia de grupos hidroxilo generando grupos $\text{Al}(\text{OH})_3$. Los grupos $\text{Al}(\text{OH})_3$ se forman por reacciones de deshidroxilación, las cuales se llevan a cabo a temperaturas elevadas (550°C), en donde un enlace Al-OH reacciona con un sitio de Brönsted cercano, produciendo un sitio ácido de Lewis y una molécula de agua (Bell, 1994). Por lo que se observa en el espectro, el aluminio en coordinación tetraédrica es predominante en la HMOR en comparación al aluminio octaédrico. Como se menciona en la literatura, cada átomo de aluminio en coordinación tetraédrica está asociado a un sitio ácido de Brönsted (Chen y col., 1994), por lo que al tener una mayor cantidad de aluminio tetraédrico en la zeolita, se corrobora que la acidez en la HMOR la proporciona principalmente los sitios ácidos de Brönsted.

Mordenita sódica (NaHMOR).

En el espectro de NMR de ^{27}Al mostrado en la Figura 4.3 se observa una señal a 55.7 ppm que corresponde al aluminio en coordinación tetraédrica, como se mencionó anteriormente este aluminio está asociado a los sitios ácidos de Brönsted. Se puede observar que en esta muestra es la única estructura para el aluminio presente en la zeolita, a diferencia de la HMOR en la cual se encuentra también una pequeña cantidad de aluminio octaédrico.

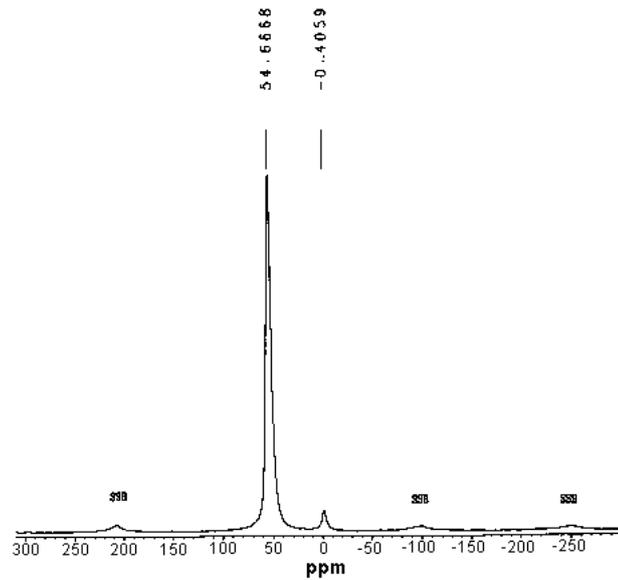


Figura 4.2. Espectro de RMN de ^{27}Al para la HMOR.

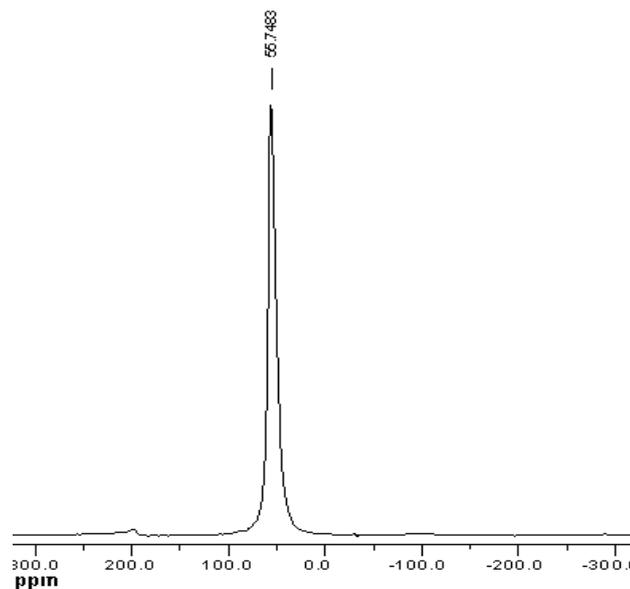


Figura 4.3. Espectro de RMN de ^{27}Al para la NaHMOR.

También se analizó la NaHMOR después de los procesos de intercambio, impregnación y calcinación a los que fue sometida esta muestra. Esto para saber si la estructura tetraédrica del aluminio sufría alguna alteración en la preparación del catalizador, sin embargo, como se observa en la Figura 4.4, la estructura tetraédrica del aluminio no sufrió ninguna alteración ya que la señal que se observa a 55.7 ppm corresponde al aluminio en estructura tetraédrica.

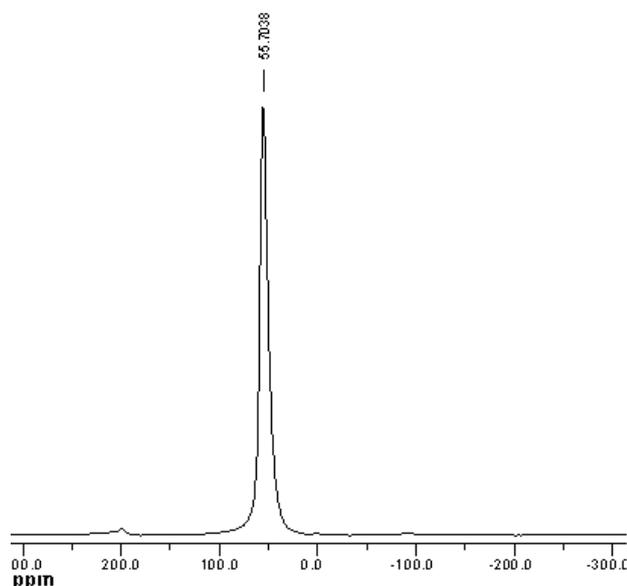


Figura 4.4. Espectro de RMN de ^{27}Al para la NaHMOR (después de preparación).

4.1.3 Adsorción de Piridina analizada por Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR).

En la Figura 4.5 se presenta el espectro de FT-IR de piridina adsorbida sobre la zeolita HMOR en la región de 1400 a 1600 cm^{-1} , a diferentes temperaturas de evacuación. En esta figura se pueden apreciar las dos bandas de absorción que usualmente se utilizan para caracterizar la acidez de Lewis y de Brönsted de los catalizadores ácidos. La banda de absorción localizada en 1452 cm^{-1} corresponde al enlace coordinado de piridina adsorbido en los sitios ácidos de Lewis, mientras que la banda de absorción a 1543 cm^{-1} corresponde al ión de piridina adsorbido en los sitios ácidos de Brönsted (Santikunaporn y col. 2004). La banda localizada a 1488 cm^{-1} corresponde a la piridina adsorbida tanto en los sitios ácidos de Brönsted, como en los de Lewis. Sin embargo para determinar cual es la acidez predominante en la zeolita usualmente se emplean las bandas localizadas en 1452 y 1543 cm^{-1} . Como se observa claramente en los espectros, la banda de absorción a 1543 cm^{-1} es más intensa que la banda de absorción a 1452 cm^{-1} , lo cual indica que los sitios ácidos Brönsted son predominantes en la HMOR y son los que principalmente proporcionan su fuerza ácida a los catalizadores. Estos resultados se complementan con los obtenidos por RMN de ^{27}Al , en donde se observa que el aluminio presente en las zeolitas se encuentra principalmente en estructura tetraédrica. Ya que cada átomo de aluminio tetraédrico

está asociado a un sitio ácido de Brönsted se puede asegurar que la acidez de la zeolita es principalmente acidez de Brönsted.

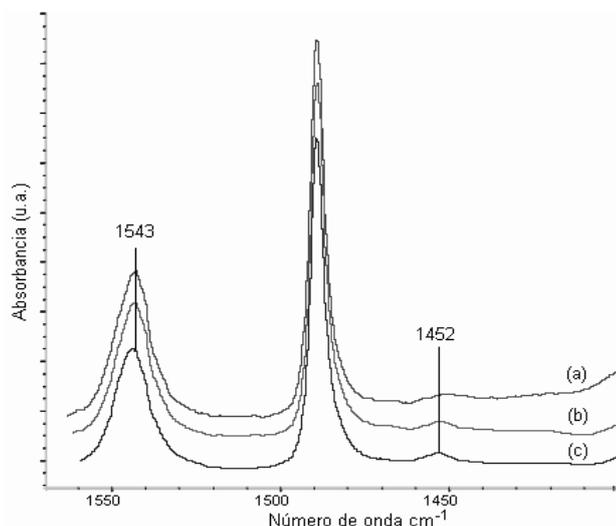


Figura 4.5. Espectros FT-IR de Piridina adsorbida sobre HMOR. (a) con evacuación a 100°C, (b) con evacuación a 200°C, (c) con evacuación a 300°C

4.1.4 Espectroscopía de absorción atómica.

Por espectroscopía de absorción atómica se cuantificó la cantidad de sodio presente en la mordenita sódica (Na(x)HMOR), tanto en su forma comercial, como en las muestras obtenidas después de ser sometida a procesos de intercambio iónico con nitrato de amonio, para variar su contenido de sodio. El contenido de sodio determinado en las diferentes muestras se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados de Espectroscopia de absorción atómica para la cuantificación de sodio.

No de intercambios	Zeolita	% peso de Sodio presente
0	Na(2.71)HMOR	2.717
1	Na(0.19)HMOR	0.192
2	Na(0.02)HMOR	0.020
4	Na(0.01)HMOR	0.013

De los resultados obtenidos se observa claramente la disminución considerable en el contenido de sodio aún con un sólo proceso de intercambio. Entre dos y cuatro intercambios la variación en la cantidad de sodio es de sólo siete milésimas

porcentuales, por tanto en el estudio sólo se utilizaron las muestras con 2.717, 0.192 y 0.02 % de sodio en la preparación de los catalizadores.

Estimación del número de sitios ácidos.

De acuerdo con los resultados obtenidos por RMN de ^{27}Al y por FT-IR de piridina adsorbida, la acidez predominante en la zeolita es del tipo de Brönsted. Como se mencionó anteriormente, cada sitio ácido de Brönsted usualmente se asocia a un átomo de aluminio coordinado en forma tetraédrica (Bell, 1994). Al tener casi la totalidad del aluminio en esta estructura en las diferentes muestras de la zeolita, se concluye que la acidez predominante es proporcionada por los sitios ácidos de Brönsted. Por otro lado, en las muestras que contienen sodio, cada átomo de sodio obstruye un sitio ácido de Brönsted, al estar ligado a un átomo de aluminio para mantener la estabilidad electrónica de la zeolita. Al ser removida una fracción del sodio por intercambio iónico con nitrato de amonio y después calcinadas las muestras, existe una mayor disponibilidad de sitios ácidos de Brönsted. Con base en estas consideraciones en la Tabla 4.2 se muestran los resultados de la estimación del número de sitios ácidos en las diferentes muestras de zeolita.

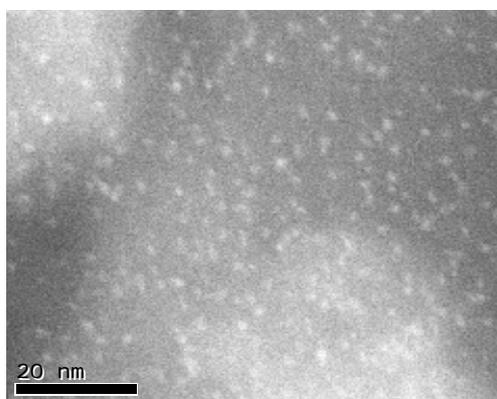
Tabla 4.2 Estimación de la concentración de sitios ácidos en las muestras de zeolita empleadas

Soporte ácido	Concentración de sitios ácidos ($\text{mol}\cdot\text{gr}^{-1}$)
HMOR	0.00153
Na(2.71)HMOR	0.00099
Na(0.19)HMOR	0.00217
Na(0.02)HMOR	0.00225
Na(0.01)HMOR	0.00225

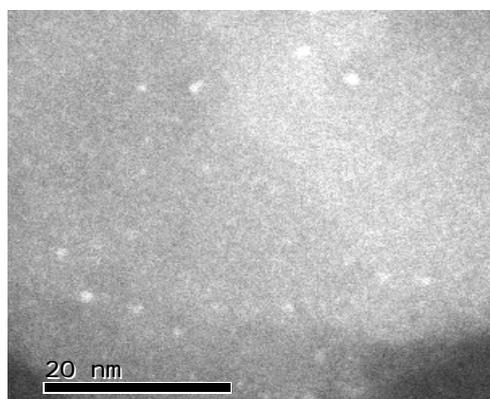
La menor concentración de sitios ácidos la presenta la zeolita con el mayor contenido de sodio Na(2.71)HMOR, mientras que la mayor concentración de sitios ácidos se observa en la zeolita con menor contenido de sodio Na(0.01)HMOR. La HMOR presenta una concentración intermedia de sitios ácidos debido a que su relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20) es mayor que en la NaMOR (13) y como se mencionó en el Capítulo 2, al tener una mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se tiene una menor concentración de sitios ácidos de Brönsted.

4.1.5 Microscopía electrónica de transmisión

Con esta técnica se obtuvieron imágenes de resolución atómica por contraste Z para analizar el tamaño de las partículas de platino impregnadas en los catalizadores. En la Figura 4.6 se muestran las partículas de platino impregnadas en diferentes muestras de catalizador. Con la ayuda del software DigitalMicrograph 3.7 (Gatan Software Team Inc.), apropiado para analizar micrografías de resolución atómica, se pudo medir el tamaño de las partículas de platino en las imágenes obtenidas. Se analizó el tamaño de las partículas de platino en 12 micrografías encontrando un tamaño promedio de 1.5 nm (15 Å) en todos los catalizadores analizados. Con este resultado se puede decir que las partículas de platino se encuentran bien dispersas en la zeolita, lo cual coincide con otros estudios con sistemas similares (Wang y col., 1999), en donde consideran que las partículas menores a 3 nm se encuentran bien dispersas en los soportes. Debido a que las partículas impregnadas de platino tienen un tamaño de 1.5 nm y el tamaño de los canales de 12 miembros de la mordenita es de 0.74 nm se puede asumir que las partículas de platino se sitúan principalmente en la superficie externa de la mordenita, sin embargo una pequeña fracción de platino puede intercambiarse quedando dentro de los canales. Dada la cantidad de platino impregnada en los catalizadores (0.05, 0.5 y 1.0% en peso), se puede suponer que el platino impregnado no tiene un efecto importante sobre la acidez del soporte. Por otro lado, en el catalizador 0.5%Pt/HMOR no se presentan diferencias en el tamaño de las partículas de platino antes y después de reducción (micrografías b y c). Del mismo modo el platino no presenta alteración en el tamaño y dispersión de las partículas en el catalizador 1%Pt/HMOR después de reacción (micrografía d).



(a) Catalizador 1.0%Pt/HMOR (impregnado)



(b) Catalizador 0.5%Pt/HMOR (impregnado)

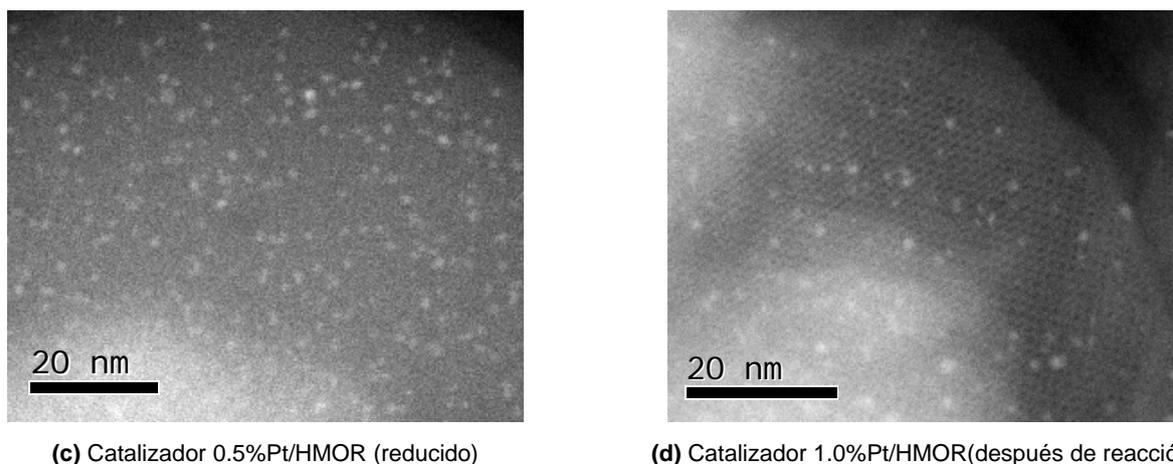


Figura 4.6. Micrografías de alta resolución por contraste Z de los catalizadores

4.2 ESTUDIO DE HIDROCONVERSIÓN DEL 2-METILNAFTALENO.

Antes de iniciar con el estudio de hidroconversión del 2--metilnaftaleno fue necesario analizar algunos aspectos importantes del estudio de reacción. Inicialmente se analizó la existencia de resistencias de transporte externas en las partículas de catalizador, para fijar la velocidad de agitación a la que se llevarían a cabo las reacciones. Posteriormente se analizó la reactividad del solvente (n-decano), para determinar la conversión y la distribución de productos que el n-decano presenta en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno. Se analizó también la reproducibilidad de los resultados de reacción, haciendo una réplica de una reacción de hidroconversión del 2-metilnaftaleno con el catalizador 1.0%Pt/HMOR a 250°C y 4.13 MPa (presión inicial), en donde la variación en la conversión fue en promedio menor de 2.2%.

4.2.1 Eliminación de resistencias al transporte.

Con la finalidad de analizar la posible existencia de resistencias de transporte externas en la partícula de catalizador, se llevaron a cabo reacciones de hidroconversión del 2-metilnaftaleno variando la velocidad de agitación del reactor, ya que al aumentar la velocidad de agitación se pueden eliminar dichas resistencias. En la Figura 4.7 se muestra la conversión del 2-metilnaftaleno en función del tiempo para las reacciones a 400 y 600 rpm, las cuales se realizaron utilizando el catalizador de 1.0%Pt/HMOR.

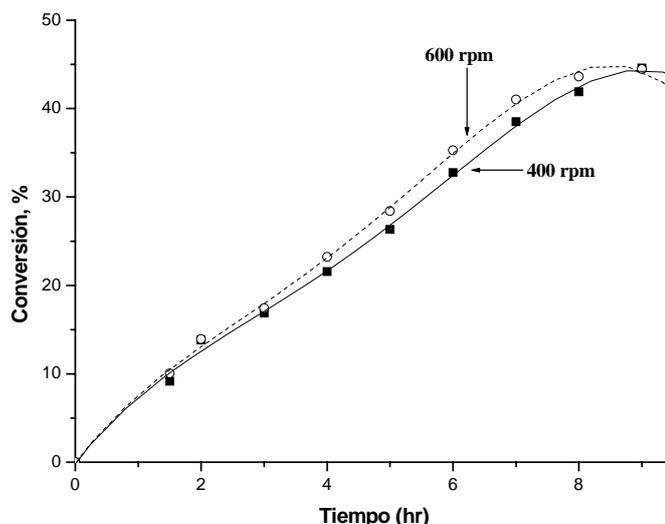


Figura 4.7. Conversión del 2-Metilnaftaleno como función del tiempo a dos niveles de velocidad de agitación con catalizador 1.0%Pt/HMOR, a 250°C y 4.13 MPa.

En la Figura 4.7 se aprecia que no existe una variación considerable en la conversión. La variación observada fue menor a un 5% en promedio, y dado que el aumento en la velocidad de agitación fue del 50%, se puede decir que las resistencias externas al transporte son poco importantes. Por lo tanto se fijó una agitación de 400 rpm para la realización del estudio de hidroconversión de 2-metilnaftaleno, ya que realizar el estudio de reacción a 600 rpm implicaba operar el reactor a la condición límite de velocidad de agitación.

Por otro lado, debido a que los catalizadores empleados en este estudio se encuentran en forma de polvo en donde el tamaño de las partículas está entre 1 y 2 μm , se puede prever que no existen resistencias al transporte interno.

4.2.2 Reactividad del solvente.

Con la finalidad de analizar la reactividad del solvente utilizado (n-decano) en el proceso de hidroconversión del 2-metilnaftaleno, se realizó el estudio de reacción del n-decano a 250°C y 4.13 MPa, con el catalizador 0.5%Pt/Na(0.19)HMOR. La Figura 4.8 muestra la conversión del n-decano en función del tiempo. La conversión alcanzada en la reacción del solvente fue de 1.08% en 9 horas de reacción. Por lo que se puede decir

que a estas condiciones el n-decano presenta una reactividad baja en el proceso de hidroconversión del 2-metilnaftaleno.

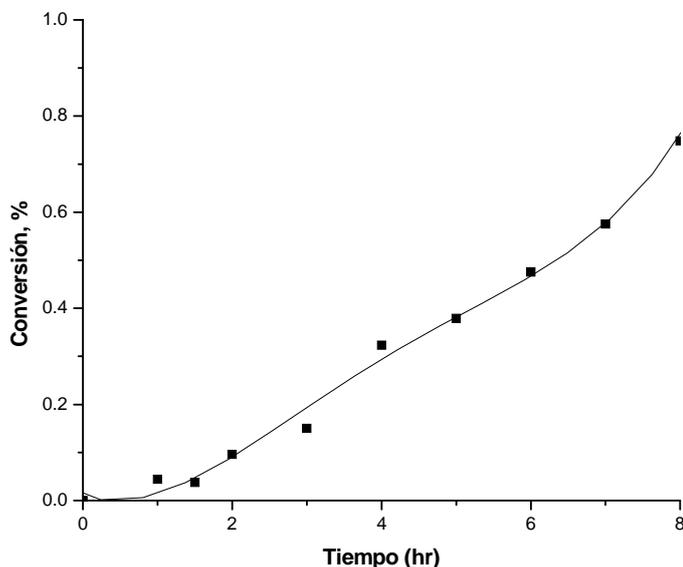


Figura 4.8. Conversión del n-decano respecto al tiempo de reacción con el catalizador 0.5%Pt/Na(0.19)HMOR a 250°C y 4.13 MPa.

Los productos obtenidos de la reacción del n-decano son principalmente compuestos de bajo peso molecular, en su mayoría parafinas e isoparafinas. En la Tabla 4.3 se presenta la distribución detallada de productos obtenida en la hidroconversión del n-decano a 9 horas de reacción y 250°C.

En la Tabla 4.3 la distribución de productos se encuentra expresada en rendimiento (%) el cual está definido como:

$$Y = \frac{\text{Peso de Producto Particular}}{\sum \text{Peso de Productos}} \times 100 \quad (4.1)$$

Por otro lado la conversión del reactivo se expresa como:

$$X = \frac{\text{Peso de reactivo consumido}}{\text{Peso inicial de reactivo}} \times 100 \quad (4.2)$$

Tabla 4.3. Productos de reacción para la hidroconversión de n-decano

Hidroconversión de n-Decano	
Compuesto	Rendimiento, Y (%)
Propano	trazas
Butano	0.540
2,2 Dimetilbutano	6.084
2 Metilpentano	5.234
3 Metilpentano	4.345
Hexano	7.176
2,2 Dimetilpentano	0.562
2,4 Dimetilpentano	0.377
3,3 Dimetilpentano	0.522
2 Metilhexano	7.759
3,2 Dimetilpentano	2.466
Metilhexano	5.830
Heptano	3.054
4 Metilnonano	3.938
5 Metilnonano	6.132
3 Propilheptano	0.757
3 Etiloctano	0.656
2 Etiloctano	1.473
5 Metilnonano	8.848
4 Propilheptano	0.715
2,2 Dimetiloctano	1.327
4 Etiloctano	4.436
3 Metilnonano	7.557
3 Etiloctano	7.798
2,2 Dimetiloctano	3.838
2,7 Dimetiloctano	1.507
4 Metil nonato	5.084
No identificado	1.689
Conversión X(%)	1.084

Con base en la distribución de productos mostrada en la Tabla 4.3 se puede inferir que las principales reacciones que se presentan en el estudio de reacción del n-decano son de isomerización y craqueo, en las que se obtienen principalmente parafinas e isoparafinas, entre las que se se encuentran: metilnonanos, dimetil y etiloctanos, propilheptanos, hexano, metilpentanos, dimetilbutano y butano. Estas reacciones tienen lugar en los sitios ácidos del catalizador. Los productos no identificados por espectrometría de masas son compuestos de más de 10 átomos de carbono (C10+) principalmente parafinas e isoparafinas con sustituyentes metilo y etilo.

4.2.3 Distribución de productos típica en la hidroconversión de 2-Metilnaftaleno.

La distribución detallada de los productos de hidroconversión del 2-metilnaftaleno se presentan en la Tabla 4.4 para reacciones con catalizadores 1.0%Pt/HMOR y 0.5%Pt/HMOR. Las cantidades mostradas en la tabla están expresadas en rendimiento (%) y conversión (%) obtenidas con las ecuaciones (4.1) y (4.2) respectivamente.

Tabla 4.4. Distribución de productos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno sobre los catalizadores Pt/HMOR.

Hidroconversión del 2-Metilnaftaleno		
Producto	Rendimiento Y(%)	
	1.0%Pt	0.5%Pt
Butano		0.092
2 Metilbutano	0.250	1.679
1,1 Dimetilciclopropano		0.348
2,2 DimetilButano		0.515
2 Metilpentano	0.046	1.989
3 Metilpentano	1.355	2.400
Hexano	2.029	1.693
4, Metil 2 penteno		0.245
2,3 Dimetilpentano		0.434
3 Metilhexano		1.003
2 Metilhexano	0.894	1.585
Heptano	0.926	1.023
Tolueno	6.390	2.264
Metilciclohexano		0.488
Alquilbenceno	4.413	1.338
3,6 Dimetilhexano		2.965
Hexilciclopentano	2.255	1.959
3 Metilnonano	0.059	0.026
Butilbenceno	4.821	2.482
Alquilbenceno	4.591	2.437
Alquilbenceno	3.338	2.002
2,2 Dimetiloctano	0.862	0.932
4 Metilnonano	3.372	2.035
cis Decalina	1.695	1.456
1 Butilciclohexano	1.542	1.068
Alquilbenceno	0.446	0.103
2 Metildecalina	0.306	0.127
1 Metilindano	0.178	0.342
1,3 Dimetilindano	4.769	5.397
4,7 DimetilIndano	0.205	0.203
1,2 Dimetilindano	1.909	3.204
4 Metilindano	0.912	1.129
4,6 Dimetilindano	0.287	0.476
Tetralina	1.474	1.478
1 Metilenoindano	4.769	4.920

Naftaleno	1.810	3.431
1 Metiltetralina	5.123	4.347
2 Metiltetralina	5.646	5.153
1,4 Dihidrometanonaftaleno	5.684	5.290
5 Metiltetralina	7.730	6.572
6 Metiltetralina	3.548	3.027
1 Metilnaftaleno	5.235	8.774
1 Etilindano	0.229	
2 Etilindano	0.221	
1,4 Dimetilnaftaleno		0.124
1,7 Dimetilnaftaleno	2.686	1.969
2-(1-metil etil) naftaleno	1.627	1.490
2 Metil, 1-propilnaftaleno	0.095	
6 Etil, 1,4 dimetilnaftaleno	1.726	
1 Metil, 7-(1-metil etil) naftaleno	0.125	3.181
3 (2-Metil-propenil) 1 indano	0.432	
1-Propilnaftaleno		0.739
2,3,6-trimetilnaftaleno		0.791
No Identificado	4.497	3.273
Conversión X(%)	44.574	36.118

El análisis de estos productos de reacción se realizó por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (ver Apéndice). La mayoría de los productos presentados en la Tabla 4.4 fueron claramente identificados, presentando una mayor dificultad para ser identificados los compuestos con el mayor número de átomos de carbono.

De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis de productos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, se observa que se encuentran productos de la hidrogenación primaria del 2-metilnaftaleno como lo son las metiltetralinas, de las cuales se encuentran en mayor proporción la 5 metiltetralina, la 1 metiltetralina y la 2 metiltetralina. También se encuentra presente una importante cantidad de compuestos monoaromáticos con un anillo saturado de 5 miembros y sustituyentes alquilo como los metil-, etil- y dimetilindanos, que son producto de reacciones de contracción de anillo a partir de metiltetralinas. Por otro lado, también se detectó una importante cantidad de alquilbencenos, por lo que se puede inferir que estos son producto de reacciones de apertura de anillo a partir de compuestos bicíclicos con un anillo saturado (metiltetralinas y alquilindanos). Otros productos importantes son los isómeros del 2-metilnaftaleno principalmente el 1-metilnaftaleno. En estudios similares se han

encontrado altos rendimientos del isómero 1-metilnaftaleno, lo cual se debe a reacciones rápidas de isomerización del grupo metilo (Pines, 1981; Bouchy, 1992). También se encuentran presentes productos poliaromáticos con más de un sustituyente metilo, grupos etilo, propilo o mayores (dimetilnaftalenos, trimetilnaftalenos, metil etilnaftalenos y mayores). Estos productos se originan principalmente por reacciones de dismutación y alquilación. Por último, las parafinas e isoparafinas ligeras y de 10 átomos de carbono (butano, metilpentanos, hexano, heptano, metilnonanos y dimetiloctanos) pueden asociarse principalmente a la hidroconversión del n-decano (solvente), ya que como se mencionó anteriormente, estos son productos típicos de la hidroconversión del n-decano.

4.2.4 Distribución de productos por grupos.

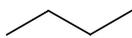
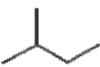
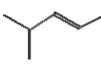
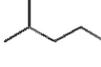
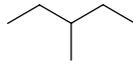
Debido a la gran cantidad de productos que se genera en la hidroconversión de 2-metilnaftaleno, resultó conveniente agruparlos para analizar su distribución y así facilitar el manejo y análisis de los resultados de reacción. De tal manera que los productos de reacción fueron divididos y clasificados en cinco grupos, con la finalidad de estudiar su distribución con cada uno de los catalizadores, quedando de la siguiente manera:

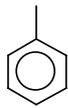
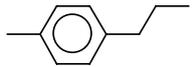
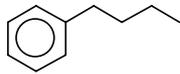
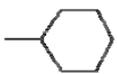
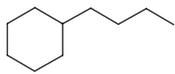
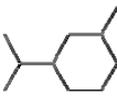
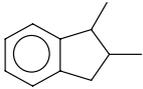
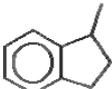
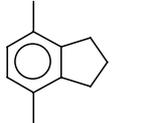
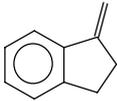
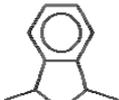
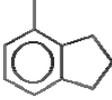
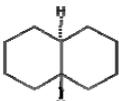
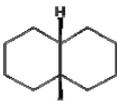
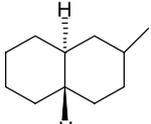
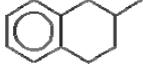
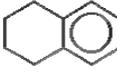
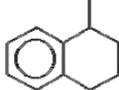
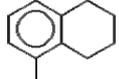
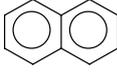
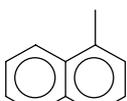
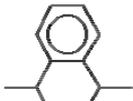
- i) Productos ligeros (C3-C6) (**Grupo PL**), entre los que se encuentran n-parafinas e isoparafinas principalmente (propano, butano, metilpentano, metil y dimetilbutano). Estos hidrocarburos corresponden principalmente a la hidroconversión del n-decano. La formación de compuestos ligeros no es deseable ya que involucra la pérdida de rendimiento líquido.
- ii) Productos con un anillo aromático o anillo saturado de 6 miembros y sustituyentes alquilo (C7-C9) (**Grupo AB**). En este grupo se encuentran alquilbencenos y naftenos (tolueno, butilbenceno, 1metil, 4 propilbenceno, metilciclohexano, butilciclohexano principalmente). Estos compuestos son deseables ya que los alquilbencenos y naftenos tienen relativamente altos números de octano, y son adicionados en bajas concentraciones, en el caso de alquilbencenos, a los combustibles para aumentar su octanaje.

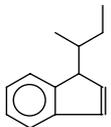
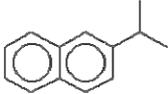
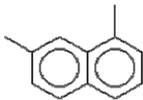
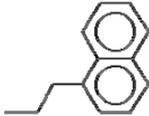
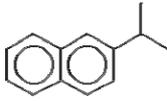
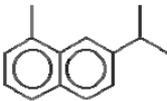
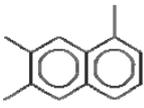
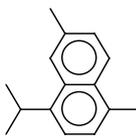
- iii) Productos bicíclicos (C10-C11) (**Grupo AI**) con un anillo aromático y otro saturado de 5 miembros y algún sustituyente, principalmente alquilindanos. En este grupo también se consideran las decalinas y metildecaldas. Estos productos son deseables debido a que al tener anillos saturados su toxicidad disminuye, sin embargo se debe tener presente que estos hidrocarburos presentan números de cetano relativamente bajos.
- iv) Productos bicíclicos (C11) (**Grupo MT**) con un anillo aromático y un anillo saturado de 6 miembros y algún sustituyente producto de la hidrogenación primaria del 2-Metilnaftaleno (metiltetralinas, dimetiltetralinas y tetralina). En este grupo también se encuentra el naftaleno y el isómero 1-Metilnaftaleno. Estos compuestos son relativamente deseables (en especial las metiltetralinas) ya que presentan una menor aromaticidad que el reactivo poliaromático, sin embargo estos productos exhiben números de cetano bajos.
- v) Productos de más de 11 átomos de carbono (**Grupo PC11+**), entre los cuales se encuentran principalmente los dimetil-, etil- y trimetilnaftalenos y en algunos casos propilnaftaleno, generados en reacciones de alquilación y dismutación. La generación de este tipo de productos es indeseable ya que estos hidrocarburos son tóxicos y con bajos números de cetano.

En la Tabla 4.5 se muestran los productos de reacción más importantes identificados y agrupados según la clasificación anteriormente descrita.

Tabla 4.5. Hidrocarburos más importantes contenidos en los diferentes grupos de productos para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.

Grupo PL			
butano		Hexano	
2-metilbutano		4-metil-2-penteno	
2,2-dimetilbutano		2-metilpentano	
2,2-dimetilbutano		3-metilpentano	
Grupo AB			

Tolueno		1-metil-4-propilbenceno	
Butilbenceno		Metilciclohexano	
Butilciclohexano		1-metil-3-(1-metiletil)-ciclohexano	
Grupo AI			
1,2-dimetilindano		1-metilindano	
4,7-dimetilindano		1-metilenoindano	
1,3-dimetilindano		4-metilindano	
trans-Decalina		cis-Decalina	
2-metil-cis-decalina			
Grupo MT			
2-metiltetralina		Tetralina	
1-metiltetralina		6-metiltetralina	
5-metiltetralina		Naftaleno	
1-metilnaftaleno		1,4-dimetiltetralina	

Grupo PC11+			
3-(2-Metil-propenil)-indeno		2-(1-metiletil)-naftaleno	
1,7-dimetilnaftaleno		1-propilnaftaleno	
2-(1-metiletil)-naftaleno		1,4,5-trimetilnaftaleno	
1-metil-7-(1-metiletil)-naftaleno		1,6,7-trimetilnaftaleno	
2,3,6-trimetilnaftaleno		1,6-dimetil-4-(1-metiletil)-naftaleno	

4.2.5 Efecto del balance ácido/metal del catalizador sobre la actividad y selectividad.

A).- Catalizadores Pt/HMOR con diferente relación ácido/metal.

Se realizó el estudio de reacción con los tres catalizadores preparados partir de la zeolita en forma ácida ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$). En estos catalizadores la relación ácido/metal se modificó variando la carga de platino en cada uno de ellos, manteniendo fija la función ácida. La relación ácido/metal en estos catalizadores se incrementa de acuerdo a la siguiente secuencia: $1.0\% \text{Pt}/\text{HMOR} < 0.50\% \text{Pt}/\text{HMOR} < 0.05\% \text{Pt}/\text{HMOR}$. En la Figura 4.9 se muestra la conversión obtenida en función del tiempo para las reacciones con cada uno de estos catalizadores. Estas reacciones se realizaron a 250°C y 4.13 MPa .

El catalizador que presentó una menor conversión del reactivo fue el de mayor relación ácido/metal ($0.05\% \text{Pt}/\text{HMOR}$), esto se debe a que al tener una menor cantidad de metal, las reacciones que se llevan a cabo en los sitios metálicos (hidrogenación-

deshidrogenación) son lentas y por lo tanto controlan el proceso de transformación del 2-metilnaftaleno. Esto debido a que la hidroconversión de compuestos poliaromáticos inicia con la saturación de alguno de sus anillos sobre los sitios metálicos, para después llevarse a cabo reacciones de contracción y apertura de anillo, dealquilación, isomerización sobre los sitios ácidos, que permiten transformar estos compuestos en compuestos de mayor valor. Por lo tanto, al aumentar el carácter metálico en el catalizador la actividad catalítica se incrementa, permitiendo una mayor transformación del 2-metilnaftaleno.

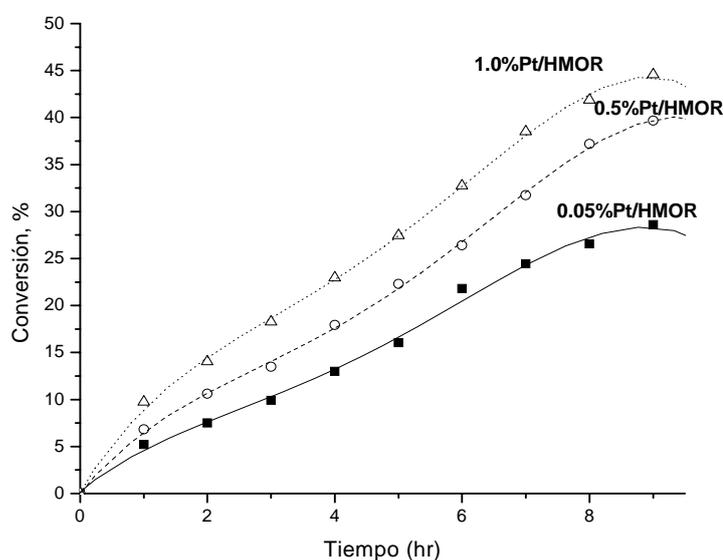
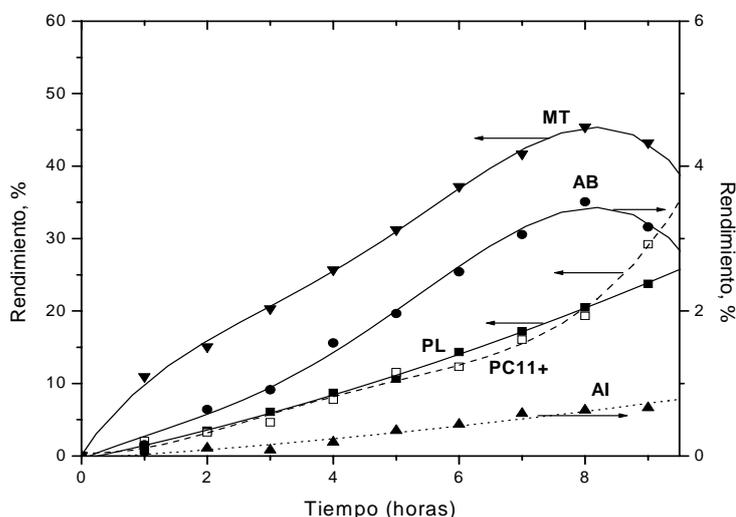


Figura 4.9 Conversión del 2-metilnaftaleno con respecto al tiempo de reacción para los catalizadores con diferente relación ácido/metal (función ácida HMOR).

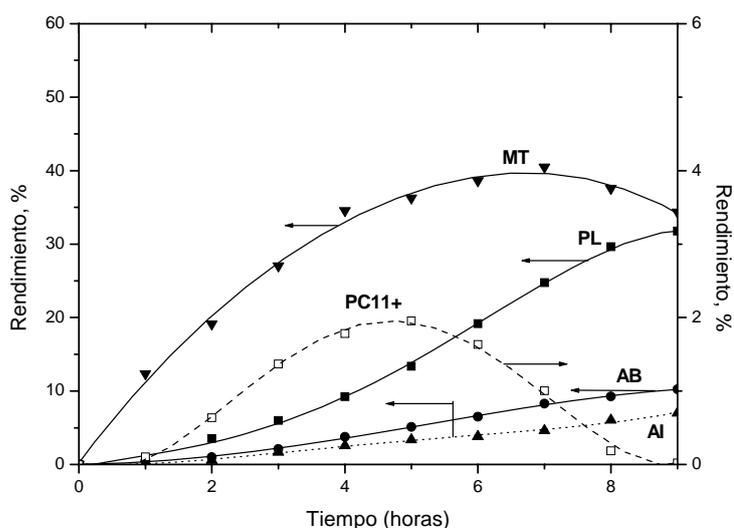
En la Figura 4.10 se muestra el rendimiento de productos por grupos con respecto al tiempo, para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno con catalizadores Pt/HMOR de diferente relación ácido/metal. Cuando se tiene una relación ácido/metal alta en el catalizador (Figura 4.10 a) se presentan mayores rendimientos de productos del grupo MT a bajos tiempos de reacción, alcanzando un máximo a 8 horas. Cabe recordar que en este grupo se encuentra contemplado el isómero 1-metilnaftaleno, que se genera por reacciones de isomerización en los sitios ácidos del catalizador. Y ya que el catalizador cuenta con una función hidrogenante débil (bajo número de sitios

metálicos), el rendimiento observado para el grupo MT corresponde principalmente al 1-metilnaftaleno.

(a) Catalizador 0.05%Pt/HMOR (alta relación ácido/metal)



(b) Catalizador 1.0%Pt/HMOR (baja relación ácido/metal)



PL = productos ligeros (C3-C6), AB = Alquilbencenos, AI = Alquilindanos, MT = Metiltetralinas y 1-Metilnaftaleno,
PC11+ = Productos con más de 11 átomos de carbono

Figura 4.10. Rendimiento por grupos en función del tiempo en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, soporte ácido HMOR.

Por otro lado, se observa que el rendimiento de los productos PC11+ tiene un incremento paulatino, el cual se acentúa a tiempos de reacción mayores (de 19% en 8 horas a 29% en 9 horas). Este incremento en el rendimiento de PC11+ coincide con la disminución de rendimiento del grupo MT, lo cual es el resultado de reacciones de

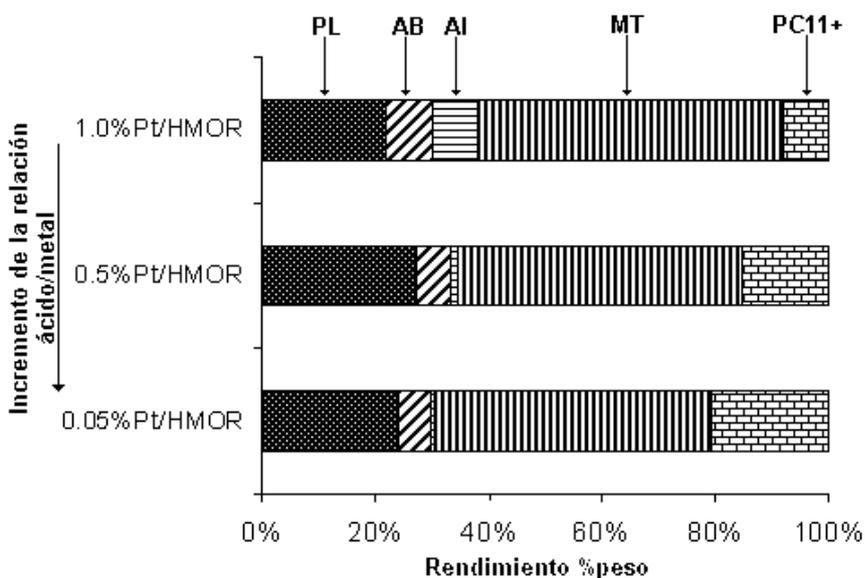
dismutación y transalquilación de los alquil-naftalenos, produciendo compuestos del grupo PC11+. Para el grupo AB se observa que el rendimiento se incrementa paulatinamente con el tiempo de reacción, llegando a un máximo a 8 horas, lo que indica que sobre los alquilbencenos se producen reacciones consecutivas como la hidrodealquilación, lo que produce parafinas e isoparafinas. Por último, los productos del grupo AI presentan en general bajos rendimientos, lo cual es consecuencia de una baja generación de productos de reacciones de hidrogenación primaria.

En el catalizador de menor relación ácido/metal (Figura 4.10 b) existe una mayor disposición de sitios metálicos. Esto origina una hidrogenación más rápida del 2-metilnaftaleno, comparado con el catalizador de alta relación ácido/metal, produciendo metiltetralinas, las cuales posteriormente experimentan reacciones de contracción y apertura de anillo, produciendo alquilindanos y alquilbencenos. Debido a que las reacciones de contracción y apertura de anillo son consecutivas a la hidrogenación, la producción de metiltetralinas (MT) alcanza un máximo a 7 horas. Por otro lado la producción de compuestos PC11+ (principalmente dimetilnaftalenos) es muy baja y alcanza un máximo a las 5 horas de reacción. Posteriormente su rendimiento disminuye, ya que estos hidrocarburos a su vez presentan hidrogenación de uno de sus anillos generando dimetiltetralinas, las cuales reaccionan en una etapa subsiguiente para producir alquilindanos y alquilbencenos. La producción de compuestos ligeros (PL) se incrementó con el catalizador de alta relación ácido/metal, ya que al tener una mayor carga de platino en el catalizador, se producen más compuestos hidrogenados y productos de la apertura de anillo, tales como alquilbencenos, sobre los cuales se llevan a cabo reacciones de hidrodealquilación, generando productos ligeros.

La distribución de productos por grupos obtenida para estas reacciones a una conversión constante de 2-metilnaftaleno (25%) se presenta en la Figura 4.11. En esta figura se observa que el catalizador con la mayor relación ácido/metal es el que presenta la mayor selectividad hacia productos PC11+, ya que la baja cantidad de sitios metálicos limita las reacciones de hidrogenación.

Por otro lado, la mayor proporción de sitios ácidos favorece las reacciones de dismutación, generando dimetil o trimetilnaftalenos principalmente. Al disminuir la relación ácido/metal la selectividad hacia los productos MT, AI y AB aumenta, debido a

que las reacciones en los sitios metálicos son favorecidas, lo que produce compuestos con uno o ambos anillos saturados, los cuales posteriormente reaccionan en los sitios ácidos. En los sitios ácidos se llevan a cabo reacciones de contracción y apertura de anillo e hidrodealquilación, que producen compuestos de alto valor. La producción de los compuestos que son de alto valor agregado (AB, AI y MT), se vio favorecida con el catalizador que tiene una menor relación ácido/metal (una carga de platino de 1% en peso). Además, con este catalizador (1.0%Pt/HMOR) se produjo la menor cantidad de hidrocarburos de alto peso molecular (PC11+). Por otro lado, tampoco es deseable la producción de una gran cantidad de compuestos ligeros (PL), debido a que estos hidrocarburos favorecen la pérdida de rendimiento líquido. Con el catalizador de menor relación ácido/metal se obtuvo una producción moderada de estos hidrocarburos.



PL = productos ligeros (c3-C6), AB = Alquilbencenos, AI = Alquilindanos, MT = Metiltetralinas y 1-Metilnaftaleno, PC11+ = Productos con más de 11 átomos de carbono

Figura 4.11. Distribución de productos por grupos, en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno a una conversión de 25% para cada uno de los catalizadores utilizados.

B).- Catalizadores Pt/NaHMOR con diferente relación ácido/metal.

Se realizó el estudio de hidroconversión del 2-metilnaftaleno con los catalizadores preparados a partir de la zeolita en forma sódica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$). En estos catalizadores la relación ácido/metal se modificó variando el contenido de sodio

en la zeolita Na(x)HMOR por medio de intercambio iónico con nitrato de amonio seguida de secado y calcinación. Con este tratamiento la concentración de sitios ácidos se incrementa al intercambiar átomos de sodio por hidrógeno. La relación ácido/metal en estos catalizadores, en los cuales se mantiene fija la carga de platino (0.5% peso), se incrementa de la siguiente manera: $0.5\%Pt/Na(2.71)HMOR < 0.5\%Pt/Na(0.19)HMOR < 0.5\%Pt/Na(0.02)HMOR$. En la figura 4.12 se presenta la conversión del 2-metilnaftaleno en función del tiempo de reacción. Estas reacciones se realizaron a 250°C y 4.13 MPa.

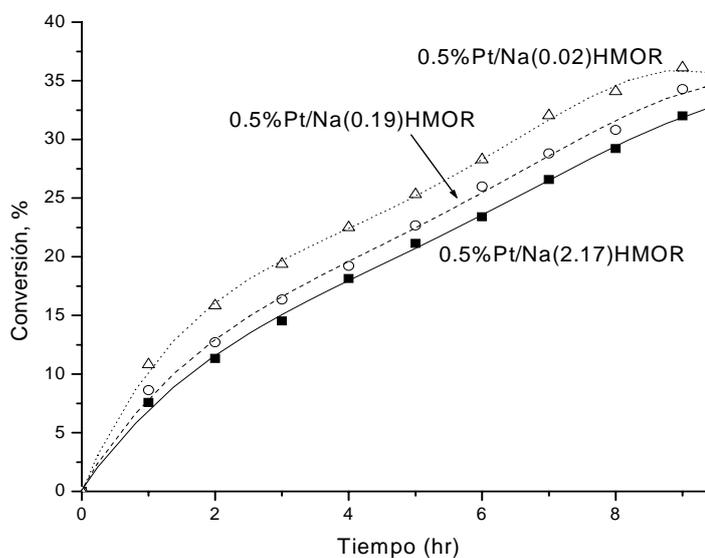


Figura 4.12. Conversión del 2-metilnaftaleno con respecto al tiempo de reacción para los catalizadores con diferente relación ácido/metal (función ácida NaHMOR).

El catalizador que presentó la mayor actividad catalítica fue el de mayor relación ácido/metal ($0.5\%Pt/Na(0.02)HMOR$). En este catalizador el sodio que se encontraba originalmente en la zeolita manteniendo su estabilidad electrónica, fue intercambiado por hidrógeno, generando una mayor cantidad de sitios ácidos. Por lo tanto, las reacciones que se llevan a cabo en los sitios ácidos se vieron favorecidas, resultando en una mayor conversión de reactivo, mientras que con los catalizadores en donde el sodio fue removido con sólo un proceso de intercambio iónico o no fue removido, existe una menor disposición de sitios ácidos, lo que hace que disminuya su carácter ácido y por lo tanto su actividad catalítica. Este comportamiento es similar al observado por

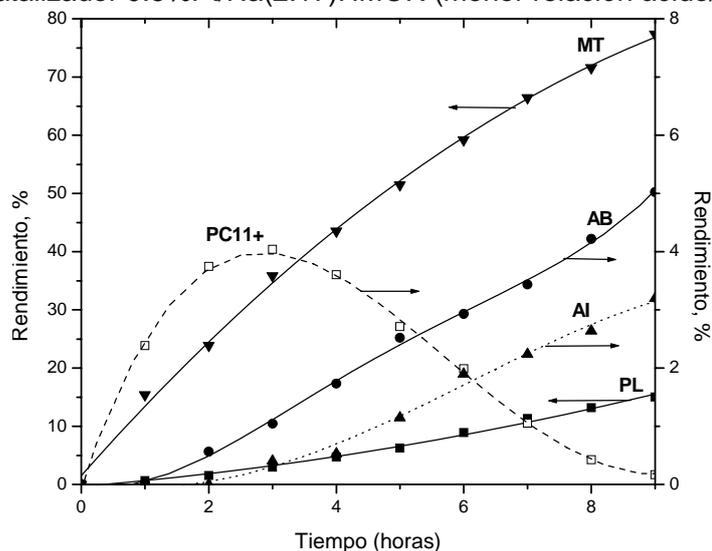
Santikunaporn y col. (2004), en donde se presenta una disminución de la actividad catalítica en la hidroconversión de decalina y tetralina debido a la presencia de sodio en el soporte ácido del catalizador bifuncional.

Con estos catalizadores la actividad catalítica aumenta con el incremento de la concentración de sitios ácidos, lo cual es un efecto contrario al que se observó con los catalizadores con diferente contenido de platino, en donde a menores relaciones ácido/metal aumenta la actividad catalítica. Esto se puede explicar con base en el siguiente razonamiento. Con estos catalizadores (0.5%Pt/Na(x)HMOR), la carga metálica relativamente alta (0.5% peso de Pt) permite una buena aproximación al equilibrio para las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación del 2-metilnaftaleno y 1-metilnaftaleno, (recordar que este último aparece como producto primario). Por lo tanto cuando se incrementa la concentración de sitios ácidos en el catalizador, las reacciones consecutivas de contracción y apertura de anillo se favorecen, ocasionando un mayor consumo de metiltetralinas. Esto obliga a que se reestablezca el equilibrio de hidrogenación-deshidrogenación, ocasionando por lo tanto un incremento en la conversión de 2-metilnaftaleno.

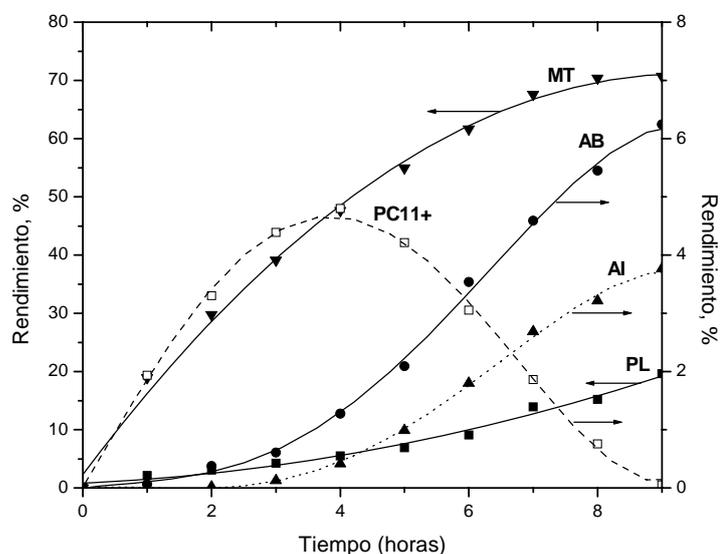
La Figura 4.13 muestra el rendimiento de productos por grupos con respecto al tiempo para los catalizadores 0.5%Pt/Na(2.17)HMOR y 0.5%Pt/Na(0.02)HMOR. En la Figura 4.13 (a) se observa un mayor rendimiento de productos primarios del grupo MT a tiempos de reacción de 8 y 9 horas, debido a que las reacciones consecutivas de contracción y apertura de anillo se ven limitadas, debido a la baja concentración de sitios ácidos. Mientras que con el catalizador de relación ácido/metal alta (Figura 4.13 b) las reacciones consecutivas de contracción y apertura de anillo se ven favorecidas debido al incremento en el número de sitios ácidos, por lo que se obtiene un mayor rendimiento de productos de los grupos AI y AB, a tiempos de reacción de 6 a 9 horas. Por otro lado los compuestos del grupo PC11+ con el catalizador de baja relación ácido/metal alcanzan un máximo a 3 horas de reacción, mientras que con el catalizador de relación ácido/metal alta, el máximo se encuentra a 4 horas, presentando este último un mayor rendimiento. Esto se debe a que las reacciones de dismutación se favorecen al tener una mayor concentración de sitios ácidos. Los productos de las reacciones de dismutación (dimetilnaftalenos principalmente) a tiempos de residencia grandes se

consumen por reacciones de hidrogenación produciendo dimetiltetralinas, que posteriormente continúan reaccionando en los sitios ácidos, lo cual explica la disminución del rendimiento del grupo PC11+.

(a)Catalizador 0.5%Pt/Na(2.17)HMOR (menor relación ácido/metal)



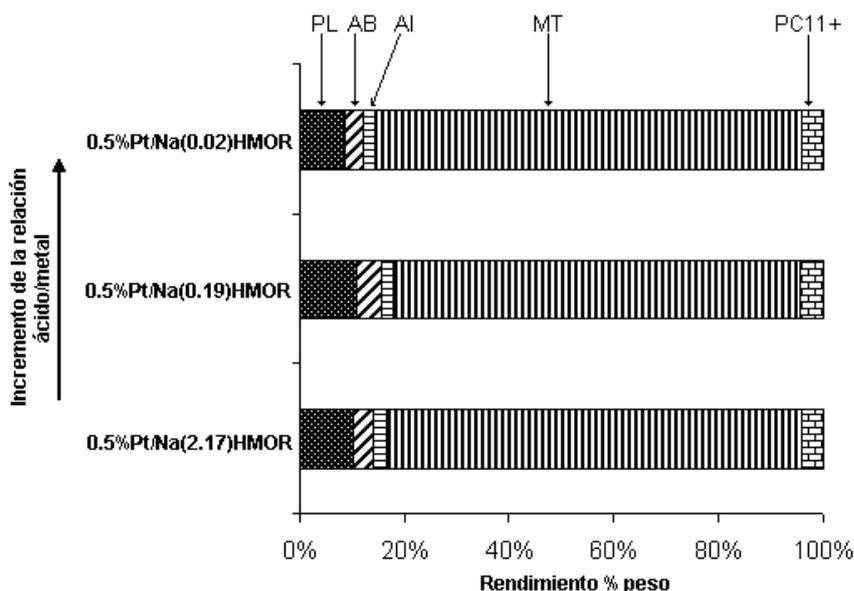
(b)Catalizador 0.5%Pt/Na(0.02)HMOR (mayor relación ácido/metal)



PL = productos ligeros (c3-C6), AB = Alquilbencenos, AI = Alquilindanos, MT = Metiltetralinas y 1-Metilnaftaleno,
PC11+ = Productos con más de 11 átomos de carbono

Figura 4.13. Rendimiento por grupos en función del tiempo en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, soporte ácido NaHMOR.

En la Figura 4.14 se aprecia que el catalizador con mayor relación ácido/metal (0.5%Pt/Na(0.02)HMOR) es el que presenta la mayor selectividad hacia productos MT. Esto se debe a que tiene una mayor concentración de sitios ácidos de Brönsted, lo cual favorece la isomerización del 2-metilnaftaleno, además de que presenta una importante formación de metiltetralinas. Por otra parte, se observa que el aumento en la disponibilidad de sitios ácidos debido a la remoción de sodio no presenta una variación significativa en la formación de productos PL, AB y AI.



PL = productos ligeros (c3-C6), AB = Alquilbencenos, AI = Alquilindanos, MT = Metiltetralinas y 1-Metilnaftaleno, PC11+ = Productos con más de 11 átomos de carbono

Figura 4.14. Distribución de productos por grupos, en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno a una conversión de 23% para catalizadores preparados con Na(x)HMOR.

En el estudio de hidroconversión del 2-metilnaftaleno con catalizadores de diferente relación ácido/metal, se observó que variar el carácter de la función hidrogenante tuvo un efecto más importante en la actividad y en la distribución de productos, que en las reacciones en donde se varió el carácter ácido. Esto se debe a que la hidrogenación de uno o ambos anillos aromáticos es un paso clave para la conversión del 2-metilnaftaleno y al disminuir el carácter hidrogenante del catalizador disminuye la actividad.

En lo que concierne a la distribución de productos, se observó que con los catalizadores donde se modificó el carácter metálico, se presenta una mayor producción de compuestos de alto valor (AB, AI y MT) cuando se tiene una baja relación ácido/metal en el catalizador. Sin embargo, con los catalizadores donde se modificó la función ácida por remoción gradual de sodio, se presenta un efecto contrario. Ya que a relaciones ácido/metal altas, se tiene una mayor concentración de sitios ácidos, lo cual favorece la producción de compuestos de alto valor (AB y AI), debido a una conversión más efectiva (reacciones de contracción y apertura de anillo) de los productos de la hidrogenación primaria del 2-Metilnaftaleno (metiltetralinas).

4.2.6 Efecto del contenido de azufre sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.

El ACL además de contener una gran cantidad de compuestos aromáticos y poliaromáticos, también puede contener pequeñas cantidades de compuestos de azufre, principalmente en la forma de moléculas organosulfuradas. Estos compuestos a su vez pueden modificar la actividad y selectividad de los catalizadores bifuncionales empleados en los procesos de hidroconversión. Por esta razón resulta importante analizar el efecto que tiene el contenido de azufre (como dibenzotiofeno) sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno. De ésta manera se realizaron estudios de hidroconversión del 2-metilnaftaleno con el catalizador 0.5%Pt/Na(0.02)HMOR y pequeñas cantidades de dibenzotiofeno (DBT) (10 y 50 ppm de azufre), para analizar el efecto de la presencia de contaminantes de azufre en la actividad y la selectividad. En la Figura 4.15 se presentan los resultados sobre la conversión del 2-Metilnaftaleno en presencia de DBT a 250°C y 4.13 MPa.

La presencia de pequeñas cantidades de azufre (10 y 50 ppm en la carga al reactor), en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, no presentó un efecto importante sobre la actividad catalítica. Con una carga contaminada con 10 ppm de azufre se obtiene una disminución del 1.85 % en promedio de la conversión, mientras que con una carga de 50 ppm disminuye en 1.1% la conversión del 2-metilnaftaleno. Esto puede deberse a los siguientes factores: i) a que la molécula de DBT exhibe gran estabilidad de manera que no se descompone y por lo tanto no contamina el platino presente en el

catalizador; ii) a que el Pt impregnado por el método de mojado incipiente interactúa con la zeolita generando una deficiencia electrónica, cuando el catalizador es reducido, y debido a esta deficiencia electrónica el catalizador es más resistente al envenenamiento por azufre (Scherzer y Gruia, 1996). Estos resultados coinciden con los presentados por Pettito y col., (2002). Ellos encontraron que la presencia de azufre, a concentraciones menores de 200 ppm, no tiene un efecto importante sobre la actividad, en la hidroconversión de 1-metilnaftaleno, con catalizadores de PtPd/HY.

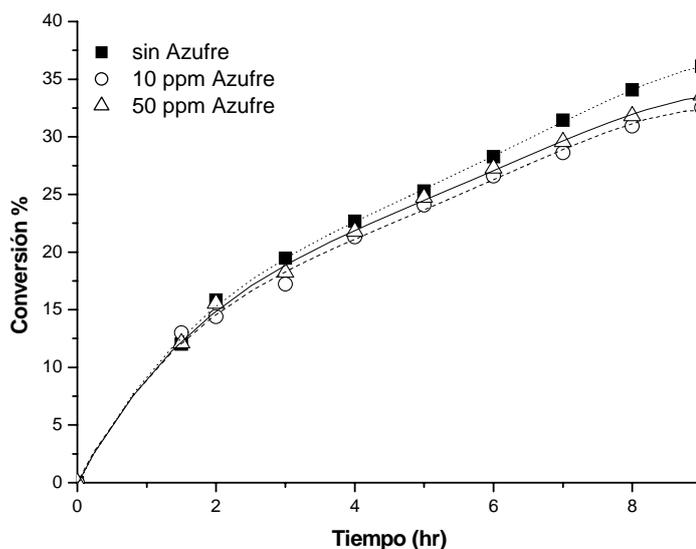
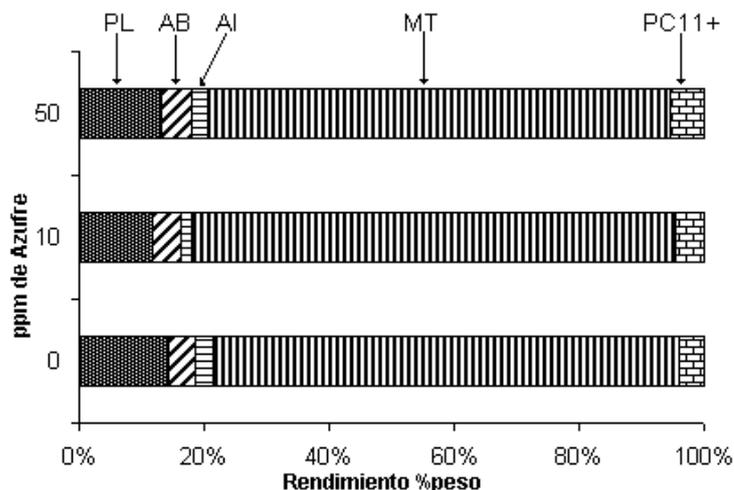


Figura 4.15. Conversión del 2-metilnaftaleno en presencia de azufre (10 y 50 ppm) con el catalizador 0.5%Pt/Na(0.02)HMOR a 250°C y 4.13 MPa.

En la Figura 4.16 se muestra la distribución de productos por grupos, a una conversión de 27%, para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno en presencia de azufre sobre el catalizador 0.5%Pt/Na(0.02)HMOR.

En la Figura 4.16 se observa que no existe un efecto importante en la distribución de productos en presencia de azufre a las concentraciones estudiadas (10 y 50 ppm). Se observa un ligero incremento en la producción de compuestos generados por reacciones de dismutación (PC11+) y una disminución en la generación de productos de reacciones de craqueo (PL). Por lo que concierne a la generación de productos hidrogenados, productos de contracción y apertura de anillo e isomerización (AB, AI y MT), no presentaron un efecto importante por la presencia de azufre.

Una vez analizados los resultados sobre el efecto del azufre en la mezcla de reacción en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, podemos decir que la presencia de azufre a las concentraciones estudiadas (10 y 50 ppm), no presentó efectos importantes sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.



PL = productos ligeros (C3-C6), AB = Alquilbencenos, AI = Alquilindanos, MT = Metiltetralinas y 1-Metilnaftaleno, PC11+ = Productos con más de 11 átomos de carbono

Figura 4.16. Distribución de productos por grupos, en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno en presencia de azufre (10 y 50 ppm) a una conversión de 27%, con el catalizador 0.5%Pt/Na(0.02)HMOR.

4.2.7 Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad y selectividad.

La temperatura de reacción tiene un efecto importante sobre la actividad y selectividad en los procesos de hidroconversión. Para analizar el efecto de la temperatura sobre la actividad, en el proceso de hidroconversión del 2-metilnaftaleno, se realizaron reacciones a tres niveles de temperatura: 250°C, 275°C y 300°C, a una presión de 4.13 MPa y una velocidad de agitación de 400 rpm utilizando el catalizador de 0.5%Pt/Na(2.17)HMOR. En la Figura 4.17 se muestra la conversión del 2-metilnaftaleno en función del tiempo a diferentes temperaturas.

En la Figura 4.17 se observa un aumento considerable en la conversión de 2-metilnaftaleno al aumentar la temperatura de reacción. En la reacción a 300°C el aumento en la conversión fue de un 65% con respecto a la reacción a 250°C a un tiempo de reacción de 9 horas. Al aumentar la temperatura de reacción las reacciones

de craqueo, contracción y apertura de anillo se favorecen; sin embargo las reacciones de hidrogenación de aromáticos se inhiben ya que estas reacciones son exotérmicas. No obstante que al aumentar la temperatura las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo de una manera más rápida, la conversión de equilibrio disminuye, como se mostró en el capítulo 2 (sección 2.5).

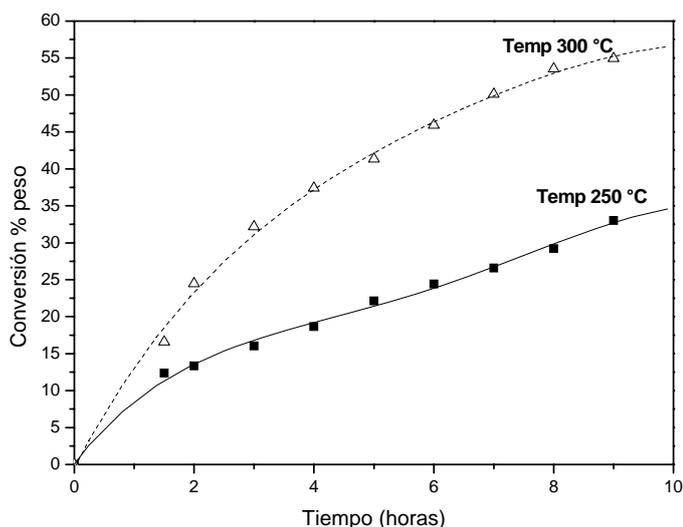
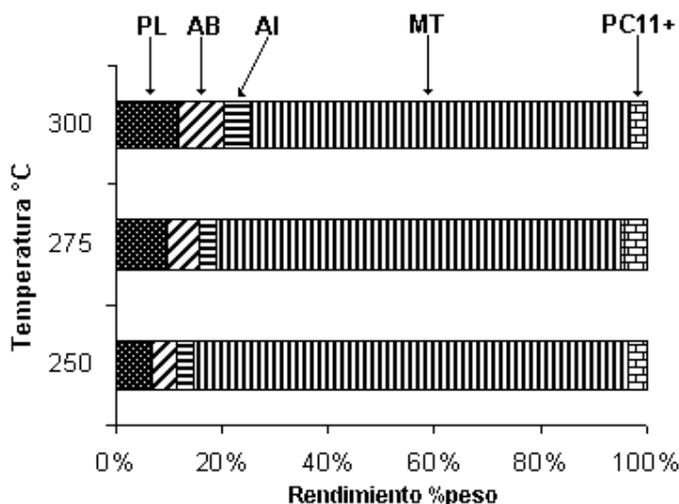


Figura 4.17. Conversión del 2-metilnaftaleno en función del tiempo a 250 y 300°C con el catalizador 0.5%Pt/Na(2.17)HMOR.

En la Figura 4.18 se muestra la distribución de productos para las reacciones a 250°C, 275°C y 300°C a una conversión de 2-Metilnaftaleno de 25%. En esta figura se observa que al aumentar la temperatura de reacción se incrementa la producción de compuestos PL, AB y AI, debido a que al aumentar la temperatura se favorecen las reacciones de craqueo, apertura de anillo y contracción de anillo saturado. Por otro lado, la producción de compuestos hidrogenados como las metiltetralinas, disminuye al aumentar la temperatura, ya que las reacciones de hidrogenación son exotérmicas, por lo tanto al incrementarse la temperatura de reacción el rendimiento de productos hidrogenados disminuye.

En la Figura 4.19 se presenta la relación de rendimientos entre los productos alquilbencénicos obtenidos en reacciones de apertura de anillo saturado (AB) y productos de hidrogenación como alquilindanos y metiltetralinas (AI y MT). Esta relación nos sirve para analizar la producción de compuestos de alto valor como lo son los AB

en relación a los productos hidrogenados, ya que las reacciones de apertura de anillo son consecutivas a las reacciones de hidrogenación del 2-metilnaftaleno. En la Figura 4.19 se observa que al incrementarse la temperatura aumenta la producción de AB, ya que se incrementa la velocidad de las reacciones de hidrogenación y apertura de anillo. Por otro lado, al incrementarse la temperatura la conversión de equilibrio de las reacciones de hidrogenación disminuye.



PL = productos ligeros (c3-C6), AB = Alquilbencenos, AI = Alquilindanos, MT = Metiltetralinas y 1-Metilnaftaleno, PC11+ = Productos con más de 11 átomos de carbono

Figura 4.18. Distribución de productos para la hidroconversión de 2-metilnaftaleno a 250, 275 y 300°C con el catalizador 0.5%Pt/Na(2.17)HMOR a una conversión de 25%.

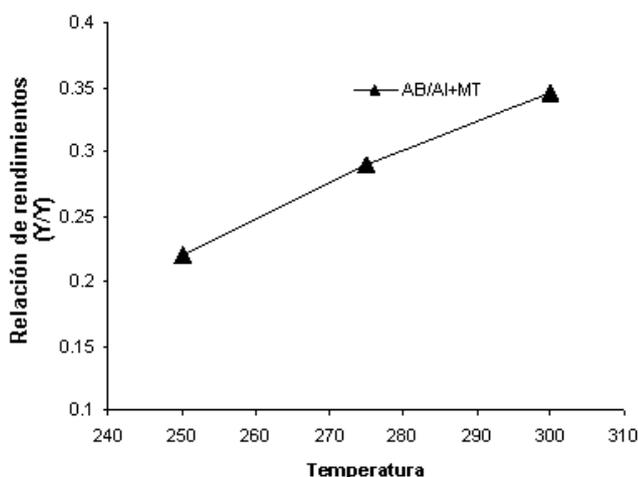


Figura 4.19. Relación de rendimientos de compuestos alquilbencénicos (AB) con respecto a productos hidrogenados (AI y MT) a diferentes temperaturas.

4.2.8 Principales rutas de reacción.

En base al análisis de los principales productos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, y a su distribución en las reacciones con diferente relación ácido/metal del catalizador, se propone el esquema de reacción simplificado que se muestra en la figura 4.20.

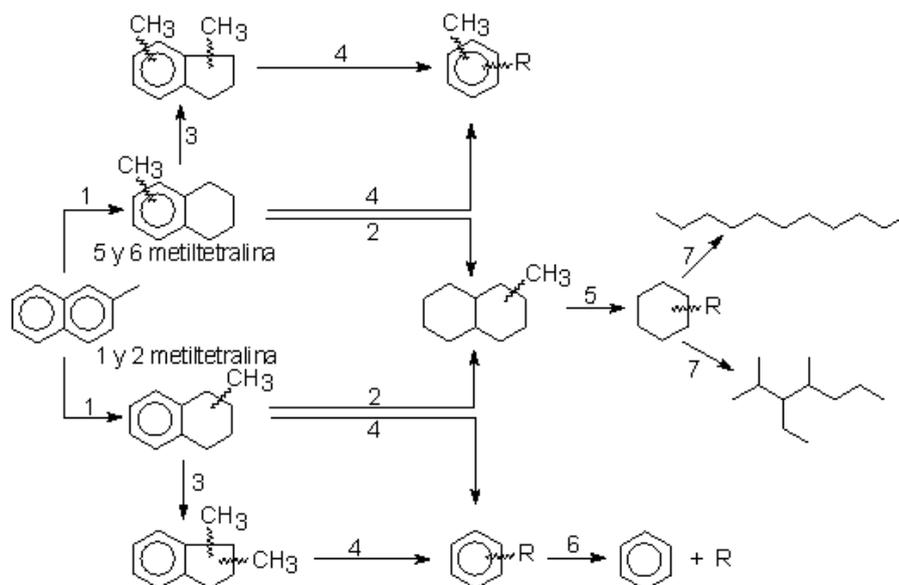
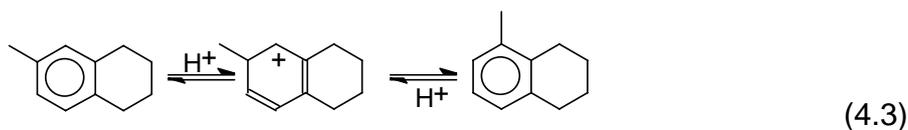


Figura 4.20. Esquema de reacción simplificado para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.

A continuación se describe cada una de las reacciones que se muestran en el esquema de la Figura 4.20.

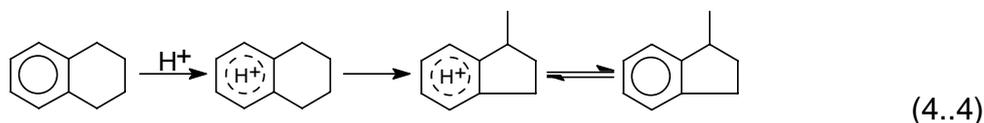
Reacciones

- 1) Hidrogenación primaria. Las primeras reacciones en el esquema de reacción propuesto son reacciones de hidrogenación primaria. La 6-metiltetralina resulta de la hidrogenación del anillo aromático adyacente al grupo metilo, y la 5-metiltetralina resulta de la isomerización de la 5-metiltetralina a través de la formación del ion arenio (4.3).



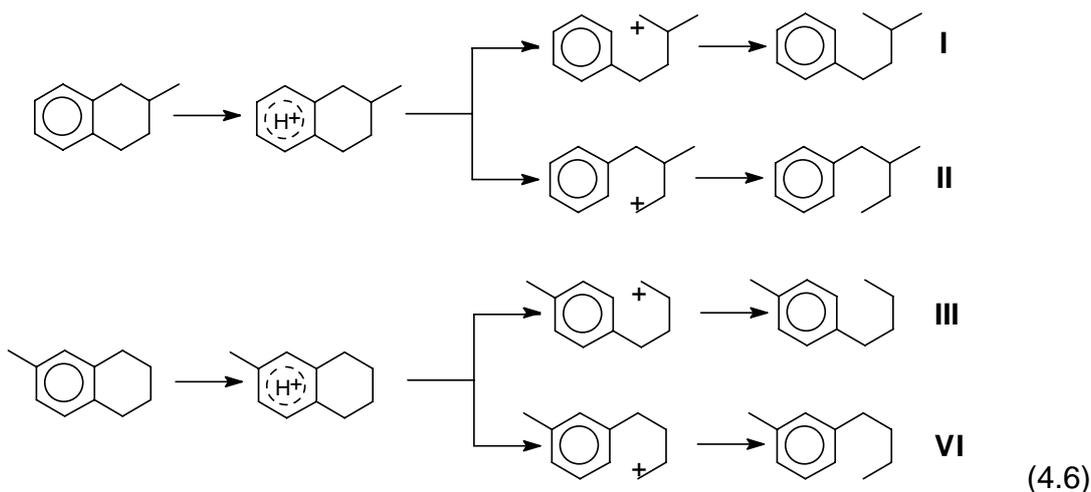
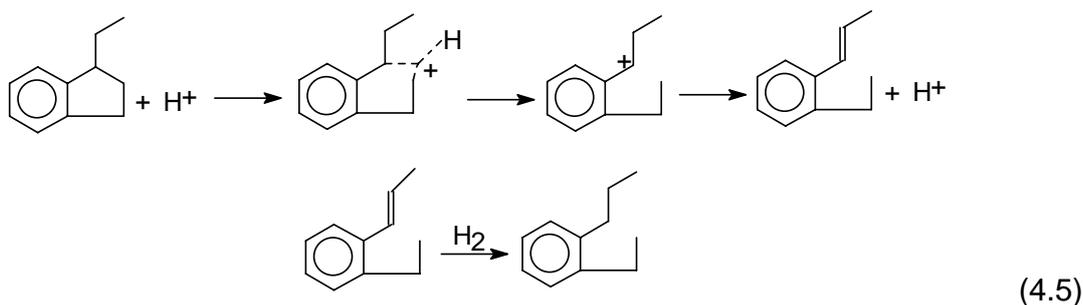
La 2-metiltetralina resulta de la hidrogenación del anillo aromático donde se encuentra el grupo metilo y la 1-metiltetralina resulta de la isomerización de la 2-metiltetralina a través de la formación de especies catiónicas. La hidrogenación de los anillos aromáticos sobre los sitios metálicos del catalizador sigue el mismo comportamiento observado con catalizadores donde la función hidrogenante la proporcionan sulfuros de metal, en donde el carácter menos aromático lo presenta el anillo que no tiene algún sustituyente, por lo que consecuentemente es hidrogenado rápidamente. Por tal razón en este caso se presenta una mayor producción de 5 y 6 metiltetralinas.

- 2) Hidrogenación secundaria. A partir de las metiltetralinas ocurren las reacciones de hidrogenación del segundo anillo aromático produciendo cis y trans metildecalinas. La hidrogenación del anillo aromático de las decalinas y metil decalinas es termodinámicamente más complicada que la hidrogenación del primer anillo como se muestra en el Capítulo 2 (sección 2.5).
- 3) Contracción del anillo saturado produciendo alquilindanos. Los productos de la hidrogenación primaria del 2-metilnaftaleno (metiltetralinas) pueden sufrir contracción de anillo, lo que produce alquilindanos (4.4).



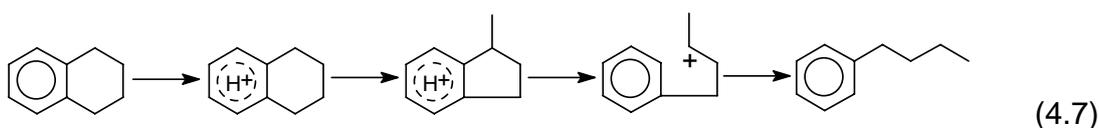
- 4) Apertura de anillo saturado produciendo alquilbencenos. Algunos autores coinciden en que la apertura del anillo saturado se produce por un mecanismo no clásico diferente al de iones carbenio (Sie, 1992). En este mecanismo ocurre un ataque directo de un protón a un enlace σ carbono-carbono con la formación de un átomo de carbono pentacoordinado. Este ión se abre para formar un ión carbenio no cíclico (4.5).

Los dimetilindanos producidos de la contracción de anillo de las metiltetralinas producen, a su vez, alquilbencenos mediante reacciones de apertura de anillo. Miki y Sugimoto en 1995, proponen la siguiente ruta de reacción para la ruptura de anillo saturado de metiltetralinas (4.6).



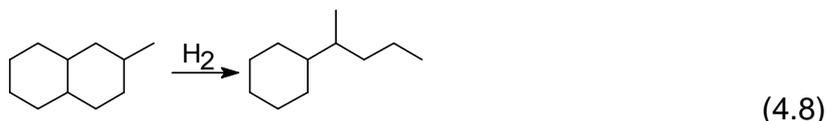
En este esquema de reacción (4.6) no se presenta la contracción de anillo saturado que produce alquilindanos. La ruptura del anillo se da por la protonación del anillo aromático, por lo que este pierde aromaticidad, entonces procede la ruptura del anillo saturado por alguno de los carbonos compartidos por los dos anillos (el aromático y el saturado), presentando una mayor selectividad hacia los alquilbencenos II y IV. Además establece que existe una mayor selectividad hacia la ruptura del anillo cuando el grupo metilo se encuentra en la posición α y no así cuando se encuentra en la posición β .

Sato et al. (1999) presentan una ruta semejante en la hidroconversión de la tetralina (4.7).

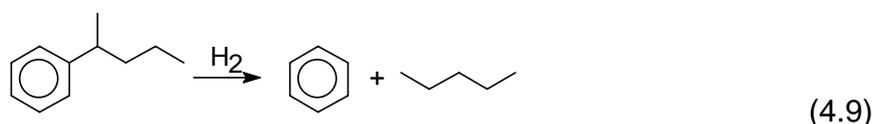


En esta ruta de reacción la ruptura de anillo se da con una contracción del anillo, produciéndose el metilindano como intermediario.

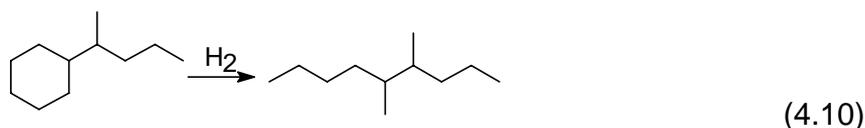
- 5) A partir de las decalinas se llevan a cabo reacciones de apertura de anillo saturado produciendo alquilciclohexanos (naftenos) (4.8).



- 6) A partir de compuestos alquilbencenos se realizan reacciones de hidrodealquilación. Estas reacciones producen parafinas, isoparafinas y benceno (4.9).



- 7) De los naftenos producidos por la apertura de un anillo saturado de las decalinas se producen parafinas e iso-parafinas, como consecuencia de la subsecuente apertura del anillo saturado de los naftenos (4.10).



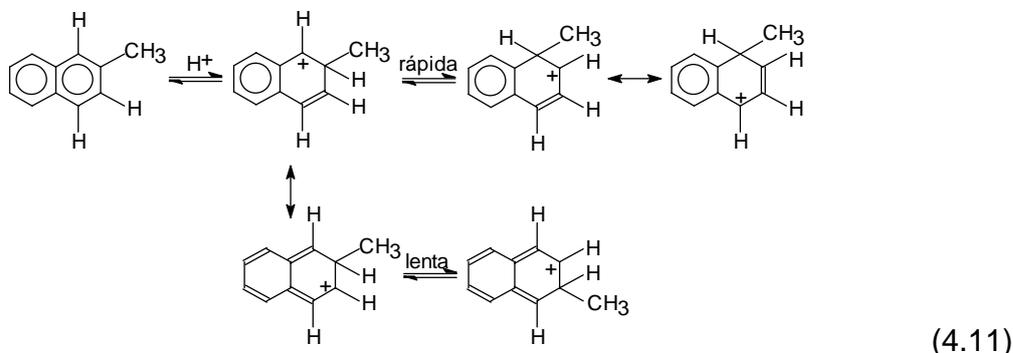
A partir de la formación de parafinas e iso-parafinas se llevan a cabo reacciones de isomerización y craqueo secundario, produciendo compuestos de bajo peso molecular que se encuentran agrupados en PL.

Además de las reacciones presentadas anteriormente, también se llevan a cabo otras reacciones a partir del 2-metilnaftaleno, como son la isomerización y dismutación. Las cuales se describen a continuación.

Isomerización del 2-metilnaftaleno.

La formación del isómero 1-metilnaftaleno se da muy rápido y junto con las metiltetralinas aparece como uno de los productos principales primarios en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno (4.11). La reacción de isomerización del 2-metilnaftaleno involucra una interconversión rápida del sustituyente metilo entre las posiciones α y β . Esta transalquilación mantiene relativamente estable el catión fenilo.

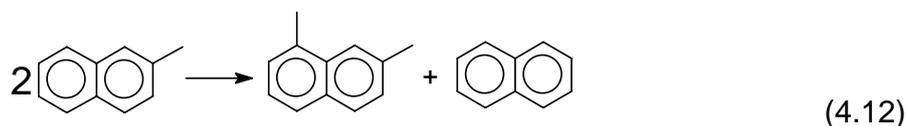
Mientras que la interconversión entre las posiciones β - β es mucho más lenta e involucra pérdida de aromaticidad de ambos anillos.



Los catalizadores utilizados en este estudio de reacción, que tienen una baja relación ácido/metal, son los que presentaron un comportamiento más apegado hacia el esquema de reacción I y hacia la formación del isómero 1-metilnaftaleno, por lo que con estos se obtiene una mayor producción de compuestos AB, AI y MT, que son los productos deseables, ya que estos son de un alto valor agregado.

Dismutación.

Los compuestos PC11+ son en su mayoría dimetilnaftalenos, trimetilnaftalenos e isómeros. Estos compuestos se producen debido a reacciones de dismutación del siguiente tipo (4.12).



Cabe mencionar que los mecanismos para reacciones de dismutación de alquilpoliaromáticos no han sido bien establecidos en la literatura, así como tampoco para explicar la formación de precursores de coque. El naftaleno producido de la reacción de dismutación sigue a su vez una ruta de reacción similar a la del 2-metilnaftaleno, produciendo tetralina, decalinas y metilindanos principalmente. La formación de dimetilnaftalenos, trimetilnaftalenos e isómeros del 1-metilnaftaleno se ha presentado también en procesos de hidroconversión del 1-metilnaftaleno con catalizadores de baja acidez (NiWP/ γ -alúmina) (Bouchy y col., 1992).

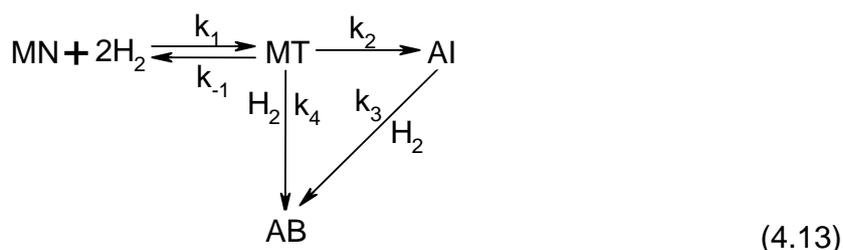
Como se ha expresado anteriormente, los mecanismos de formación de compuestos PC11+ no han sido bien establecidos en la literatura, ya que ocurren una gran cantidad de reacciones entre las que se encuentran: dismutación, ciclación,

hidrogenación-deshidrogenación, polimerización, etc. Los principales productos PC11+ encontrados en el estudio de reacción son dimetil, trimetil y etilnaftaleno, así como dimetil y trimetil tetralinas.

Los catalizadores con una mayor relación ácido metal presentan una mayor selectividad hacia rutas de reacción que lleven a la formación de compuestos PC11+ (4.12) ya que al tener un mayor carácter ácido en el catalizador y al ser la hidrogenación la etapa controlante en la hidroconversión, las reacciones como la dismutación se favorecen.

4.2.9 Modelo por grupos para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno

De acuerdo al esquema de reacción presentado en la sección anterior, las principales reacciones en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno son la formación de metiltetralinas mediante la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del 2-metilnaftaleno o del isómero 1-metilnaftaleno (MN). A partir de las metiltetralinas (MT) se forman alquilbencenos (AB) por la apertura del anillo saturado y alquilindanos (AI) por la contracción del anillo. Los alquilindanos a su vez generan alquilbencenos por apertura del anillo saturado. Tomando en cuenta que las reacciones anteriormente mencionadas son las más importantes en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, se propone el siguiente esquema de reacción simplificado para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.



Para poder desarrollar las ecuaciones de balance que nos permitan evaluar las constantes de reacción (k_1 , k_{-1} , k_2 , k_3 y k_4) del modelo cinético simplificado, es necesario hacer las siguientes simplificaciones:

i) Los productos de cada reacción se agruparon de acuerdo a su estructura química: MN representa al 2-metilnaftaleno y su isómero 1-metilnaftaleno; MT

representa a las metiltetralinas o alquiltretalinas; AI representa a los metil y alquilindanos y AB representa a los alquilbencenos.

ii) Los balances de materia se realizan para un reactor tipo *batch* o por lotes, perfectamente agitado.

iii) Concentración constante de hidrógeno en el líquido, evaluada mediante un cálculo de solubilidad a la temperatura y presión de operación.

iv) No existen resistencias al transporte (internas y externas).

v) Operación isotérmica.

vi) Las expresiones de rapidez de reacción son del tipo de ley de potencia.

En base a las simplificaciones anteriores, se desarrollaron los balances de materia para cada uno de los grupos de productos:

$$\frac{dC_{MN}}{dt} = -k_1 C_{MN} C_{H_2} + k_{-1} C_{MT} \quad (4.14)$$

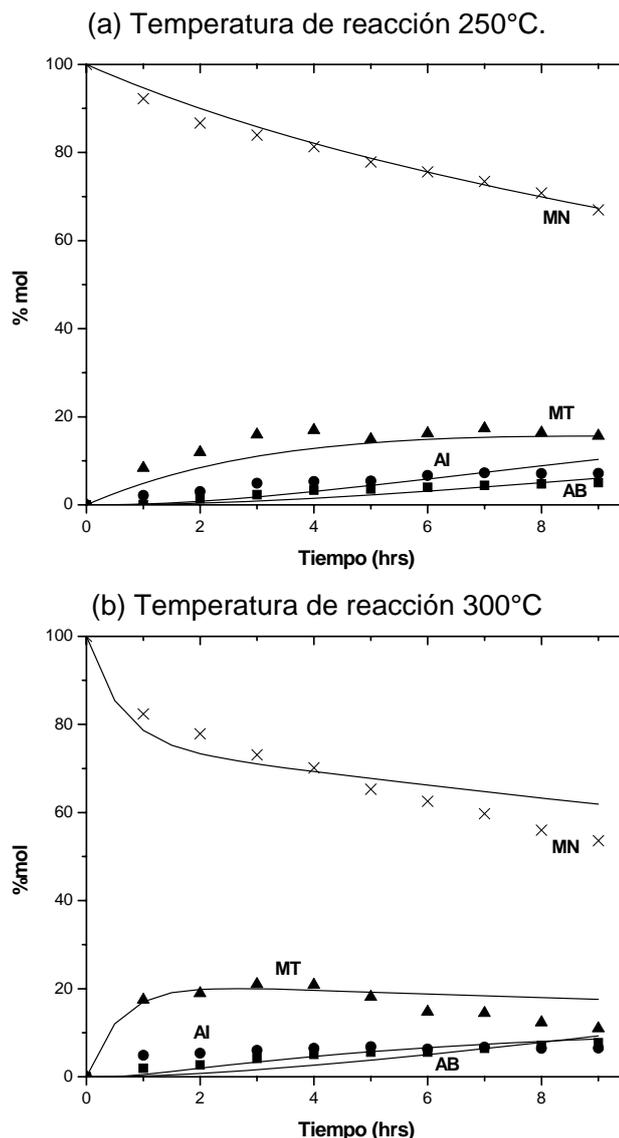
$$\frac{dC_{MT}}{dt} = k_1 C_{MN} C_{H_2} - k_{-1} C_{MT} - k_2 C_{MT} - k_4 C_{MT} C_{H_2} \quad (4.15)$$

$$\frac{dC_{AI}}{dt} = k_2 C_{MT} - k_3 C_{AI} C_{H_2} \quad (4.16)$$

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = k_3 C_{AI} C_{H_2} + k_4 C_{MT} C_{H_2} \quad (4.17)$$

Las ecuaciones diferenciales obtenidas del balance de materia (4.14, 4.15, 4.16 y 4.17) para cada uno de los grupos se resolvieron de manera simultánea para determinar las constantes de reacción (k_1 , k_{-1} , k_2 , k_3 y k_4), mediante el método de regresión no lineal de Marquardt (Constantinides, 1987). Para esto se emplearon los resultados experimentales de las reacciones a 250, 275 y 300°C con el catalizador 0.5%Pt/Na(2.17)HMOR. En la Figura 4.21 se muestran los ajustes no lineales obtenidos para los datos experimentales de las reacciones a 250°C y 300°C. En la Figura 4.21 se observa un mejor ajuste para una temperatura de reacción de 250°C (a), que para una temperatura de 300°C (b). Ya que el esquema presentado anteriormente es simplificado y considera únicamente las principales reacciones de la hidroconversión del 2-Metilnaftaleno, el ajuste no lineal puede considerarse aceptable.

En la Tabla 4.5 se muestran los datos de las constantes de reacción obtenidas por regresión no lineal con el método de Marquardt. De los datos presentados en la Tabla 4.5 se puede observar que la hidrogenación del MT es la reacción más rápida. La formación de AB se lleva a cabo principalmente por hidrodeciclación de las metiltetralinas (MT), ya que esta reacción es más rápida que la formación de AI.



AB = Alquilbencenos, AI = Alquilindanos, MT = Metiltetralinas, MN = 1 y 2 Metilnaftaleno

Figura 4.21 Ajuste de datos experimentales para las reacciones a 250 y 300 °C, por regresión no lineal empleando el método de Marquardt.

Tabla 4.5 Constantes de reacción obtenidas por regresión no lineal a 250, 275 y 300 °C.

Constantes de reacción	K (1/hr)		
	250 °C	275 °C	300 °C
k ₁	0.452	1.225	1.845
k ₋₁	0.080	0.275	0.497
k ₂	0.011	0.053	0.080
k ₃	0.005	0.014	0.097
k ₄	0.201	0.414	0.593

En la Figura 4.22 se muestra el ajuste lineal de las constantes de reacción obtenidas a la ecuación de Arrhenius, para el cálculo de la energía de activación.

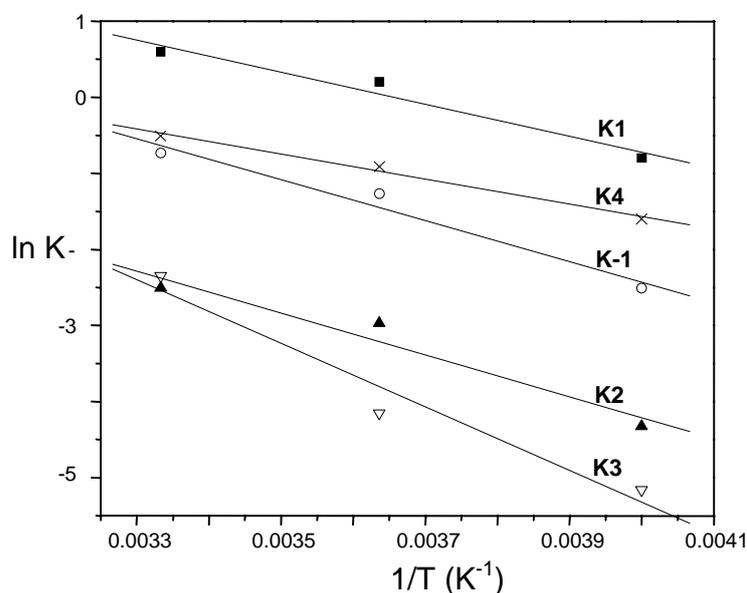


Figura 4.22 Gráfica para el cálculo de la energía de activación para las reacciones de hidrogenación, contracción de anillo y apertura de anillo

En la Tabla 4.6 se muestran las energías de activación calculadas del ajuste lineal de las constantes de reacción presentadas en la Tabla 4.5.

Tabla 4.6 Energías de activación para cada una de las constantes de reacción.

Constantes de reacción	Ea (Kcal/mol)
k ₁	16.8
k ₋₁	21.7
k ₂	23.4
k ₃	33.3
k ₄	12.9

En la Tabla 4.7 se muestran los valores calculados para la constante de equilibrio aparente de la reacción de hidrogenación del grupo MN. Al calcular una constante de equilibrio aparente para la reacción de hidrogenación de MN, se observa que esta disminuye al aumentar la temperatura, lo cual coincide con los datos sobre equilibrio presentados en el Capítulo 2.

Tabla 4.7 Constante de equilibrio aparente para la hidrogenación de Metilnaftalenos

Reacción	Keq = k_1/k_{-1}		
	250 °C	275 °C	300 °C
MN \leftrightarrow MT	5.565	4.345	3.786

En resumen, el modelo esquemático propuesto para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno ajusta satisfactoriamente los datos experimentales, aún siendo simplificado. Y de acuerdo a los valores obtenidos de las constantes de reacción y de las energías de activación se observa que la velocidad de las reacciones propuestas en el esquema de reacción (hidrogenación primaria, contracción y apertura de anillo) se incrementa. Como ya se ha mencionado, estas reacciones son consecutivas en donde los productos finales son alquilbencenos (AB) por lo tanto, al aumentar la velocidad de las reacciones aumenta la generación de AB. Sin embargo las reacciones de hidrogenación son las que se llevan a cabo de manera más rápida, pero al aumentar la temperatura la conversión del equilibrio para estas reacciones disminuye.

4.3 Discusión general.

Los resultados de la caracterización revelaron que en efecto, la zeolita utilizada en el estudio es una zeolita Mordenita bien cristalizada (por DRX). Por otro lado, en el análisis de RMN de ^{27}Al se analizó la coordinación del aluminio presente en la zeolita, obteniendo que este se encuentra en estructura tetraédrica principalmente. Se sabe que cada átomo de aluminio en coordinación tetraédrica está asociado a un sitio ácido de Brønsted, lo cual se pudo corroborar con el análisis de FT-IR de piridina adsorbida al determinarse que la acidez presente en la zeolita la proporcionan principalmente los sitios ácidos de Brønsted. De acuerdo a esto, se estimó la concentración de sitios

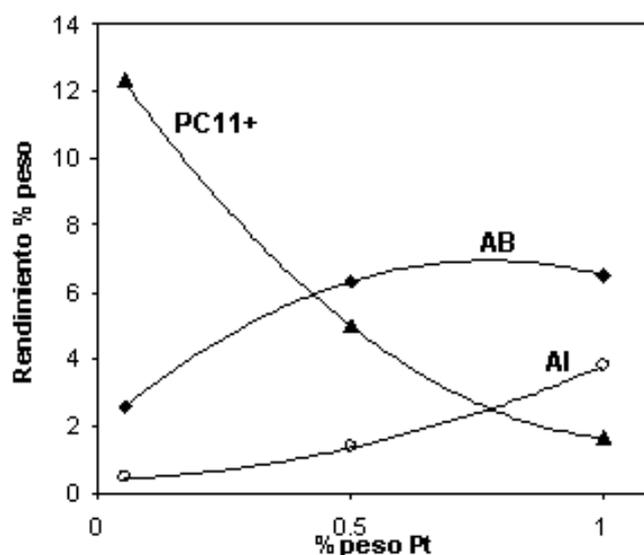
ácidos para cada una de las muestras de zeolita preparadas. Por TEM se determinó el tamaño de partículas impregnadas en el catalizador, encontrando que estas tienen un tamaño promedio de 1.5 nm, las cuales están bien dispersas.

El estudio de hidroconversión del solvente (n-decano) indicó que su conversión es baja 1.08%, y que sus principales productos son isómeros C10 y productos de reacciones de craqueo. La distribución de productos típica en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno indica que los principales productos de reacción son compuestos hidrogenados (metiltetralinas), alquilindanos, alquilbencenos, isómeros del 2-metilnaftaleno (1-metilnaftaleno principalmente), productos de alto peso molecular (dimetil y trimetilnaftaleno principalmente) y compuestos ligeros (parafinas e isoparafinas C3-C6). Los compuestos ligeros son principalmente productos de la hidroconversión del n-decano. Debido a la gran cantidad de productos, se dividieron en 5 grupos de acuerdo a su estructura, esto para facilitar su manejo y análisis en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.

En el estudio de hidroconversión del 2-metilnaftaleno en los catalizadores donde la relación ácido/metal se modificó variando la carga de metal, manteniendo fija la función ácida (HMOR), se observó que con una relación ácido/metal baja se produce una mayor cantidad de compuestos hidrogenados, principalmente metiltetralinas. Al tener una mayor producción de compuestos hidrogenados, se incrementa la actividad catalítica en los sitios ácidos, ya que el primer paso en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno es la hidrogenación primaria (obtención de metiltetralinas). Al incrementarse la generación de metiltetralinas aumenta también la selectividad hacia reacciones de contracción de anillo y apertura de anillo, generando una mayor producción de compuestos de alto valor (AB y AI). Del mismo modo al disminuir la relación ácido/metal en el catalizador, se presenta una disminución en la selectividad hacia reacciones de dismutación que generan compuestos PC11+. En la Figura 4.23 se puede apreciar que existe un aumento en el rendimiento para los compuestos de los grupos AB y AI, en las reacciones con catalizadores de baja relación ácido/metal. Mientras que los compuestos PC11+ presentan una disminución en el rendimiento al disminuir la relación ácido/metal en catalizadores Pt/HMOR. Ya que en este último catalizador existe una función hidrogenante fuerte, el 2-metilnaftaleno se hidrogena mas

rápido (produciendo metiltetralinas), disminuyendo la selectividad hacia reacciones de dismutación que generan PC11+.

La producción de compuestos con dos anillos aromáticos (decalina y metildecaldas) fue perceptible únicamente con el catalizador con una menor relación ácido/metal (1.0%Pt/HMOR), lo que indica que para lograr la hidrogenación completa de los anillos aromáticos se requiere de un carácter hidrogenante fuerte en el catalizador, debido a que la hidrogenación del segundo anillo aromático, en el caso de la tetralina y las metiltetralinas, es muy lenta en relación a la hidrogenación primaria. Es por eso que en algunos procesos de hidroconversión de compuestos poliaromáticos estos inicialmente son sometidos a hidrotatamiento, para asegurar la hidrogenación completa de los anillos aromáticos (Demirel y Wiser, 1998).

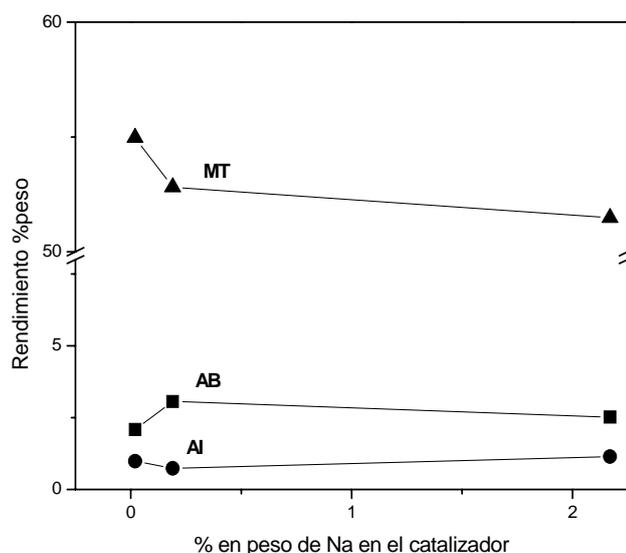


AB = Alquilbencenos, AI = Alquilindanos, PC11+ = Productos con más de 11 átomos de carbono

Figura 4.23 Rendimiento de compuestos AB, AI y PC11+ con catalizadores Pt/HMOR con diferente relación ácido/metal a una conversión constante de 28%.

Por otro lado, en los catalizadores donde la función ácida fue modificada (NaHMOR) variando el contenido de sodio por medio de intercambio iónico, se observó un menor incremento en la actividad (10.8%) que cuando se modificó el carácter metálico (55.8%). Este aumento en la actividad se debe a que, cuando se tiene una mayor concentración de sitios ácidos, las metiltetralinas formadas por la hidrogenación

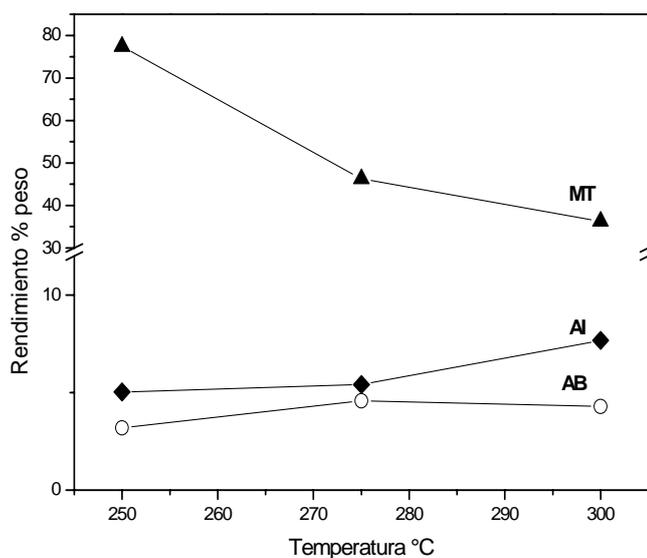
primaria del 2-metilnaftaleno pueden formar AI y AB. Esto mediante reacciones de contracción y apertura de anillo de manera más efectiva que cuando se tiene una menor concentración de sitios ácidos. En la Figura 4.24 se muestra el rendimiento de productos AB, AI e MT en catalizadores Na(x)HMOR en donde se observa un aumento en el rendimiento para los productos AB y AI, al aumentar la disponibilidad de sitios ácidos por la remoción de sodio, a una conversión constante de 21%.



AB = Alquilbencenos, AI = Alquilindanos, MT = Metiltetralinas y 1-Metilnaftaleno

Figura 4.24 Rendimiento de compuestos AB, AI e MT con catalizadores Pt/NaHMOR, con diferente relación ácido/metal a una conversión constante de 21%.

El incremento en la temperatura aumenta la velocidad de todas las reacciones que se llevan a cabo en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, sin embargo las reacciones de hidrogenación se ven limitadas por el equilibrio. Al aumentar las velocidades de las reacciones de contracción y apertura de anillo, se incrementa el consumo de productos hidrogenados, lo que implica una disminución en el rendimiento de MT y un aumento en el rendimiento de AB y AI. En la Figura 4.25 se muestra el rendimiento obtenido para los compuestos de los grupos AB, AI y MT a diferentes temperaturas de reacción y a una conversión de 33%.



AB = Alquilbencenos, AI = Alquilindanos, MT = Metiltetralinas y 1-Metilnaftaleno

Figura 4.25 Rendimiento de compuestos AB, AI y MT a diferente temperatura de reacción a una conversión constante de 33%.

Por otra parte, se analizó el efecto de la presencia de pequeñas cantidades (10 y 50 ppm) de azufre sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno. Se encontró que con esas cantidades, el azufre no presenta efectos importantes tanto en la conversión del reactivo (una disminución entre 1.1 y 1.8%), ni en la distribución de productos por grupos.

De acuerdo al análisis de la distribución de productos se concluyó que las reacciones más importantes observadas en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, son la hidrogenación primaria, dismutación, isomerización del 2-metilnaftaleno, contracción y apertura de anillo e hidrodealquilación. En donde la relación ácido/metal del catalizador tiene un efecto importante en la selectividad de los productos. Con los catalizadores donde se modificó la relación ácido/metal, variando la carga de platino, se observó que a bajas relaciones ácido/metal se presenta una mayor generación de compuestos hidrogenados y de apertura de anillo (AB, AI y MT). Debido a que se favorecen las reacciones de hidrogenación, contracción y apertura de anillo. Mientras que con altas relaciones ácido/metal se produce una gran cantidad de compuestos PC11+ debido a reacciones de dismutación, además de compuestos ligeros (PL) debido al craqueo del n-decano principalmente.

Por otro lado, con el catalizador donde la relación ácido/metal se modificó variando el contenido de sodio, aumentando la concentración de sitios ácidos, se presentó un efecto contrario al descrito anteriormente. Al aumentar la relación ácido/metal se favorece la producción de compuestos de alto valor AB y AI. Ya que existe una mayor concentración de sitios ácidos, lo cual permite que las reacciones de transformación de metiltetralinas (contracción y apertura de anillo) sean favorecidas. A bajas relaciones ácido/metal las reacciones que se llevan a cabo en los sitios ácidos (contracción y apertura de anillo) limitan la conversión de las metiltetralinas, formadas de la hidrogenación primaria del 2-metilnaftaleno, de manera que se presentan mayores rendimientos del grupo MT a bajas relaciones ácido/metal (bajas concentraciones de sitios ácidos).

Se realizó el ajuste de los parámetros cinéticos para el esquema de reacción propuesto para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, en el cual se presentan las reacciones consecutivas de hidrogenación primaria, contracción y apertura de anillo. Para el ajuste de los parámetros cinéticos se emplearon datos experimentales a 250, 275 y 300 °C, en donde el modelo esquemático propuesto para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales. De acuerdo a los parámetros cinéticos obtenidos se observa que al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de las reacciones propuestas en el esquema simplificado y debido a que estas son consecutivas se incrementa la producción de los productos finales (alquilbencenos). Por otro lado, al aumentar la temperatura la conversión del equilibrio disminuye lo cual coincide con los datos sobre el equilibrio presentados en el capítulo 2.

CONCLUSIONES.

- A partir de los resultados del presente estudio se puede concluir que mediante el uso de catalizadores bifuncionales, con una zeolita tipo Mordenita, bien cristalizada (DRX), cuya función ácida está constituida principalmente por acidez de Brönsted (FT-IR de piridina, RMN de ^{27}Al), y con una función hidrogenante fuerte como el platino bien disperso (TEM), es posible promover la hidroconversión del 2-metilnaftaleno mediante reacciones consecutivas de hidrogenación, contracción y apertura de anillo, e isomerización. Esto permite obtener compuestos de alto valor agregado como alquilbencenos, alquilindanos, metiltetralinas, naftenos y parafinas, que disminuyen la aromaticidad de la carga y al mismo tiempo abren una ruta potencial para mejorar la calidad del ACL.

- La hidroconversión del 2-metilnaftaleno procede a través de un esquema de reacción consecutivo que inicia con la hidrogenación primaria de uno de los anillos aromáticos (formación de metiltralinas), presentando una mayor selectividad hacia la hidrogenación del anillo aromático sin el sustituyente metilo (5-metilnaftaleno principalmente). Posteriormente se llevan a cabo reacciones de contracción del anillo saturado, produciendo alquilindanos, que enseguida reaccionan originando la apertura del anillo saturado, produciendo alquilbencenos.

- Para la obtención de un alto rendimiento de compuestos de alto valor (alquilbencenos, alquilindanos, naftenos, parafinas e isoparafinas) en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno, es deseable el empleo de catalizadores Platino/Mordenita con una baja relación ácido/metal. En donde el contenido de platino se encuentre preferentemente entre el 0.5 y el 1.0 % en peso y una concentración de sitios ácidos entre 0.00153 y 0.00217 mol \cdot gr $^{-1}$.

- El análisis del efecto de la relación ácido/metal en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno se llevó a cabo de dos formas: i) modificando la cantidad de platino (0.05, 0.5 y 1 % en peso) manteniendo fija la función ácida (HMOR) y ii).reduciendo el contenido de sodio de NaHMOR por intercambio iónico, manteniendo fija la cantidad de platino (0.5 %peso).

i) En los catalizadores Pt/HMOR la actividad catalítica se incrementa al disminuir la relación ácido/metal, debido a un mayor número de sitios metálicos, lo cual favorece la hidrogenación primaria del 2-metilnaftaleno (metiltetralinas) aumentando su conversión. Del mismo modo al disminuir la relación ácido/metal la selectividad hacia compuestos de alto valor como alquilbencenos, alquilindanos, naftenos, parafinas e isoparafinas, aumenta, ya que al incrementarse la producción de metiltetralinas, se incrementa también la formación de productos de las reacciones consecutivas de contracción y apertura de anillo e hidrodealquilación.

ii) En los catalizadores Pt/NaHMOR la actividad catalítica y la selectividad hacia compuestos de alto valor aumenta con el incremento de la concentración de sitios ácidos, lo cual es un efecto contrario al observado con los catalizadores Pt/HMOR. En estos catalizadores la carga metálica relativamente alta (0.5% peso de Pt) permite una buena aproximación al equilibrio para las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación del 2-metilnaftaleno. Por lo tanto cuando se incrementa la concentración de sitios ácidos en el catalizador, las reacciones consecutivas de contracción y apertura de anillo se favorecen, ocasionando un mayor consumo de metiltetralinas. Esto fuerza a que se reestablezca el equilibrio de hidrogenación-deshidrogenación, ocasionando por lo tanto un incremento en la conversión de 2-metilnaftaleno y en la selectividad hacia productos de alto valor. Sin embargo cabe notar que un aumento excesivo en la concentración de sitios ácidos incrementará la producción de hidrocarburos ligeros y pesados.

- El comportamiento de las principales rutas de reacción para la hidroconversión del 2-metilnaftaleno sobre catalizadores Platino/Mordenita se puede explicar satisfactoriamente mediante un modelo de reacción simplificado por grupos que toma en cuenta las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, contracción y apertura de anillo.

- La presencia de pequeñas cantidades de azufre (10-50 ppm) como DBT en la carga de reacción, no origina un efecto importante sobre la actividad y selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno.

- La temperatura de reacción afecta de forma importante tanto la actividad como la selectividad en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno. Un incremento de temperatura disminuye la conversión de equilibrio para productos de la hidrogenación primaria del 2-metilnaftaleno. Al mismo tiempo las reacciones de apertura de anillo y aquellas que producen compuestos ligeros se favorecen, incrementando la selectividad hacia alquilbencenos y productos ligeros.

BIBLIOGRAFÍA

- **Álvarez F., Ribeiro F.R., Perot G., Thomazeau C. y Guisnet M., 1996**, “Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes: 7. Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on PtHY Catalysts”, *J. Catal.*, 162, 179-189.
- **Bell A.T., 1994**, “NMR Techniques in Catalysis”, Marcel Dekker, páginas 28 y 215.
- **Bouchy M, Peureux-Denys S., Dufresne P. y Kasztelan S., 1993**, “Hydrogenation and Hydrocracking of a Model Light Cycle Oil Feed. 2. Properties of a Sulfided NiMo Hydrocracking Catalyst”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1592-1602.
- **Breck D. W., 1974**, “Zeolite Molecular Sieves”, John Wiley and Sons, New York, 449.
- **Bucko T., Benco L., Demuth Th. y Hafner J. 2002**, “Ab initio density functional investigation of the (001) surface of mordenite”, *J. Chem. Phys.* 117.
- **Chen N. Y., Garwood W. E. y Dwyer F. G. 1996**, “Shape Selective Catalysis in Industrial Applications”, Ed. Marcel Dekker, New York. Capítulo 2, 5-31, Capítulo 3, 37-58, Capítulo 4, 63-109.
- **Chen N.Y., Degnan F. y Morris C., 1994**, “Molecular Transport and Reaction in Zeolites”, Ed. John Wiley and Sons.
- **Constantinides A., 1987**, “Applied Numerical Methods with Personal Computers”, McGraw-Hill.
- **Corma A., Martínez A. y Martínez-Soria V., 2001**, “Catalytic Performance of the New Delaminated ITQ-2 Zeolite for Mild Hydrocracking and Aromatic Hydrogenation Processes”, *J. Catal.* 200, 259-269.
- **Csicsery, S. M., 1971**, “The cause of shape selectivity of transalkylation in mordenite”, *J. Catal.* 23, 124-130.
- **Demirel B. y Wiser W.H., 1998**, “Thermodynamic probability of the conversion of multiring aromatics to isoparaffins and cycloparaffins”, *Fuel Process. Tech.*, 55, 83–91

- **Demuth T., Hafner J., Benco L. y Toulhoat H. 2000**, “Structural and Acidic Properties of Mordenite. An ab Initio Density-Functional Study”, *J. Phys. Chem. B*, 104, 4593-4657.
- **Frye C. G., 1962**, “Equilibrium Hydrogenations of Polycyclic Aromatics”, *J. Chem. Eng. Data*, 7, 592-595.
- **Frye C. G. y Weitkamp A. W., 1969**, “Equilibrium Hydrogenations of Multi-Ring Aromatics”, *J. Chem. Eng. Data*, 14, 372-376.
- **Gary J. H. y Handwerk G. E., 1994**, “Petroleum Refining: Technology and economics”, Marcel Dekker Inc., New York.
- **Girgis M.J. y Tsao Y.P., 1996**, “Impact of Catalyst Metal-Acid Balance in n-Hexadecane Hydroisomerization and Hydrocracking”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (2), 386-396.
- **Hanke L. D., 2001**, “Handbook of Analytical Methods for Materials”, Materials Evaluation and Engineering, Inc., Plymouth, MN (USA), Web site www.mee-inc.com.
- **Korre S.C., 1994**, “Quantitative structure/reactivity correlations as a reaction engineering tool: applications to hydrocracking of polynuclear aromatics”, Ph.D. Thesis, University of Delaware.
- **Le Page J.F., Cosyns J., Courty P., Freud L., Franck J.-P., Jacquiv Y. y Juguin B., 1978**, “Applied Heterogeneous Catalysts•design, manufacture, use of solid catalysts” Editions Technip, Paris.
- **Lemberton J.L., Baudon A., Guisnet M., Marchal N. y Mignard S., 1997**, “Hydrocracking of C10 hydrocarbons over sulfided NiMo/Y zeolite catalyst”, *Proc. 1th Intern. Symp./6th European Workshop, Hydrotreatment and Hydrocracking of oil fractions*, 129-136.
- **Maxwell I.E., 1987**, “Zeolite catalysis in hydroprocessing technology”, *Catal. Today I*, 385-413.
- **Miki Y. y Sugimoto Y., 1995**, “Hydrocracking of polycyclic aromatic compounds. 1 Methylnaphthalenes”, *Fuel Processing Technology*, 43, 137-146.
- **Nomura M., Akagi K., Murata S. y Matsui H., 1996**, “Hydrocracking of polycyclic aromatic compounds using zeolite catalysts: Explanation of product distribution

based on a computer aided molecular design study on the interaction of zeolite and substrates”, *Catal. Today*, 29, 235-240.

- **Odette T. y Kennedy E. J., 2000**, “FCC Light Cycle Oil: Liability or Opportunity?”, NPRA, paper AM-00-28, 1-23.
- **Peng L. M., Dudarev S. L. y Whelan M. J., 2004**, *High Energy Electron Diffraction and Microscopy*, Oxford University Press.
- **Petitto C., Giordano G., Fajula F. y Moreau C., 2002**, “Hydroconversion of aromatics over a Pt-Pd/USY catalyst”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142, 581-586.
- **Pines H., 1981**, “The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions” Academic Press Inc. 1-122.
- **Raichle A, Traa Y. y Weikamp, 2002**, “Producing a high-quality synthetic steamcracker feedstock from different aromatic model components of pyrolysis gasoline on bifunctional zeolite catalysts”, *Catal. Today* 75 133-139.
- **Reesink B. H., Vaarkamp M., Chi C. M. y Duijndam B. A., 2000**, “The Engelhard/Raytheon diesel dearomatization process”, AM-00-22.
- **Santikunaporn M., Herrera J.E., Jongpatiwut S., Resasco D.E., Alvarez W.E. y Sughrue E.L., 2004**, “Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts”, *J. Catal.* 228, 100-113.
- **Sato K., Iwata Y., Miki Y. y Shimada H., 1999**, “Hydrocracking of Tetralin over NiW/USY Zeolite Catalysts: For The Improvement of Heavy-Oil Upgrading Catalysts”, *J. of Catal.* 186, 45-56.
- **Scherzer J. y Gruia A. J., 1996**, “Hydrocracking Science and Tecnology”, Marcel Dekker Inc., New York.
- **Shugar G. J. y Ballinger J. T., 1996**, “Chemical Technicians’ Ready Reference Handbook”, McGraw-Hill Professional, 777-791, 801-808.
- **Sie T. 1992**, “Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 1. Discussion of Existing Mechanisms and Proposal of a New Mechanism”, *Ind. Eng. Res.*, 31, 1881-1889.
- **Van Balmoos R., 1984**, “Collection of Stimulated XRD Powder Patterns of Zeolites”, Butterworths, London.

- **Wang J., Li Q. y Yao J. 1999**, “The effect of metal–acid balance in Pt-loading dealuminated Y zeolite catalysts on the hydrogenation of benzene”. *Applied Catalysis A: General*. 184, 181-188.
- **Ward J. W., 1976**, “Zeolite Chemistry and Catalysis”, [C. Rabo, J.A. Eds.], ACS monograph. Chapter 2, 171, 118.
- **Weisz, P. B. 1973**, “Zeolites—new horizons in catalysis”, *Chemtech*. 3, 498.
- **Weisz P. B. y Frilette V. S., 1960**, “Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts”, *J. Phys. Chem.* 64, 382.
- **Weitkamp J. y Ernst S., 1994**, “Catalytic test reactions for probing the pore width of large and super-large pore molecular sieves”, *Catal. Today*, 19, 107-150.
- **Weitkamp J., Ernst S. y Karge H.G., 1984**, “Peculiarities in the Conversion of Naphthenes on Bifunctional Catalyst”, *Erool, Kohle-Erdgas-Petrochem* 37, 457-462.

APÉNDICE

Cromatogramas obtenidos en la hidroconversión del 2-metilnaftaleno con catalizadores de diferente relación ácido/metal.

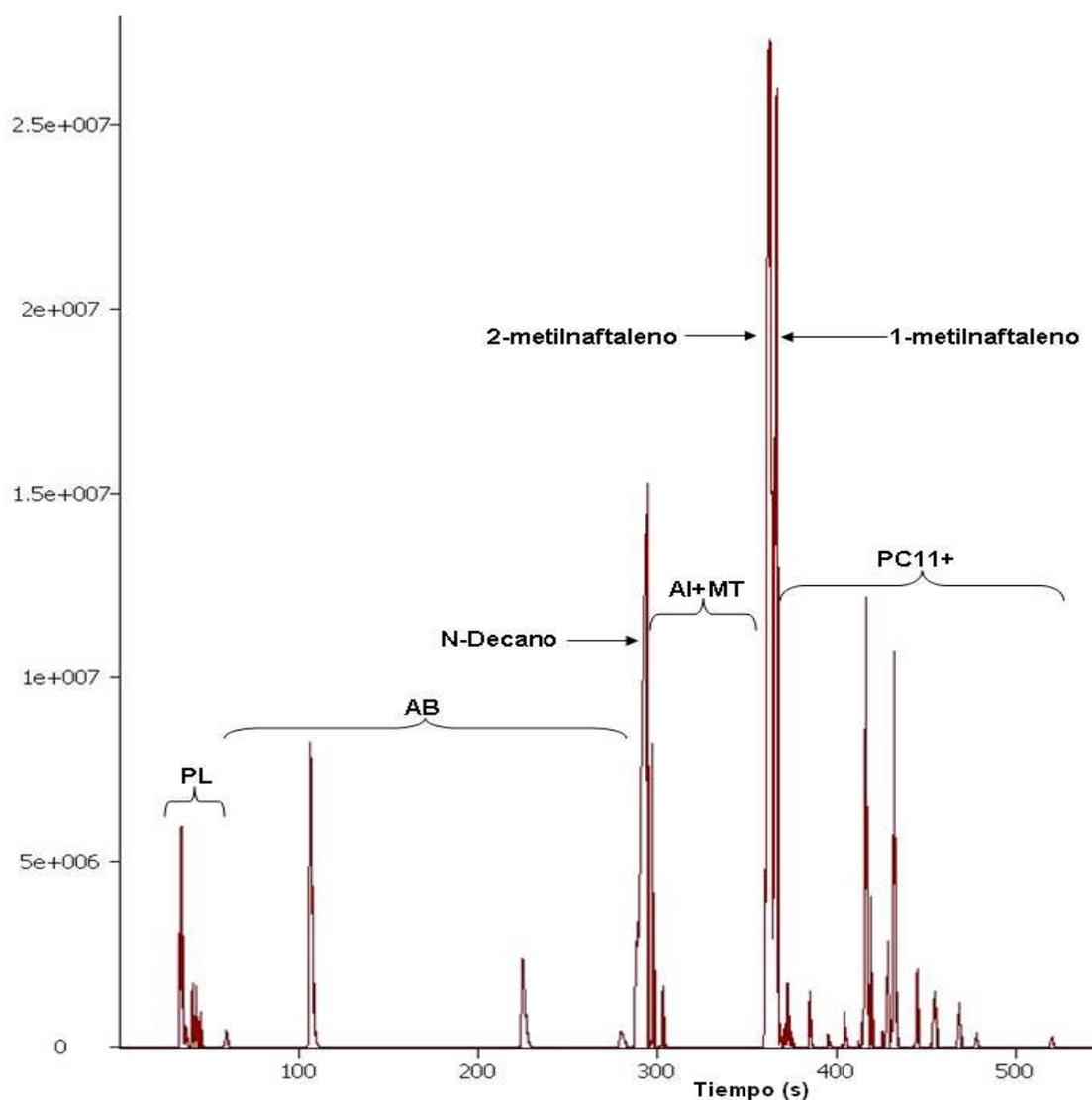


Figura A1. Cromatograma de productos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno con el catalizador 0.05%Pt/HMOR a 250 °C, 4.13 MPa y 9 horas de tiempo de reacción.

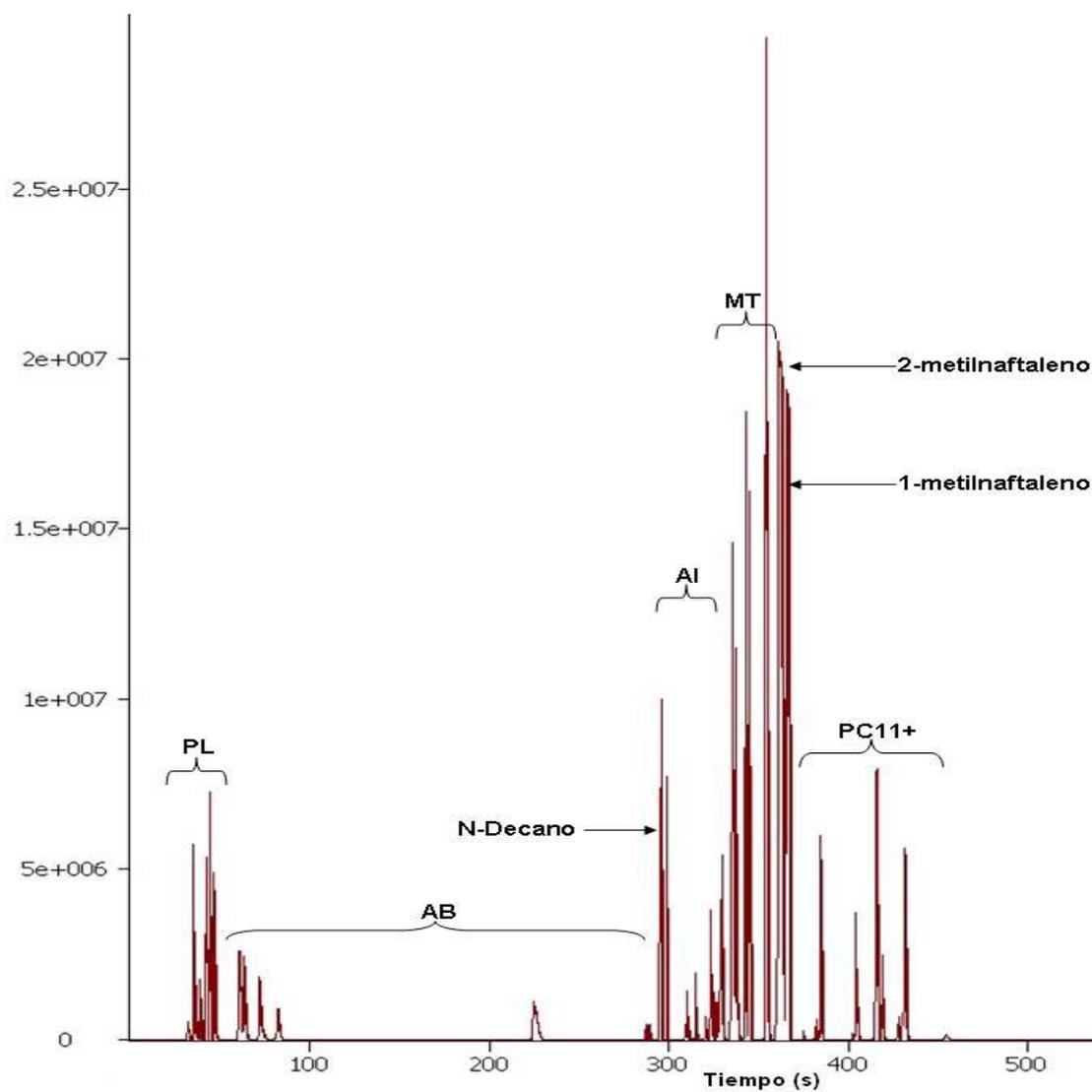


Figura A2. Cromatograma de productos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno con el catalizador 0.5%Pt/Na(2.17)HMOR a 300 °C, 4.13 MPa y 9 horas de tiempo de reacción.

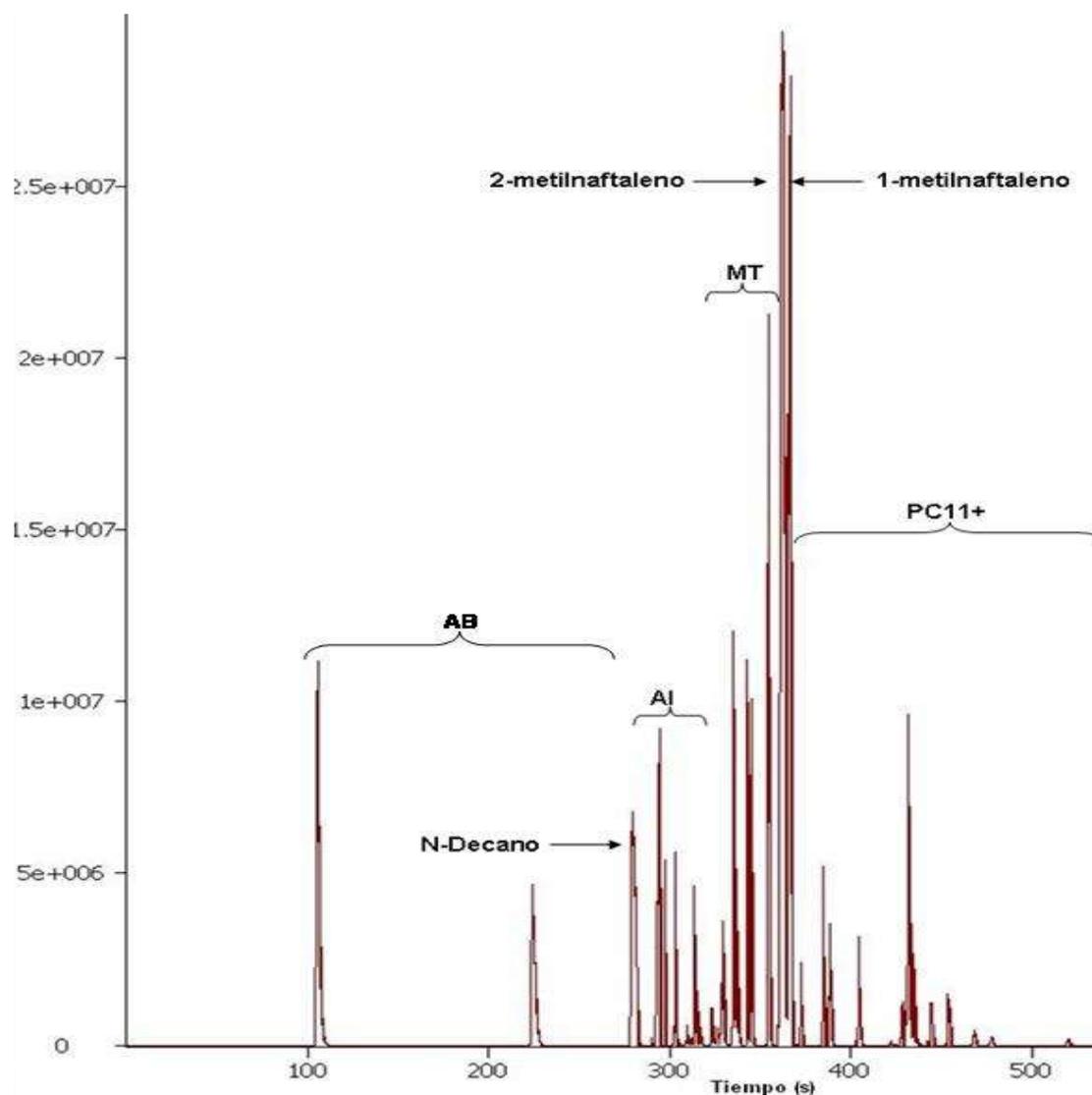


Figura A3. Cromatograma de productos de la hidroconversión del 2-metilnaftaleno con el catalizador 1.0%Pt/HMOR a 250 °C, 4.13 MPa y 9 horas de tiempo de reacción.