



UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

---

---

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“ESTUDIO DE LA HIDROCONVERSIÓN DE UNA MEZCLA MODELO  
DE GASOLINA SOBRE CATALIZADORES Mo/ALÚMINA + ZEOLITA  
PARA INCREMENTAR SU NÚMERO DE OCTANO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

MARISOL SEPÚLVEDA TINOCO

A S E S O R:

DR. HORACIO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ



MORELIA, MICH.

NOVIEMBRE DEL 2007

---

---

## ÍNDICE

<b>GLOSARIO DE TÉRMINOS</b> .....	v
<b>RELACIÓN DE TABLAS</b> .....	viii
<b>RELACIÓN DE FIGURAS</b> .....	ix
<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	2
1.1 Generalidades.....	2
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Justificación.....	4
1.4 Hipótesis.....	5
<b>CAPITULO 2 ANTECEDENTES</b> .....	6
2.1 Procesos de refinación.....	6
2.2.- El problema de la gasolina que se produce en las unidades de desintegración catalítica FCC.....	8
2.3- Propuesta de solución al problema.....	9
2.4.- Descripción del proceso de hidroconversión selectiva y reacciones importantes.....	10
2.5.- Tipo de catalizador utilizado en el proceso de hidroconversión selectiva.....	14
2.6 Propiedades de selectividad de forma.....	17
2.6.1 Selectividad de forma por exclusión de tamaño.....	17
2.6.2 Selectividad de forma por difusión configuracional.....	18
2.6.3 Selectividad de forma del estado de transición.....	19
2.7.- Influencia del tamaño de poro de las zeolitas sobre la selectividad de las reacciones.....	20
<b>CAPÍTULO 3 DESARROLLO DEL TRABAJO</b> .....	21
3.1. Preparación de los catalizadores.....	21
3.2. Caracterización de los catalizadores.....	22

3.2.1. Propiedades texturales.....	23
3.2.2. Estructura de las fases.....	24
3.2.3. Coordinación de Aluminio en la estructura de las zeolitas.....	24
3.2.4. Acidez superficial.....	25
3.3. Experimentos catalíticos.....	27
<b>CAPÍTULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>30</b>
4.1 Caracterización de los catalizadores.....	30
4.1.1. Propiedades texturales.....	30
4.1.2. RMN de <sup>27</sup> Al.....	31
4.1.3. Difracción de rayos X (DRX).....	32
4.1.4. Adsorción de piridina analizada por FT-IR.....	33
4.2. Experimentos catalíticos.....	34
4.2.1. Reactividad de los hidrocarburos modelo y de sus mezclas.....	35
4.2.1.1. Reactividad de los compuestos puros.....	35
4.2.1.1.1. Tolueno.....	35
4.2.1.1.2. n-Heptano.....	35
4.2.1.1.3. Metilciclohexano.....	40
4.2.1.2. Mezclas binarias.....	42
4.2.1.2.1. Tolueno/n-heptano.....	42
4.2.1.2.2. Metilciclohexano/n-heptano.....	45
4.2.1.2.3 Tolueno/Metilciclohexano.....	47
4.2.1.3. Mezcla ternaria.....	48
4.2.2 Comparación del comportamiento catalítico de las zeolitas HBETA y HZSM5 en el proceso de hidroconversión selectiva.....	50
4.3. Esquema de reacción para el proceso de hidroconversión selectiva.....	54
4.3.1. Hidroconversión de n-heptano.....	55
4.3.2. Hidroconversión de Metilciclohexano.....	57
4.3.3. Hidroconversión de Tolueno.....	57
4.4. Esquema de reacción-difusión para la hidroconversión de las mezclas modelo de gasolina.....	58

<b>CONCLUSIONES</b> .....	60
<b>RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS</b> .....	62
<b>NOMENCLATURA</b> .....	63
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	66
<b>APENDICE I</b> .....	69

## **GLOSARIO DE TÉRMINOS.**

*Ácido de Brönsted:* Es una sustancia que puede donar un protón.

*Ácido de Lewis:* Sustancia receptora de pares de electrones.

*Actividad:* Es una medida de la efectividad de un catalizador. Usualmente se utiliza como medida de la actividad, i) rapidez de reacción a condiciones estándar, ii) constante de rapidez, iii) energía de activación, iv) conversión, v) espacio velocidad para una conversión dada, vi) temperatura para una conversión dada.

*Alquilación:* Reacción por medio de la cual un hidrógeno de un hidrocarburo se reemplaza por un grupo alquilo.

*Catalizador:* Es una sustancia que modifica la rapidez de una reacción química sin que sea consumido en el proceso.

*Catalizador Bifuncional:* Catalizador que posee dos funciones catalíticas; por ejemplo un catalizador de hidroconversión está constituido por una función ácida y una metálica.

*Ciclización:* Reacción en la cual se produce un hidrocarburo de cadena cerrada a partir de un hidrocarburo de cadena no cíclica.

*Cicloalcano:* Hidrocarburo de cadena cerrada de átomos de carbono que sólo tiene enlaces sencillos.

*Condición de equilibrio químico:* Condición en la cual la rapidez de la reacción directa se iguala a la rapidez de la reacción inversa y por lo tanto no existe un cambio apreciable en el sistema con respecto al tiempo.

*Deshidrogenación:* Reacción en la cual dos átomos de hidrógeno se remueven de una molécula de hidrocarburo, para formar un doble enlace.

*Desintegración:* Reacción en la cual una molécula se divide para formar 2 o más moléculas.

*Desintegración catalítica:* Es un proceso en el cual hidrocarburos de alto peso molecular se convierten a compuestos más ligeros, mejorando su calidad.

*Dismutación:* Transformación de un hidrocarburo en dos hidrocarburos diferentes, con uno de menor y uno de mayor número de átomos de carbono, sin

ganancia o pérdida de hidrógeno. Por ejemplo, la dismutación del tolueno produce benceno y xilenos.

*Enlace covalente*: Enlace que se produce cuando un átomo comparte electrones.

*Estado de Basal*: Es cuando un átomo se encuentra en su estado de energía más bajo.

*FCC ("Fluid Catalytic Cracking")*: Es un proceso en el cual cortes pesados del petróleo son desintegrados en presencia de un catalizador en forma de microesferas, las cuales son mantenidas en un estado fluidizado en el reactor, por los vapores del petróleo.

*Hidroconversión selectiva*: Proceso catalítico en el cual se transforman selectivamente hidrocarburos de bajo valor a hidrocarburos de mayor valor agregado, en presencia de hidrógeno.

*Hidrodeshidrosulfuración*: Proceso catalítico por medio del cual se lleva a cabo la remoción de azufre de diferentes cortes del petróleo, en presencia de hidrógeno.

*Hidrogenación*: Reacción en la cual se lleva a cabo la adición de hidrógeno a enlaces no saturados.

*Hidrotratamiento*: Proceso catalítico que consiste en adicionar hidrógeno para remover principalmente azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de diferentes cortes del petróleo.

*Ión carbenio*: Es un ión orgánico con una carga positiva en un átomo de carbono tri-coordinado, como por ejemplo:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}^+\text{H-CH}_3$ .

*Isomerización*: Reacción en la cual se lleva a cabo un arreglo de la estructura de un compuesto, sin ganancia o pérdida de alguno de sus componentes.

*Isómero*: Compuesto que tiene la misma fórmula molecular, pero difiere en la forma como los átomos constituyentes están orientados.

*LHSV ("Liquid Hourly Space Velocity")*: Espacio velocidad, definido como el volumen de líquido (a condiciones normales) por volumen de catalizador por hora.

*Mecanismo de Reacción*: Es una descripción paso a paso de los fenómenos que se llevan a cabo durante la transformación de reactivos a productos.

*Número de Octano:* Es una medida del poder antidetonante de una gasolina al ser comprimida en un motor de combustión interna. De forma arbitraria se le ha asignado el octanaje de cero al n-heptano y de 100 al 2,2,4-trimetilpentano.

*Olefina:* Hidrocarburo de cadena abierta que contiene un doble enlace.

*Parafina:* Cadenas abiertas de hidrocarburos en las cuales todos los enlaces carbono-carbono son enlaces sencillos.

*Pool de gasolina:* Gasolinas de varias calidades y orígenes mezcladas en ciertas proporciones para cumplir con las especificaciones del producto final.

*RON (“Research Octane Number”):* Es el porcentaje en volumen de isooctano en una mezcla de isooctano y n-heptano que detona con la misma intensidad que una gasolina, evaluada bajo las mismas condiciones de velocidades bajas (600 rpm).

*Selectividad:* Es una medida del grado en el que un catalizador orienta una reacción química hacia los productos deseados. Se puede utilizar de dos formas, i) la relación de rapidez de formación de un producto deseado a un producto no deseado, ii) la relación de la cantidad del producto deseado entre la cantidad de producto no deseado.

*Zeolita:* Aluminosilicato altamente cristalino con una estructura de poros bien definida.

## RELACIÓN DE TABLAS.

Tabla 3.1 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas.	23
Tabla 4.1 Propiedades texturales de los catalizadores.	30
Tabla 4.2 Distribución de productos para la hidroconversión de n-heptano T= 315 y 355° C, P= 28 kg/cm <sup>2</sup> , LHSV= 10 h <sup>-1</sup> , y relación molar H <sub>2</sub> /HC= 2.	36
Tabla 4.3 Distribución normalizada de los isómeros del n-heptano, y sus valores de equilibrio.	38
Tabla 4.4 Balance en moles de átomos de carbono para la hidroconversión de n-heptano.	39
Tabla 4.5 Distribución de productos para la hidroconversión de MCHA.	41
Tabla 4.6 Distribución normalizada de los isómeros del metilciclohexano, y sus valores de equilibrio.	42
Tabla 4.7 Distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla n-heptano-tolueno.	43
Tabla 4.8 Distribución normalizada de isoheptanos y algunas relaciones de productos para la hidroconversión de la mezcla n-heptano-tolueno.	44
Tabla 4.9 Distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla n-heptano-metilciclohexano.	46
Tabla 4.10 Distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla metilciclohexano-tolueno.	47
Tabla 4.11 Distribución detallada de productos para la hidroconversión de la mezcla ternaria n-heptano-metilciclohexano-tolueno	49
Tabla 4.12 Distribución de productos por grupos para la hidroconversión de la mezcla ternaria n-heptano-metilciclohexano-tolueno	50
Tabla 4.13 Distribución de productos detallada para la hidroconversión de la mezcla de n-heptano-metilciclohexano-tolueno sobre los catalizadores Mo/alúmina+HZSM5 y Mo/alúmina+HBETA.	53
Tabla 4.14 Distribución de productos por grupos y parámetros importantes para comparar el comportamiento catalítico de las zeolitas HZSM5 y HBETA en la hidroconversión de n-heptano-metilciclohexano-tolueno <sup>a</sup> .	

## RELACIÓN DE FIGURAS.

Figura 2.1 Esquema simplificado de los procesos de conversión de una refinería.	8
Figura 2.2 Proceso de hidroconversión selectiva.	10
Figura 2.3 Formación de una olefina por medio de la deshidrogenación de una parafina en un sitio metálico.	11
Figura 2.4 Formación del ión carbenio sec-heptilo por protonación de 3-hepteno	11
Figura 2.5 Isomerización de n-heptano mediante la formación de un intermediario del tipo ciclopropano protonado (CPP).	12
Figura 2.6 Mecanismo de escisión $\beta$ tipo C para el 2-Metilhexano.	12
Figura 2.7 Mecanismo para la alquilación de benceno con propileno.	13
Figura 2.8 Ejemplo del mecanismo de dimerización-desintegración del n-heptano.	13
Figura 2.9 Estructura y sistema de poros de la zeolita HZSM5.	15
Figura 2.10 Estructura y sistema de poros de la zeolita HBETA.	16
Figura 2.11 Selectividad de forma hacia reactivo.	17
Figura 2.12 Selectividad de forma hacia producto.	18
Figura 2.13 Selectividad de forma del estado de transición.	19
Figura 3.1 Esquema del sistema de reacción utilizado para los experimentos de HCS.	28
Figura 4.1 Espectros de RMN de $^{27}\text{Al}$ , para las muestras de zeolita HBeta ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ ) y HZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ ).	31
Figura 4.2 Difractogramas para las zeolitas HZSM5 y HBETA.	32
Figura 4.3 Espectros FT-IR de piridina adsorbida sobre HZSM5 y HBETA después de la evacuación a diferentes temperaturas.	34
Figura 4.4 Posibilidades de desintegración de los isómeros mono-ramificados y bi-ramificados del n-heptano, considerando sólo iones carbenio secundarios y terciarios.	37
Figura 4.5 Esquema de reacción-difusión para el proceso de HCS.	59

## RESUMEN.

### ESTUDIO DE LA HIDROCONVERSIÓN DE UNA MEZCLA MODELO DE GASOLINA SOBRE CATALIZADORES Mo/ALÚMINA + ZEOLITA PARA INCREMENTAR SU NÚMERO DE OCTANO.

En este trabajo se analizó el efecto del tipo de zeolita en catalizadores Mo/alúmina+zeolita (zeolita: HBETA o HZSM5) sobre la actividad, selectividad y el incremento del número de octano en la hidroconversión selectiva de una mezcla modelo de gasolina FCC hidrotratada. La mezcla de n-heptano-metilciclohexano-tolueno se seleccionó para representar a los principales hidrocarburos de este corte de gasolina.

Se prepararon catalizadores utilizando dos zeolitas de diferente estructura y tamaño de poro: Mo/alúmina+HBETA y Mo/alúmina+HZSM5. El estudio de hidroconversión se realizó en un reactor tubular a condiciones de operación industriales: Temperatura: 315° C, Presión: 400 psig, Relación molar H<sub>2</sub>/Hidrocarburo: 2 y LHSV: 1-10 h<sup>-1</sup>. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores fueron analizadas por adsorción física de N<sub>2</sub>, DRX, RMN de <sup>27</sup>Al y adsorción de piridina analizada por FT-IR.

A partir de los resultados del presente estudio se puede concluir que mediante el uso de catalizadores bifuncionales Mo/alúmina+zeolita, con zeolitas bien cristalizadas (DRX), cuya función ácida está constituida principalmente por acidez de Brönsted (FT-IR de piridina, RMN de <sup>27</sup>Al), es posible promover la isomerización y desintegración del n-heptano y del metilciclohexano y la alquilación del tolueno, para elevar el número de octano de la mezcla modelo de gasolina. Esto permite obtener compuestos de alto valor agregado como isoparafinas y aromáticos alquilados, que aumentan el número de octano y por lo tanto la calidad de la gasolina.

Por lo tanto para obtener un alto rendimiento de compuestos de alto valor agregado, es deseable el empleo de catalizadores a base de zeolita con un diámetro de poro grande como la HBETA, lo cual disminuye las restricciones estéricas y/o difusionales de los hidrocarburos, en comparación con el catalizador a base de zeolita HZSM5.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se plantea el problema a tratar, los objetivos que se persiguen, la justificación, así como la hipótesis de la cual parte el presente trabajo.

### 1.1 Generalidades.

La disminución de la contaminación ambiental mediante la producción de gasolina comercial con un bajo contenido de contaminantes y un alto número de octano, es un problema prioritario para la industria de refinación del petróleo en México.

En este sentido, el estudio de los procesos de hidroconversión sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido es de gran importancia industrial, debido a que estos procesos representan una alternativa para mejorar la calidad de los combustibles obtenidos a partir de diferentes cortes del petróleo. Tradicionalmente los estudios sobre hidroconversión se realizaban utilizando moléculas individuales de hidrocarburos. Entre las más usuales en el intervalo de puntos de ebullición de la gasolina se encuentran el n-heptano (1,2) y el n-hexano (3,4). Aún con estas cargas simples, el número de reacciones involucradas resulta considerable. Por tal razón, no es sorprendente que sólo pocos estudios<sup>a,b</sup> se han llevado a cabo utilizando mezclas complejas de hidrocarburos, las cuales generalmente son más representativas de los procesos que ocurren con cargas reales. Entre los escasos estudios con mezclas complejas se encuentran el de Chen y Garwood<sup>a</sup> quienes estudiaron la conversión de n-heptano y benceno sobre catalizadores Ni/HZSM5. Otro estudio reciente lo realizaron Chica y Corma<sup>b</sup> utilizando una mezcla de n-pentano-n-hexano-n-heptano sobre diferentes catalizadores a base de zeolita, sin embargo ellos únicamente estudiaron el incremento de octano mediante las reacciones de hidroisomerización de estas parafinas.

<sup>a</sup> Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Heck, R. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 706.

<sup>b</sup> Chica, A.; Corma, A. *J. Catal.* 1999, 187, 167.

Este proyecto de tesis se enfoca al estudio de la hidroconversión selectiva de mezclas complejas de hidrocarburos constituidas por parafinas, cicloparafinas y aromáticos sobre catalizadores Mo/alúmina+Zeolita (Zeolita: HBETA o HZSM5). Estas mezclas se utilizan para modelar el corte de gasolina catalítica hidrotratada y de otros cortes de gasolina, a los cuales se les quiere incrementar su valor agregado transformando selectivamente los compuestos de bajo número de octano en hidrocarburos de mayor número de octano. El estudio de la hidroconversión de mezclas complejas de hidrocarburos es un tema relevante debido al gran número de reacciones y productos generados durante la reacción, por lo que muy pocos grupos en el mundo lo han abordado y la información es escasa (5,6). Por lo tanto los resultados de este estudio permitirán entender mejor las propiedades de actividad y selectividad, de las formulaciones de catalizador Mo/alúmina+Zeolita y analizar la relación existente entre sus propiedades fisicoquímicas y las rutas de reacción más importantes del proceso. Esta información será de gran utilidad en la comprensión de estos sistemas de reacción y en el diseño de mejores catalizadores de hidroconversión.

El funcionamiento de los catalizadores de hidroconversión metal/ácido depende de varios factores, entre los más importantes se encuentran, la estructura y tamaño de poros de la zeolita (efectos de selectividad de forma) que serán de gran importancia en el proceso. Por lo tanto para este proceso es importante analizar el impacto del tamaño y estructura porosa del componente zeolítico del catalizador sobre el incremento del número de octano de las mezclas modelo de gasolina. Este factor tendrá una influencia importante sobre el comportamiento catalítico del proceso, alterando la importancia relativa de las rutas de reacción y con esto su actividad y selectividad. Además, el balance entre las reacciones que producen hidrocarburos de número de octano alto y las reacciones de desintegración, será de gran importancia para recuperar el número de octano de las mezclas modelo de gasolina, minimizando la pérdida de volumen líquido.

Por tal razón en este proyecto se propone estudiar el comportamiento de una zeolita de poros grandes como la HBETA (diámetro de poro: 7.4 Å) en el catalizador de hidroconversión Mo/alúmina+zeolita, la cual probablemente permitirá producir

isómeros con dos o tres ramificaciones y/o aromáticos poli-alquilados los cuales contribuirán de forma importante al incremento del número de octano de la mezcla modelo de gasolina. Al mismo tiempo y con el propósito de comparación, se utilizarán formulaciones de catalizador equivalentes, utilizando en este caso una zeolita de poros medianos como la HZSM5 con un diámetro de poro de  $\cong 5.4 \text{ \AA}$ .

## **1.2 Objetivos.**

1).- Analizar el efecto del tipo de zeolita en catalizadores Mo/alúmina+zeolita (zeolita: HBETA y HZSM5) sobre la actividad, selectividad, y la recuperación del número de octano en la hidroconversión selectiva de una mezcla modelo de n-heptano-metilciclohexano-tolueno.

2).- Establecer un esquema de reacción, que sea consistente con los resultados experimentales e interpretar los resultados de actividad y selectividad en términos de sus propiedades fisicoquímicas.

## **1.3 Justificación.**

La creciente demanda de combustible para el área automotriz, ha generado índices elevados de contaminación, dando lugar a graves enfermedades cancerígenas por inhalación de azufre y otros contaminantes (aromáticos) y la llamada lluvia ácida. La necesidad de producir gasolina que cumpla con los estándares ambientales nos ha llevado a buscar alternativas para obtenerla. Un proceso de hidrotratamiento es una alternativa eficaz para reducir el contenido de azufre en la gasolina y otros cortes de petróleo. En el caso de la gasolina FCC, este tratamiento además de reducir el contenido de azufre origina la pérdida de octano, debido a la saturación de las olefinas presentes.

Para recuperar el número de octano de la gasolina hidrotratada, que es su principal indicador de calidad, se ha propuesto el proceso de hidroconversión selectiva. Dicho proceso eleva el índice de octano, transformando hidrocarburos de un menor octanaje a productos con un mayor número de octano.

Por lo tanto en esta tesis se analizará el efecto del tipo de zeolita utilizada en catalizadores Mo/alúmina+zeolita sobre el incremento del número de octano de una mezcla modelo de gasolina catalítica hidrotratada (n-heptano-metilciclohexano-tolueno). Se realizará un estudio comparativo del comportamiento catalítico de las zeolitas HZSM5 y HBETA, ya que por su estructura y dimensiones de poros, se espera que el catalizador a base de zeolita HBETA presente una mayor selectividad hacia productos de mayor número de octano.

#### **1.4 Hipótesis.**

Para la hidroconversión selectiva de una mezcla modelo de gasolina FCC hidrotratada (n-heptano-metilciclohexano-tolueno) sobre catalizadores Mo/alúmina+zeolita se espera que debido a las menores restricciones estéricas y/o difusionales en los poros de la zeolita HBETA se obtengan mayores rendimientos de hidrocarburos de alto índice de octano que el obtenido con el catalizador a base de zeolita HZSM5.

## **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.**

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

El crudo que es la materia prima para obtener diversos combustibles, está constituido por una mezcla de hidrocarburos que varían de tamaño, desde metano, con un solo átomo de carbono hasta compuestos que contienen 200 o más; además contiene pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno, azufre, vanadio, níquel, cromo, etc. Los hidrocarburos presentes en el crudo se clasifican en tres tipos generales: parafinas, compuestos aromáticos y cicloparafinas. Aunque existe un cuarto tipo: olefinas, que son formadas durante el proceso de deshidrogenación de parafinas y naftenos (7).

### **2.1 Procesos de refinación.**

La Figura 2.1 provee un esquema simplificado de una refinería de petróleo típica donde se destacan los procesos involucrados en la producción de combustible. Para la obtención de combustibles de alto valor, el crudo se calienta en un horno y se somete a una primera destilación, la cual se lleva a cabo a presión atmosférica, donde éste se separa en butanos, gas húmedo, naftas ligeras desestabilizadas, naftas pesadas, queroseno, gasóleo atmosférico y residuos. Posteriormente los residuos de esta operación se llevan a una segunda destilación al vacío. De esta segunda destilación se obtiene una corriente de gasóleo de vacío y fracciones pesadas con un punto de ebullición mayor a 345-370°C, también llamados residuos (8). Los residuos provenientes de la destilación al vacío son desintegrados térmicamente en una coquizadora, para producir gas húmedo, gasolina, gasóleos y coque.

Los gasóleos que se obtienen de las dos destilaciones y de la unidad coquizadora, son utilizados como alimentación a la unidad de desintegración catalítica (FCC) o a la unidad de hidro-desintegración. Los productos provenientes de

la unidad de hidro-desintegración son en su mayoría saturados, y los productos de desintegración insaturados son saturados y mejorados en calidad por hidrotratamiento o reformado catalítico, ya que la mayoría de las corrientes provenientes de las unidades de destilación del crudo contienen compuestos de azufre, nitrógeno y metales (7).

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

Las corrientes de nafta pesada de la torre de crudo, de las unidades de desintegración y coquizadora son alimentadas a la unidad de reformación catalítica para mejorar su octanaje. La reacción principal de la reformadora catalítica es la deshidrogenación de naftenos para producir aromáticos (7).

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

La unidad de alquilación utiliza ácido sulfúrico o ácido hidrofúorhídrico como catalizador para la reacción de las olefinas con isobutano para formar isoparafinas en el intervalo de ebullición de la gasolina. El producto de este proceso se llama alquilado y es un producto que tiene un alto número de octano (7).

Uno de los procesos más importantes que interviene en la refinación del petróleo, es el proceso de desintegración catalítica (FCC), ya que es uno de los procesos con mayor impacto dentro de la industria del procesamiento del petróleo, al transformar moléculas pesadas presentes en la corriente de alimentación, en moléculas de menor peso molecular (9, 10, 11).

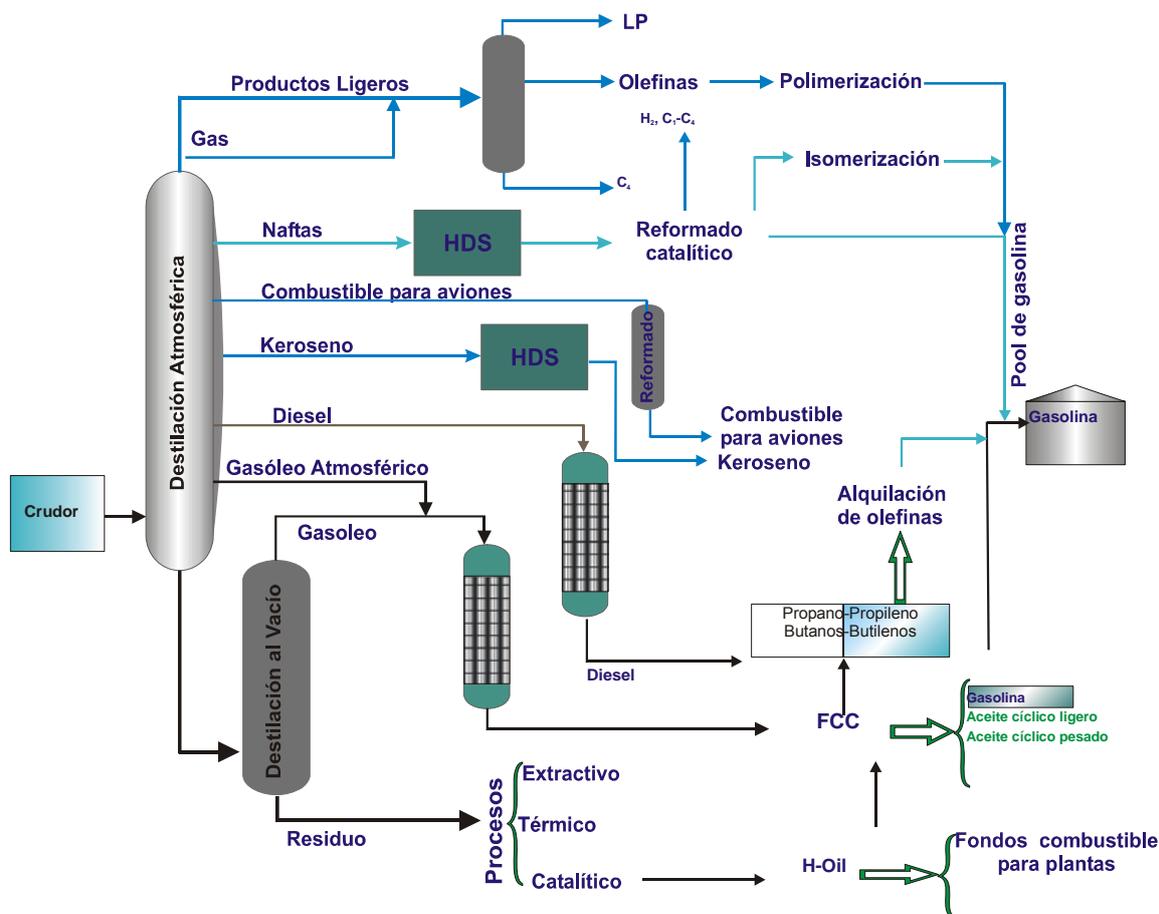


Figura 2.1 Esquema simplificado de los procesos de conversión de una refinería.

Las cantidades generalmente producidas en una de estas plantas, es de un 3% en peso de gas combustible (productos de desintegración más ligeros que los butanos), 7% en peso de  $C_3$ 's, 10% en peso de  $C_4$ 's, un 52% en peso de nafta, 16% en peso aceite cíclico ligero (ACL) y un 5% en peso de aceite cíclico pesado (ACP) (10, 11).

## 2.2.- El problema de la gasolina que se produce en las unidades de desintegración catalítica FCC.

El mayor impedimento para la incorporación directa de la gasolina proveniente de la unidad FCC al pool de la gasolina, es su alto contenido de azufre. Para minimizar el porcentaje de azufre en la gasolina se debe aplicar un proceso de hidrotratamiento (HDT) en el cual ocurre una reacción entre los compuestos de

azufre y el  $H_2$  para eliminar el azufre como  $H_2S$  que más adelante se separa de manera más fácil de la corriente. Al mismo tiempo en el proceso de HDT, las olefinas se saturan, reduciendo el número de octano.

De esta forma al aplicar un proceso de HDT a la gasolina, se obtiene un producto con bajo contenido de azufre pero también con un bajo número de octano, lo cual no es deseable para los requerimientos mínimos de calidad de la gasolina.

### **2.3- Propuesta de solución al problema.**

Una vez que se ha aplicado el proceso de HDT a la gasolina FCC y que se ha reducido el porcentaje de azufre, al mismo tiempo se han saturado las olefinas, reduciendo el número de octano, por lo que resulta conveniente aplicar un proceso adicional de hidroconversión selectiva, antes de incorporar el producto al “pool de gasolina”.

En esta tesis se propone la alternativa de incorporar un proceso de Hidroconversión selectiva (HCS), para transformar la gasolina con bajo número de octano en un producto de mayor número de octano (mayor RON). Ya que la gasolina está compuesta principalmente por alcanos, cicloalcanos y aromáticos, las reacciones deseables para aumentar su RON son las siguientes: isomerización y desintegración de las parafinas, isomerización y apertura del anillo de los cicloalcanos y la alquilación de los aromáticos.

Este tipo de reacciones, que producen hidrocarburos con alto RON, se llevan a cabo sobre catalizadores bifuncionales. Este tipo de catalizadores están constituidos por una función ácida que permite realizar las reacciones de desintegración e isomerización de los hidrocarburos y un componente metálico el cual da la función hidrogenante y deshidrogenante. También es requerido un soporte para dispersar el material catalíticamente activo, además de adicionar la resistencia mecánica necesaria.

Por lo tanto en esta tesis se estudiarán las reacciones antes mencionadas de hidroconversión selectiva sobre catalizadores del tipo Mo/alúmina+zeolita, analizando principalmente el efecto del tipo de zeolita (HZSM5 o HBETA) sobre la recuperación del número de octano de una mezcla modelo de gasolina.

## 2.4.- Descripción del proceso de hidroconversión selectiva y reacciones importantes.

La hidroconversión selectiva tiene como finalidad transformar selectivamente hidrocarburos de bajo valor a hidrocarburos de mayor valor agregado. Este proceso usualmente se lleva a cabo en un reactor catalítico sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido y en presencia de  $H_2$ . Entre las reacciones principales que se llevan a cabo se encuentran la desintegración, isomerización, alquilación, hidrogenación y deshidrogenación. En el caso de cortes de petróleo que se encuentran en el intervalo de ebullición de gasolina, el proceso de hidroconversión se usa principalmente para obtener un producto con alto rendimiento líquido y alto número de octano (Figura 2.2).

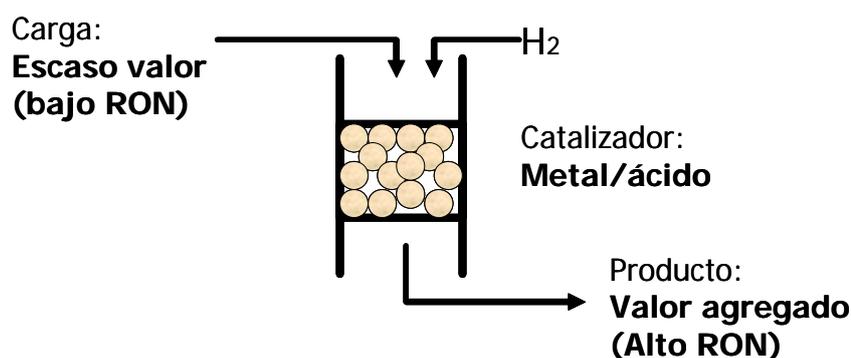


Figura 2.2 Proceso de hidroconversión selectiva.

Los productos finales de mayor índice de octano que se espera obtener en la HCS de la mezcla modelo de la gasolina, pueden explicarse por el mecanismo clásico para catalizadores bifuncionales metal/ácido. Al inicio de la reacción, los hidrocarburos en fase gas entran en contacto con el catalizador, las moléculas son adsorbidas en la parte metálica con una función deshidrogenante dando origen a una olefina (Fig. 2.3). Posteriormente la olefina puede desorberse y regresar a la fase gas.

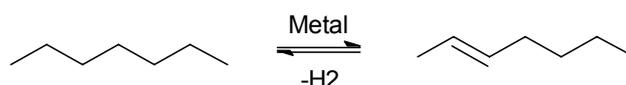


Figura 2.3 Formación de una olefina por medio de la deshidrogenación de una parafina en un sitio metálico.

Posteriormente la olefina es desorbida y transportada a un sitio ácido, donde es adsorbida nuevamente. Estudios experimentales y teóricos han proporcionado una base para establecer mecanismos de reacción aceptados en las reacciones de hidrocarburos sobre catalizadores ácidos (12, 13). Se cree que las olefinas, al ser adsorbidas en un sitio ácido, dan lugar a los iones carbenio, los cuales son formados por la adición de un protón al doble enlace (Fig. 2.4).

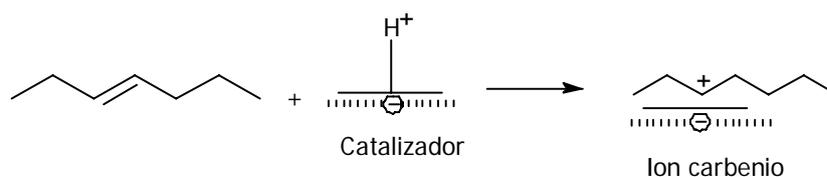


Figura 2.4 Formación del ión carbenio sec-heptilo por protonación de 3-hepteno

Dado que una desintegración en este momento es poco factible, ya que daría una olefina pequeña y un ión carbenio primario poco estable, es necesaria una isomerización previa a la desintegración. La esencia del mecanismo de la isomerización de las parafinas es la formación de un intermediario del tipo ciclopropano protonado (CPP) como se muestra en la Figura 2.5. Una vez formado el ión carbenio secundario, se puede cerrar un ciclo de 3 átomos de carbono con una carga positiva deslocalizada dentro del ciclo, seguida de un desplazamiento 1,2 de hidrógeno. Finalmente se produce una escisión en una de las cadenas laterales del ciclopropano, dando como resultado una estructura ramificada, que por transferencia de hidruro producirá la isoparafina correspondiente (14).

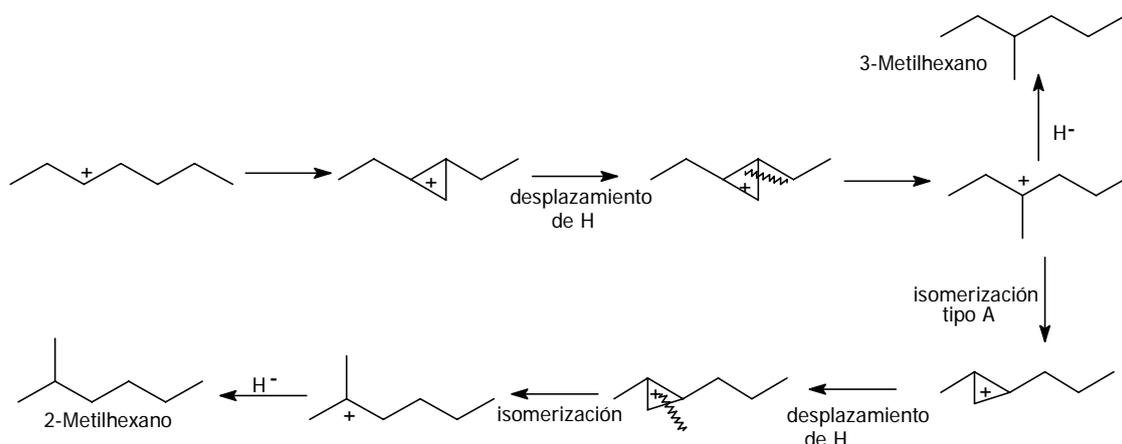


Figura 2.5 Isomerización de n-heptano mediante la formación de un intermediario del tipo ciclopropano protonado (CPP).

Las reacciones siguientes del ión carbenio explican satisfactoriamente la composición de los productos finales y el patrón de selectividad de diferentes tipos de reacciones. En el mecanismo clásico de desintegración de n-parafinas, el ión carbenio formado en la última etapa de iniciación, isomeriza para producir un ión carbenio sec-heptilo, el cual posteriormente sufre una escisión en la posición  $\beta$ . El resultado de esta escisión es la formación de un ión carbenio pequeño y una olefina, el primero de los cuales puede captar un ión hidruro y aparecer en la fase gaseosa como una pequeña parafina (Fig. 2.6).



Figura 2.6 Mecanismo de escisión  $\beta$  tipo C para el 2-Metilhexano.

Otro grupo importante de reacciones catalizadas por sitios ácidos es la alquilación de aromáticos. El mecanismo de esta reacción entre el ión carbenio adsorbido y el aromático en la fase gas, da como intermediario un ión carbenio aromático con la carga positiva deslocalizada en el anillo aromático. Posteriormente

la desorción de este ión regenera el sitio ácido y produce el aromático alquilado correspondiente como se ilustra en la Figura. 2.7 (15).

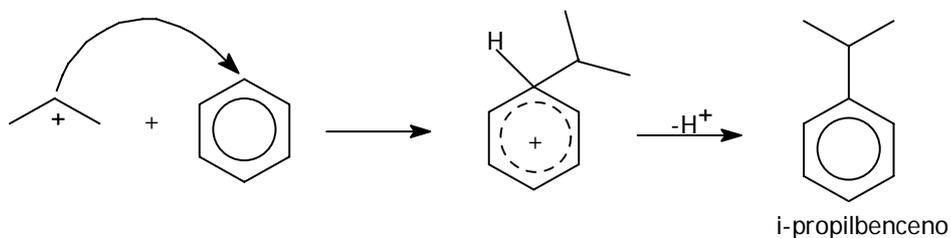


Figura 2.7 Mecanismo de reacción para la alquilación de benceno con propileno.

La formación de los compuestos  $C_5$ - $C_7$  puede darse por medio de una dimerización seguida de una desintegración. En este mecanismo una olefina de la fase gas reacciona con un ión carbenio adsorbido en el sitio ácido para formar un ión carbenio mayor, el cual puede desintegrarse formando una olefina y otro ión carbenio (Fig. 2.8).

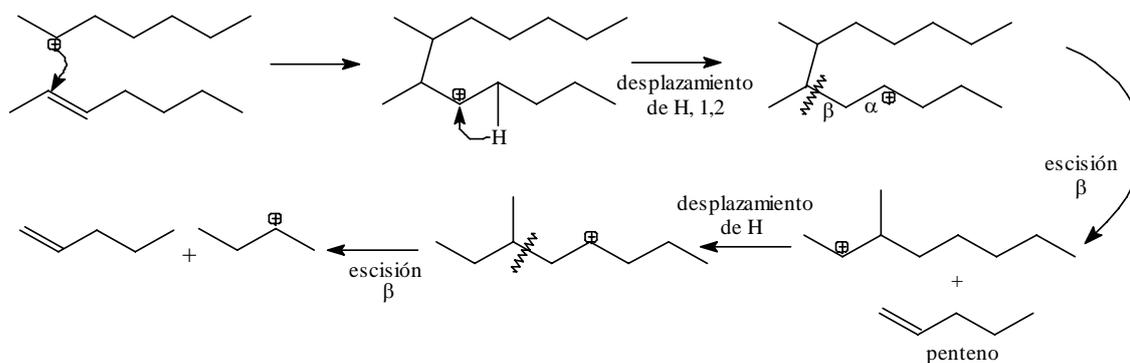


Figura 2.8 Ejemplo del mecanismo de dimerización-desintegración del n-heptano.

La formación de las cicloparafinas pueden explicarse mediante la isomerización vía ciclopropano protonado de los iones carbenio cíclicos que se obtienen a partir del metilciclohexano, presentes en la reacción. Por otro lado, es

posible que este tipo de compuestos se produzcan a partir de la ciclización de iones carbenio (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) seguido de una reacción de hidrogenación (13).

## **2.5.- Tipo de catalizador utilizado en el proceso de hidroconversión selectiva.**

Como se mencionó anteriormente, las reacciones más importantes en el proceso de HCS, se llevan a cabo sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido. En el presente estudio el catalizador contiene una función ácida y una metálica constituida por una zeolita y molibdeno, respectivamente, donde el Mo está soportado en alúmina.

### *Componente ácido:*

La zeolita es un cristal de aluminosilicatos con una estructura aniónica rígida, con canales y cavidades bien definidos. Su esqueleto es el tetraedro de (SiO<sub>4</sub>)<sup>-4</sup> y (AlO<sub>4</sub>)<sup>-5</sup>. Los tetraedros de (SiO<sub>4</sub>)<sup>-4</sup> son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional, pero al sustituir el Al (III) por el Si (IV) el resultado en la estructura es un exceso de carga negativa. Este exceso de carga negativa puede ser compensado por un protón, lo cual le da el carácter ácido a las zeolitas (16).

En esta tesis se estudiará el comportamiento de dos zeolitas con diferente tamaño de poro para el proceso de HCS. Se eligió una zeolita de diámetro de poro grande como la HBETA y una zeolita con un tamaño de poro mediano que es la HZSM5.

### *Zeolita HZSM5:*

La zeolita HZSM5 está conectada en cadenas, las cuales se agrupan en forma de láminas que producen la estructura pentasil, de ahí su nombre genérico. Tiene cavidades semejantes a una elipse y con un diámetro de poro aproximado de 5.4 Å. El tamaño de poro le permite actuar como un tamiz molecular, además esta propiedad le confiere ciertas propiedades de selectividad de forma, como se explica más adelante. Su estructura se distingue por poseer dos tipos de canales

estructurales, formados por anillos de 10 miembros de oxígeno, como se muestra en la Figura 2.9. Un tipo de canal zigzagueante con cavidades casi circulares con dimensiones de 5.1 x 5.6 Å y otro tipo de canal recto con una cavidad elíptica con dimensiones de 5.3 x 5.6 Å. La intersección de los dos canales forma una cavidad que tiene un diámetro de aproximadamente de 9 Å, y es probablemente el lugar donde se encuentran los sitios ácidos (17).

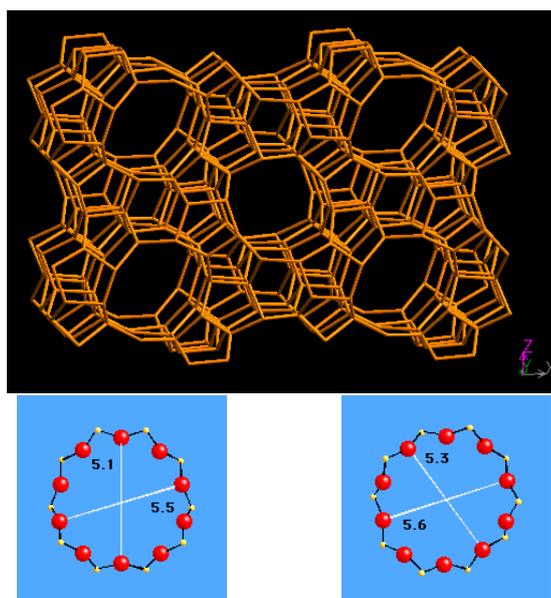


Figura 2.9 Estructura y sistema de poros de la zeolita HZSM5.

#### *Zeolita HBETA:*

La zeolita HBETA tiene un diámetro de poro más amplio que la zeolita HZSM5, de aproximadamente 7.4 Å, lo cual le confiere una menor restricción estérica y difusional al tránsito de moléculas. La zeolita HBETA está formada por anillos de 12 miembros de oxígeno. En la Fig. 2.10 se muestra que la zeolita HBETA posee una estructura más amplia, con espacios y cavidades mayores a los que presenta la zeolita HZSM5. Existen diversos estudios experimentales, los cuales proponen que las reacciones como la desintegración y la isomerización de los alcanos ocurren predominantemente en la boca de los poros de esta zeolita (18).

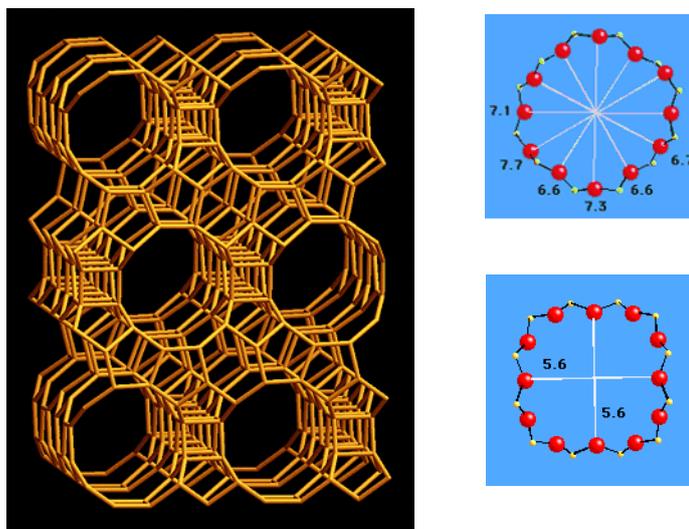


Figura 2.10 Estructura y sistema de poros de la zeolita HBETA.

*Componente metálico:*

El componente metálico de los catalizadores de HCS provee al catalizador con una función hidrogenante/deshidrogenante. La actividad del catalizador está determinada por varios factores como el tipo de metal, la distancia entre los sitios metálicos y ácidos, la cantidad de metal utilizado en la preparación, la localización e interacción del metal con el soporte y el grado de dispersión del metal en el catalizador (8, 19, 20). El orden de actividad hidrogenante de los metales se ve disminuida de la siguiente forma:

Metales nobles > metales de transición sulfurado > metal noble sulfurado

Entre el grupo de metales que se utilizan frecuentemente en presencia de los contaminantes de azufre y nitrógeno, el molibdeno ha sido utilizado en diferentes estudios de hidrogenación y aromatización de parafinas ligeras, así como en procesos de hidrotratamiento a escala industrial (21, 22, 23). Los catalizadores empleados en esta tesis se formularon con Mo/alúmina+HBETA y Mo/alúmina+HZSM5. El molibdeno aporta la función hidrogenante/deshidrogenante, y se eligió debido a que en su estado sulfurado funciona adecuadamente cuando se tienen cargas con azufre, como en el caso del presente estudio.

En esta tesis el molibdeno se incorporó a la alúmina mediante impregnación, posteriormente los polvos de Mo/alúmina y zeolita se mezclaron mecánicamente hasta tener una mezcla homogénea. Esto se realizó con el fin de que el Mo interaccionara principalmente con la alúmina y así evitar que pudiera obstruir las cavidades de la zeolita y alterar sus propiedades catalíticas.

## 2.6 Propiedades de selectividad de forma.

Los catalizadores a base de zeolita se distinguen por la forma del cristal y su estructura porosa. Generalmente el arreglo ordenado de los poros y su tamaño bien definido es lo que da origen a lo que se denomina selectividad de forma. Existen cuatro tipos de selectividad de forma:

### 2.6.1 Selectividad de forma por exclusión de tamaño.

*Selectividad hacia reactivos:* ocurre cuando la alimentación contiene moléculas de diferente tamaño, algunas de las cuales son demasiado grandes para penetrar a través del sistema de canales de la zeolita, resultando difícil alcanzar los sitios catalíticos internos, como se muestra en la Figura 2.11 (16, 24, 25).

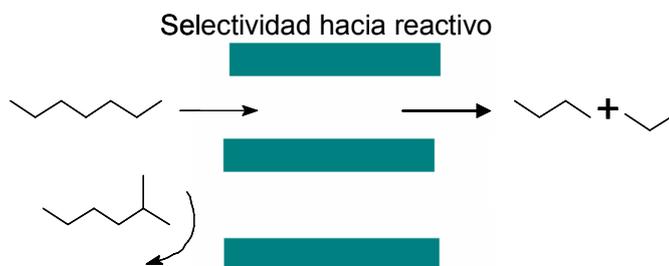


Figura 2.11 Selectividad de forma hacia reactivo.

*Selectividad hacia productos:* la cual ocurre cuando únicamente aquellos productos con el tamaño y forma apropiados pueden difundirse a través de los canales, como se aprecia en la figura 2.12. (16, 24, 25).

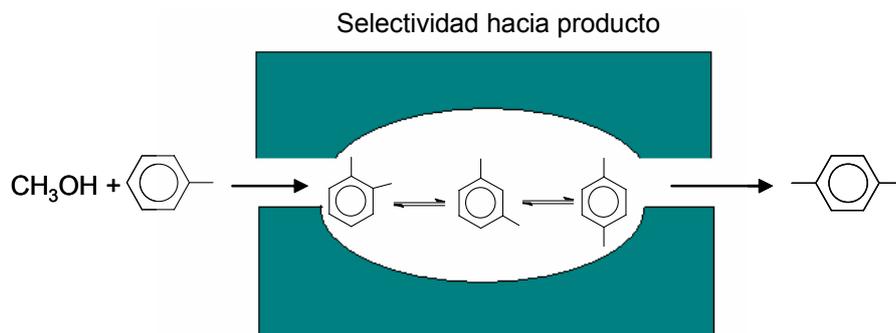


Figura 2.12 Selectividad de forma hacia producto.

Con zeolitas de poro mediano, el acceso se encuentra restringido a moléculas alifáticas multiramificadas, polialquilados y aromáticos policíclicos. Sin embargo, para muchas moléculas, esto es función de la temperatura. Por ejemplo el 1,3,5-trimetilbenceno no se difunde hacia el interior de los poros de la zeolita ZSM5, por lo tanto se cree que la conversión a temperaturas bajas se lleva a cabo en sitios externos (16). En contraste, con zeolitas de poro grande, como la zeolita HBETA, los isómeros poli-ramificados son capaces de penetrar en sus cavidades y alcanzar los sitios internos (25).

### 2.6.2 Selectividad de forma por difusión configuracional.

Cuando el tamaño de la cavidad de la zeolita se aproxima al diámetro molecular, la molécula queda atrapada en la cavidad y esto disminuye su difusividad. Un ejemplo del efecto de la difusión configuracional sobre la selectividad hacia aromáticos, se encuentra en el proceso de alquilación de aromáticos y reacciones de dismutación del tolueno (25). 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- (25).

### 2.6.3 Selectividad de forma del estado de transición.

Cuando reactivos y productos son suficientemente pequeños para difundirse a través de los canales, pero los intermediarios de la reacción son más grandes que los reactivos o los productos, se presenta un impedimento estérico dentro del poro de la zeolita (Fig. 2.13), ya que el intermediario requiere más espacio del que está disponible en las cavidades (16, 24).

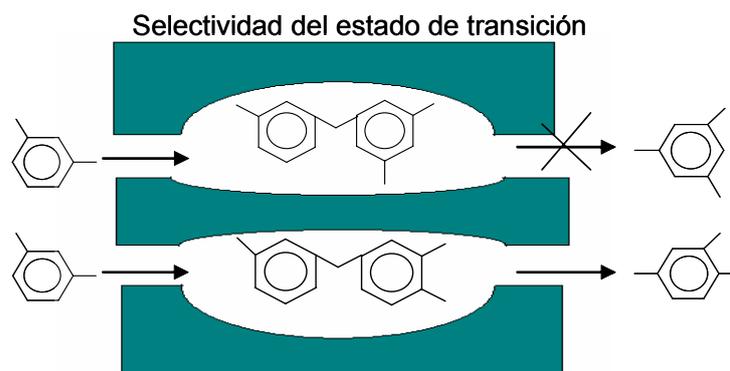


Figura 2.13 Selectividad de forma del estado de transición.

Esta es una de las propiedades más importantes de la zeolita ZSM5, siendo utilizada en un número importante de procesos petroquímicos. La selectividad del estado de transición es independiente del tamaño de cristal, pero depende del diámetro de poro y de la estructura de la zeolita (25). Dichos efectos juegan un papel importante en la desintegración selectiva de moléculas con zeolitas de poro mediano. Por ejemplo, cuando una parafina lineal y una isoparafina son adsorbidas por la zeolita HZSM5, la molécula ramificada se desintegra a una velocidad significativamente menor comparada con la molécula de cadena lineal. La isoparafina, siendo más voluminosa, requiere de más espacio que la parafina lineal para formar el intermediario de la reacción (25).

## **2.7.- Influencia del tamaño de poro de las zeolitas sobre la selectividad de las reacciones.**

Otra propiedad importante del componente ácido (zeolita) del catalizador es el efecto del tamaño de las cavidades sobre la selectividad de las diferentes reacciones. Algunas zeolitas pueden actuar como tamices moleculares, debido a que las moléculas de ciertas dimensiones pueden pasar y las que superan este tamaño seguirán el camino sin reaccionar.

Con la zeolita HZSM5 con un diámetro de poro mediano, ciertas moléculas de hidrocarburo de la alimentación se encontrarán con dificultades al querer penetrar. Las parafinas lineales entraran, y después de reaccionar saldrán isómeros mono-ramificados, sin embargo productos con dos ramificaciones se difundirán más lentamente en la cavidades. También se espera que los hidrocarburos cíclicos y aromáticos entren a los poros, pero debido a su mayor difusividad efectiva el isómero para- será el que saldrá más fácilmente de los poros.

Entonces se espera que al utilizar un catalizador con zeolita HZSM5 como base, se obtendrá un producto con menor valor agregado ya que los hidrocarburos con un alto número de octano (muy ramificados) no saldrán con facilidad de los poros de la zeolita. En contraste la zeolita HBETA permitirá el libre transito de las moléculas lineales y saldrán hidrocarburos con una y dos ramificaciones. También los aromáticos poli-alquilados tendrán menos restricciones estéricas al ser desorbidos y salir del poro. Esta zeolita, por su amplitud de poro, permite que la mayoría de las moléculas entren, sean adsorbidas y desorbidas y salgan sin complicaciones, al igual que la formación de productos intermediarios voluminosos por tener el espacio suficiente para llevarse a cabo. A ser utilizada esta zeolita con un diámetro de poro más grande, el producto constará de un mayor rendimiento de hidrocarburos con varias ramificaciones y poli-aromáticos, lo que elevará el número de octano.

## CAPÍTULO 3 DESARROLLO DEL TRABAJO.

En el presente capítulo se describe la metodología utilizada en la preparación de los catalizadores, así como las condiciones experimentales a las cuales se llevaron a cabo las reacciones catalíticas, además de presentar una breve explicación de los fundamentos teóricos sobre las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores.

### 3.1. Preparación de los catalizadores.

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo mezclando mecánicamente polvos de Mo/alúmina (80% en peso) y zeolita (20 % en peso). La incorporación del molibdeno en la alúmina (3 % peso) se llevó a cabo por impregnación por volumen de poro, con soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio. Se estudiaron dos zeolitas comerciales de la compañía Zeolyst: HBETA y HZSM5 con relaciones molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 75 y 80, respectivamente. Después del mezclado íntimo de los componentes Mo/alúmina y zeolita, la mezcla de polvos se sometió a un proceso de prensado, para obtener pastillas que posteriormente fueron molidas y tamizadas para obtener partículas de 0.149 a 0.25 mm de diámetro.

La alúmina se obtuvo por medio de la calcinación de la boehmita catapal B, la cual se calcinó en la mufla a 700° C durante 4h, para obtener la gama alúmina. Se determinó el volumen de poro de la alúmina de la siguiente manera: Se tomó 1 g de alúmina y se adicionó agua desmineralizada, la cual se agregó gota a gota, dando un resultado de 1.006 ml/gcat. Una vez que se determinó el volumen de poro se realizó el cálculo para la impregnación del metal en la alúmina. Para un total de 6.5 g se necesitaron 6.305 g de alúmina (97% en peso) y 0.195 g de Mo (3% en peso). Como precursor del Mo se utilizó heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con un peso molecular de 1235.86 g/gmol.

$$0.195 \text{ g Mo} * \frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 \text{ g Mo}} * \frac{1 \text{ mol HMoA}}{7 \text{ mol Mo}} * \frac{1235.86 \text{ g HMoA}}{1 \text{ mol HMoA}} = 0.3588 \text{ g HMoA}$$

Para que la alúmina tenga el 3% de Mo se necesitaron 0.3588 g de heptamolibdato de amonio. La cantidad de solución para la impregnación de volumen de poro fue de:  $6.5\text{gcat} \times 1.006 \text{ ml/gcat} = 6.539 \text{ ml}$ .

El metal se depositó por el método de impregnación por volumen de poro. Se adicionó gota a gota la solución de heptamolibdato de amonio sobre la alúmina hasta la saturación de esta por el líquido. El catalizador se dejó reposar durante 24 h con el fin de que la concentración metálica alcanzara uniformidad en el soporte. Concluido el tiempo de reposo, la muestra se introdujo a la mufla para una etapa de secado durante 4 h a 140 °C para eliminar el exceso de solvente, posteriormente se incrementó la temperatura con una rapidez de 1°C/min hasta 450 ° C y se mantuvo por 4 h con el objeto de calcinar la muestra. Una vez calcinado, el componente Mo/alúmina se mezcló mecánicamente con la zeolita, se prensó y tamizó como se describió anteriormente. Se siguió esta secuencia de pasos con el objetivo de depositar el metal únicamente sobre la alúmina. Con esto se evitó una posible obstrucción de las cavidades de la zeolita por parte del metal.

### **3.2. Caracterización de los catalizadores.**

Para poder explicar el comportamiento de las diferentes formulaciones de catalizador se llevó a cabo un estudio de caracterización de las zeolitas HZSM5 y HBETA y del componente  $\text{Mo}(3\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  por las técnicas indicadas en la Tabla 3.1.:

Tabla 3.1 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas.

Estudio	Técnica de caracterización	¿Qué se desea analizar?	Fases sólidas
Propiedades texturales	Adsorción física de nitrógeno	Volumen de poro, área superficial y distribución de tamaño de poros	HZSM5* HBETA* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Estructura de las fases	Difracción de rayos X (DRX)	Estructura cristalina de las zeolitas	HZSM5 HBETA
Coordinación de Al en la estructura de las zeolitas	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>27</sup> Al	Coordinación de Al en la estructura de las zeolitas	HZSM5 HBETA
Acidez superficial	Adsorción de piridina analizado por FT-IR	Acidez de Brönsted y Lewis en las zeolitas	HZSM5 HBETA

\*Datos de área superficial reportados por el fabricante de las zeolitas.

### 3.2.1. Propiedades texturales.

#### *Adsorción física de N<sub>2</sub>.*

Generalmente las propiedades texturales se determinan por medio de experimentos de fisisorción de gases, a condiciones cercanas a su punto de ebullición (para nitrógeno a 77 K). En teoría, haciendo uso de las isotermas generadas en los experimentos de adsorción, se puede determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa, y si además se conoce el área ocupada por cada molécula de adsorbato, entonces es posible estimar, con un modelo adecuado, el área superficial del sólido. El modelo de BET generalmente aplica para sólidos con macroporos o mesoporos, sin embargo para sólidos como las zeolitas, que contienen microporos, este modelo produce estimaciones imprecisas. Por lo tanto para las muestras de zeolita, los datos de área superficial corresponden a los valores reportados por el fabricante de las zeolitas.

Los experimentos de fisisorción de N<sub>2</sub> se realizaron en un equipo ASAP 2100 de Micromeritics a una temperatura de 77 K. Antes de realizar los experimentos de adsorción de N<sub>2</sub> las muestras de catalizador se sometieron a un proceso de limpieza por 2 h a 270 °C a condiciones de vacío. Una vez limpia la superficie del catalizador,

se dosificó N<sub>2</sub> a diferentes presiones (P/P<sub>0</sub>) y se midió la presión de equilibrio del N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Con esta información se calculó el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido, permitiendo construir de esta forma las isothermas de adsorción y de desorción.

### **3.2.2. Estructura de las fases.**

#### *Difracción de rayos X (DRX).*

En esta técnica un haz de rayos X ( $\lambda \sim 0.5-2 \text{ \AA}$ ) se hace incidir sobre una muestra, y como consecuencia se observa una difracción de rayos X monocromáticos, cuyas líneas de difracción se producen por el arreglo repetitivo de planos cristalinos. Dicha difracción obedece la ley de Bragg ( $\lambda = 2d \sin\theta$ ) donde  $d$  es el espaciamiento entre los planos de la fase cristalina. En el experimento se mide la intensidad de los rayos X difractados en función del ángulo de difracción, generando con esta información un difractograma. El difractograma se utiliza para identificar las fases cristalinas presentes en la muestra, para lo cual se hace uso de espectros de muestras patrón contenidos en bancos de datos como el ASTM o el JCPDS. Esta técnica proporciona información adicional sobre las propiedades estructurales de los catalizadores, cristalinidad, tamaño de cristal etc.

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

### **3.2.3. Coordinación de Aluminio en la estructura de las zeolitas.**

#### *Resonancia Magnética Nuclear de <sup>27</sup>Al.*

El fenómeno de resonancia magnética nuclear (RMN) ocurre debido a que el núcleo de ciertos átomos posee espín. Cuando un compuesto se coloca en un campo magnético fuerte y simultáneamente se irradia con energía electromagnética, los núcleos del compuesto pueden absorber energía mediante un proceso conocido como resonancia magnética. Esta absorción de energía está cuantizada y no se verifica hasta que la fuerza del campo magnético y la frecuencia de la radiación

electromagnética tienen valores específicos. Los espectrómetros de RMN están diseñados de tal manera que el compuesto se irradia con energía electromagnética de frecuencia constante mientras se varía la fuerza del campo magnético. Cuando el campo magnético alcanza la fuerza correcta, los núcleos absorben energía y se produce la resonancia. Esto genera una pequeña corriente eléctrica en una bobina que rodea a la muestra y que se convierte en señal. En el espectro de RMN se grafica la intensidad de la señal contra el desplazamiento químico ( $\delta$ ) el cual representa la fracción del campo magnético total necesario para provocar resonancia en un compuesto. Generalmente se refiere un compuesto patrón al cual se le asigna un desplazamiento químico de cero (en unidades de ppm). El espectro obtenido de esta forma identifica la presencia tanto del átomo como de su concentración relativa y es un indicador sensible de las propiedades de enlazamiento químico y estructural. Esta técnica puede servir para la identificación de fases así como para la caracterización del ambiente de enlace local en diversos materiales.

Esta técnica de caracterización se utilizó para determinar la coordinación de los átomos de Al en las muestras de las zeolitas HZSM5 y HBETA. Antes de realizar los experimentos las muestras fueron saturadas con H<sub>2</sub>O. Los experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker ASX300 utilizando una radiación electromagnética de 59.63 MHz y un porta-muestras de 4 mm.

#### **3.2.4. Acidez superficial.**

*Adsorción de piridina analizado por FT-IR.*

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

como función de la frecuencia de la radiación incidente. La gráfica de  $I/I_0$  contra frecuencia es lo que se conoce como *espectro de infrarrojo*. La espectroscopia de IR proporciona información cualitativa de la forma en que las moléculas adsorbidas se encuentran enlazadas a las superficies, y también acerca de las propiedades estructurales y ácidas de los sólidos.

La acidez de un sólido generalmente se define con respecto a una base particular, por lo tanto, su caracterización requiere de la interacción de una molécula electro-donadora con la superficie de dicho sólido. Ya que la espectroscopia de IR permite analizar directamente las interacciones entre moléculas adsorbidas y la superficie de los catalizadores, esta técnica ha resultado de gran valía para caracterizar las propiedades ácido-base de catalizadores sólidos. Los criterios de selección de la molécula electro-donadora también llamada “sonda” han sido analizados por Lercher (1996)<sup>a</sup> y se resumen a continuación: a) la molécula sonda debe poseer propiedades básicas dominantes, b) el espectro de la molécula adsorbida debe permitir la distinción entre los sitios de Brönsted y de Lewis, c) se debe poder distinguir entre sitios de diferente fuerza ácida y d) el tamaño de la molécula sonda debe ser comparable con el de los reactivos. Es evidente entonces que la selección de la molécula sonda apropiada no es un problema trivial.

En esta tesis la piridina fue seleccionada como molécula sonda para analizar los sitios ácidos de los catalizadores. Cuando se obtiene el espectro IR de las muestras que contienen moléculas básicas adsorbidas, como la piridina, se puede obtener información acerca de la naturaleza de sus centros ácidos. La adsorción de la piridina sobre los sitios ácidos puede ser de dos formas: Sobre los centros ácidos Brönsted con la formación del ión piridina o con la coordinación de la piridina con los centros ácidos de Lewis.

<sup>a</sup> Lercher, J. A.; Gründling, C.; Eder-Mirth, G. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*, 1996, 27, 353-376.

Los experimentos de adsorción de piridina analizados por FT-IR se realizaron en un espectrómetro Nicolet Magna 760 en la región de infrarrojo medio (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) con una celda especial con ventanas de KBr para la adsorción de  $\text{NH}_3$ . Estas mediciones se efectuaron con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 200 acumulaciones. Las muestras de catalizador en polvo (0.2 g) se comprimieron a una presión de 9 ton, con el objeto de obtener pastillas muy delgadas de 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Las muestras de zeolita se sometieron a un tratamiento en la línea de vacío a una presión de  $10^{-5}$  Torr y a una temperatura de 600° C por 2 h. Después del tratamiento y una vez que la muestra se encontraba a temperatura ambiente y en vacío, se tomó el espectro en la región de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Posteriormente se introdujo un pulso de 10 Torr de piridina por 3 min y se tomó el espectro antes y después de evacuar el gas. A continuación se calentó la muestra en vacío a diferentes temperaturas ( $T= 100$  y  $200$  °C) durante 15 min y se tomó el espectro correspondiente a cada temperatura.

### **3.3. Experimentos catalíticos.**

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular (Figura 3.1) a condiciones de operación de importancia industrial: Temperatura (315 °C), Presión (400 psig), relación  $\text{H}_2$ /hidrocarburo (2 mol/mol), LHSV ( $1-10 \text{ h}^{-1}$ ).

El equipo de reacción utilizado para las pruebas catalíticas consta de una tubería de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de acero inoxidable por la cual es transportada la mezcla de reacción con una bomba de alta presión XPER-CHROM modelo 400 (que esta en la parte inferior del equipo) que lleva la mezcla hasta el reactor tubular con 1 cm de diámetro y 30 cm de longitud. El reactor tiene un control de temperatura para mantener la mezcla en operación isotérmica, el líquido es precalentado antes de llegar al reactor mediante una resistencia instalada adicionalmente en la línea de alimentación, la presión del sistema es controlada por una válvula controladora de presión del tipo "Back pressure". Una vez que se efectuó la reacción, el producto pasa por una serie de condensadores, en los cuales se utiliza agua de enfriamiento suministrada por un sistema de recirculación, para llegar al contenedor donde se recolecta el producto líquido. El muestreo de la fase gaseosa se realiza por el venteo del sistema de reacción.

El experimento comienza cargando el reactor, poniendo en la parte inferior una cama de material inerte (carborondum), posteriormente se coloca el catalizador, 1 g aproximadamente y terminando con material inerte. Este soporte proporciona dos funciones: la primera es efectuar una mejor distribución de flujo en la carga antes de reaccionar sobre el catalizador, y la segunda permite que las partículas del catalizador permanezcan fijas en la base del reactor tubular. Una vez cargado, se sella el reactor y se va elevando la presión con un flujo de  $N_2$  de 200 ml/min hasta llegar a 400 lb/in<sup>2</sup>, posteriormente se realiza un aprueba de hermeticidad. Cuando se ha comprobado que no hay fugas se inicia la prueba de actividad catalítica, se va calentando el equipo a 2.5 °C/min hasta alcanzar 150 °C, temperatura a la cual se mantendrá durante 1 h, durante este periodo se retira el exceso de humedad presente en el catalizador.

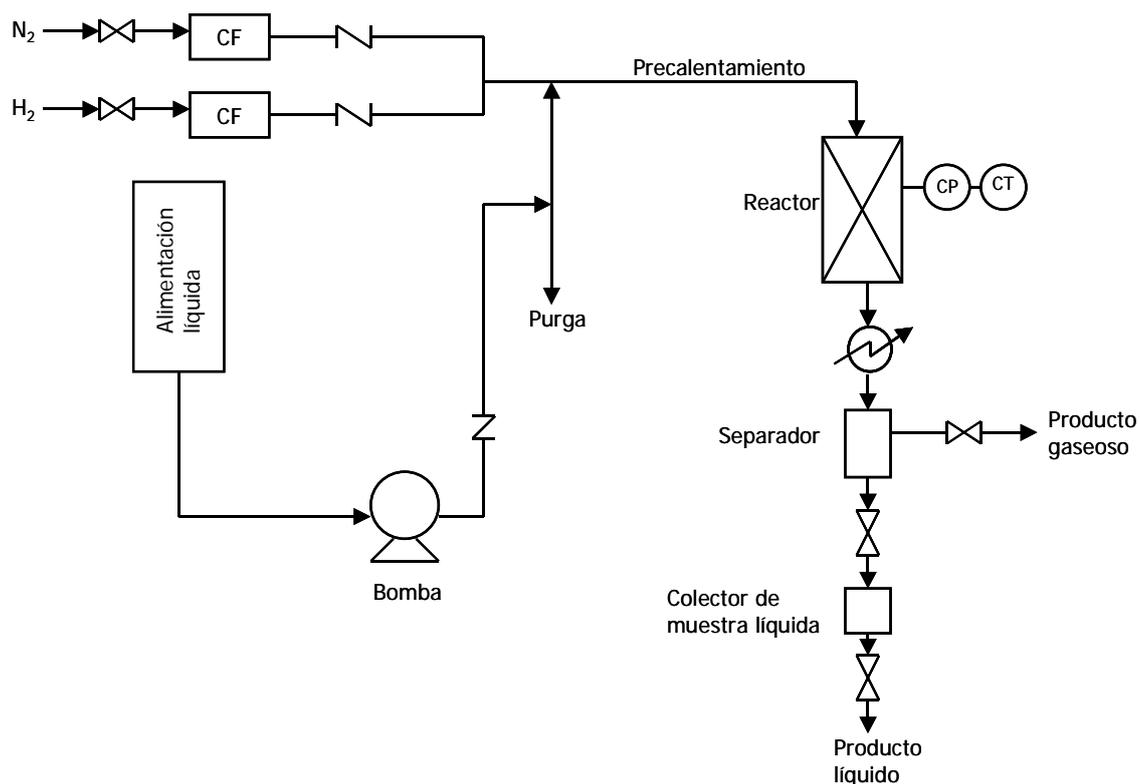


Figura 3.1. Esquema del sistema de reacción utilizado para los experimentos de hidroconversión.

Después de elevar la presión con N<sub>2</sub>, los catalizadores son sometidos a un proceso de sulfuración, para la obtención del sulfuro de Mo, antes de iniciar la reacción. Para sulfurar el catalizador se utiliza una mezcla de CS<sub>2</sub> (3.1% peso)/ciclohexano alimentado con un flujo de 0.1 ml/min y se mezcla con un flujo de H<sub>2</sub> de 120 ml/min. Este pretratamiento se lleva a cabo durante 4h a una temperatura de 400° C, concluido el pretratamiento se inicia la etapa de la reacción para la cual se ajustan las condiciones de operación y se purga el reactor con el líquido de la carga anterior. Iniciada la reacción se toma cada hora la muestra líquida y gas hasta alcanzar el estado estacionario (aproximadamente en 6 h).

En los experimentos catalíticos primero se analizó el comportamiento catalítico individual de cada compuesto modelo y de sus mezclas binarias, para identificar las rutas principales de reacción y posteriormente se estudió el comportamiento de la mezcla de los tres componentes: n-heptano (70% vol.), tolueno (20% vol), metilciclohexano (10 % vol). Utilizando la mezcla modelo se estudió el comportamiento catalítico de los catalizadores Mo/alúmina+HBETA y Mo/alúmina+HZSM5 y se calculó el número de octano del producto de reacción por medio del método cromatográfico<sup>a,b</sup>. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases y su identificación con estándares cromatográficos y por espectrometría de masas.

<sup>a</sup> Walsh, R. P.; Mortimer, J. V. New way to test product quality. *Hydrocarbon Processing*, 1971, September, 153.

<sup>b</sup> Durand, J. P.; Boscher, Y.; Petroff, N. Automatic gas Chromatographic determination of gasoline components. Application to octane number determination. *Journal of Chromatography*, 1987, 395, 229-240.

## CAPÍTULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados tanto de caracterización de los catalizadores como de los experimentos catalíticos. Primero se presentan los resultados de hidroconversión de los componentes puros de la mezcla, posteriormente se analizan los resultados de la hidroconversión de sus mezclas binarias y finalmente se estudia el comportamiento de la mezcla ternaria utilizada como mezcla modelo de gasolina (n-heptano-metilciclohexano-tolueno). Adicionalmente se presenta una comparación del comportamiento catalítico de los catalizadores Mo/alúmina+HZSM5 y Mo/alúmina+HBETA en la hidroconversión de la mezcla ternaria, y se analiza la influencia del tipo de zeolita sobre la recuperación del número de octano de la mezcla modelo. Al final del capítulo se propone un esquema de reacción para la hidroconversión de la mezcla modelo de gasolina.

### 4.1 Caracterización de los catalizadores.

#### 4.1.1. Propiedades texturales.

En la Tabla 4.1 se presentan las características texturales de los catalizadores utilizados en esta tesis. Los datos de área específica corresponden a datos reportados por el fabricante de las zeolitas, se puede apreciar que el área específica de la zeolita HBETA es  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  mayor que el valor correspondiente a la zeolita HZSM5. También es importante notar que después de la incorporación del Mo a la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  las propiedades del catalizador resultante Mo/alúmina sólo se modifican ligeramente.

Tabla 4.1 Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Área específica $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{poro}} \text{ cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{microporo}} \text{ cm}^3/\text{g}$	$d_p$ (Å)
HZSM5	$425.0^a$	---	---	---
HBETA	$725^a$	---	---	---
$\text{Al}_2\text{O}_3$	264.1	0.46	0.002	44.3
Mo(3)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	261.3	0.40	0.002	40.5

<sup>a</sup> área específica especificada por el fabricante de la zeolita

#### 4.1.2. RMN de $^{27}\text{Al}$ .

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos ( $^{27}\text{Al}$ -RMN), proporciona información sobre la coordinación de los átomos de aluminio de las zeolitas. La Figura 4.1 presenta los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para las zeolitas HBETA y HZSM5 utilizadas en este estudio. El espectro para la zeolita HZSM5 presenta una señal intensa en 52 ppm la cual está asociada con el aluminio tetraédrico presente en la estructura de la zeolita. También se aprecia una señal de baja intensidad en 0 ppm que corresponde al aluminio octaédrico localizado fuera de su estructura. De acuerdo con la intensidad relativa de ambas señales, se puede concluir que el aluminio en la zeolita HZSM5 se encuentra principalmente dentro de su estructura, como aluminio tetraédrico. Para la zeolita HBETA con relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 75 se puede apreciar una señal más intensa en 0 ppm, con respecto al espectro de la zeolita HZSM5, lo cual indica que la zeolita HBETA tiene una proporción ligeramente mayor de aluminio octaédrico en su estructura.

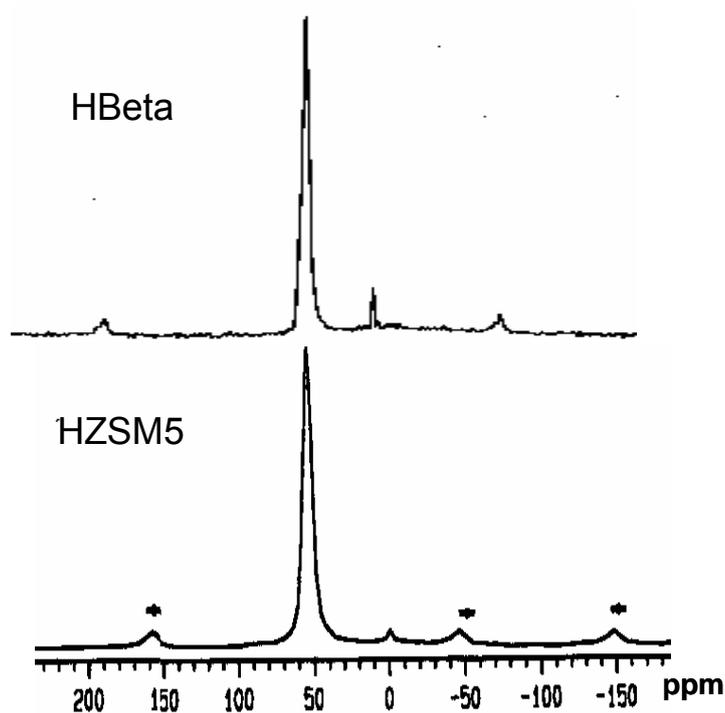


Figura 4.1. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , para las muestras de zeolita HBETA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ ) y HZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ ).

### 4.1.3. Difracción de rayos X (DRX).

La Figura 4.2 presenta los difractogramas para las muestras de zeolita HZSM5 y HBETA utilizadas en esta tesis. Las líneas de difracción para la zeolita HZSM5 coinciden adecuadamente con los difractogramas para catalizadores similares reportados en la literatura, lo que confirma que la estructura cristalina de la muestra corresponde efectivamente a la zeolita HZSM5. De forma similar para la zeolita HBETA sus señales de difracción principales en su espectro de difracción coinciden con las que se reportan en la literatura para muestras similares de zeolita<sup>a</sup>. En ambos casos se confirma que la estructura de las zeolitas corresponde efectivamente a las zeolitas HZSM5 y HBETA.

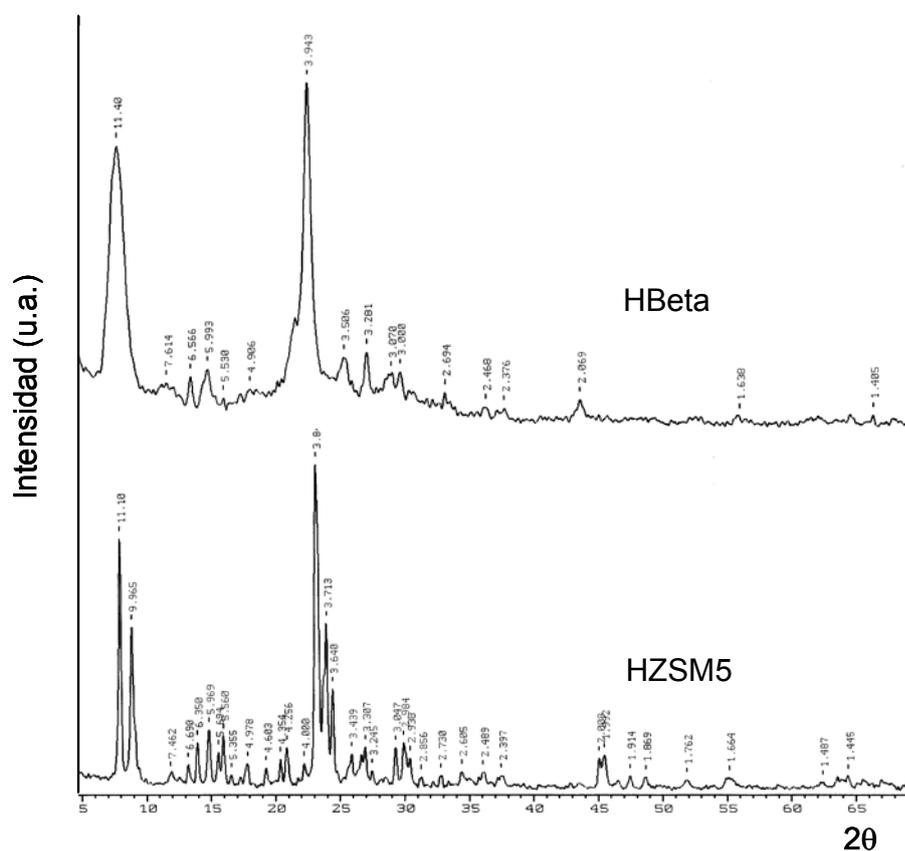


Figura 4.2 Difractogramas para las zeolitas HZSM5 y HBETA.

<sup>a</sup> Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. Atlas of zeolite structure types, 4<sup>th</sup> revised edition, Elsevier, 1996.

#### 4.1.4. Adsorción de piridina analizada por FT-IR.

Los espectros FT-IR de piridina adsorbida sobre las zeolitas HZSM5 y HBETA a varias temperaturas se muestran en la Figura 4.3. En esta figura sólo se muestra la zona de números de onda de 1400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . En la figura se puede 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 1455  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace coordinado de piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis, mientras que la banda de absorción a 1547  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al ión piridina adsorbida en los sitios ácidos de Brönsted. La banda localizada a 1488  $\text{cm}^{-1}$  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 1455 y 1547  $\text{cm}^{-1}$ . Como se muestra claramente en los espectros, la banda de absorción de 1547  $\text{cm}^{-1}$  es más intensa que la banda de absorción en 1455  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual indica que los sitios ácidos de Brönsted son los sitios predominantes en la zeolitas HZSM5 y HBETA, y son los que principalmente proporcionan la acidez a los catalizadores.

Estos resultados se complementan con los obtenidos por RMN de  $^{27}\text{Al}$ , 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 inferir que las características ácidas de ambas zeolitas son similares y que corresponden principalmente a acidez de Brönsted.

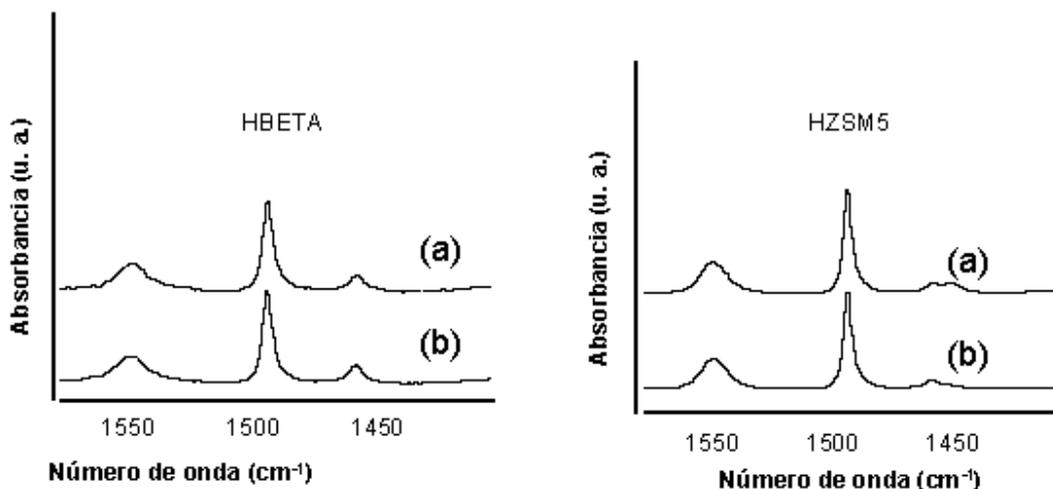


Figura 4.3. Espectros FT-IR de piridina adsorbida sobre HZSM5 y HBETA después de la evacuación a diferentes temperaturas: (a) 100 °C y (b) 200 °C.

#### 4.2. Experimentos catalíticos.

En esta sección se presentan los resultados y el análisis de las reacciones de hidroconversión selectiva de la mezcla modelo sobre catalizadores bifuncionales Mo/alúmina+zeolita (zeolita: HBETA o HZSM5). Primero se analizaron las reacciones de los componentes de la mezcla modelo en forma individual (n-heptano, Tolueno y metilciclohexano), con la intención de conocer sus principales productos. Posteriormente se analizaron las reacciones de las mezclas binarias: Tolueno-n-heptano, MCHA-n-heptano y Tolueno-MCHA. Finalmente se analizó la reacción de la mezcla ternaria (n-heptano-Tolueno-MCHA). El análisis de componentes puros y mezclas binarias se realizó únicamente sobre el catalizador Mo/alúmina+HZSM5, ya que la distribución de productos con ambas zeolitas fue similar, sólo se modificó la proporción en que se presentaban los diferentes productos. Posteriormente se presenta una comparación del comportamiento catalítico de los catalizadores Mo/alúmina+HZSM5 y Mo/alúmina+HBETA en la hidroconversión de la mezcla ternaria, y se analiza la influencia del tipo de zeolita sobre la recuperación del número de octano de la mezcla modelo. Al final de esta sección se presenta un esquema de reacción simplificado para el proceso de hidroconversión selectiva, con la mezcla modelo de gasolina que se utilizó en esta tesis.

#### **4.2.1. Reactividad de los hidrocarburos modelo y de sus mezclas.**

La gasolina FCC hidrotratada contiene aproximadamente 70% de parafinas, 20% de aromáticos y 10% de cicloparafinas. Con el objeto de estudiar el comportamiento de una mezcla modelo constituida por este tipo de hidrocarburos, se seleccionaron moléculas que se encuentran dentro del intervalo de ebullición de la gasolina: parafinas: n-heptano; aromáticos: tolueno; cicloparafinas: metilciclohexano. Con cada una de estas moléculas en forma individual, y con sus mezclas binarias y ternarias, se realizaron experimentos de hidroconversión y posteriormente se analizaron sus características de actividad y selectividad.

##### **4.2.1.1. Reactividad de los compuestos puros.**

###### **4.2.1.1.1. Tolueno.**

A las condiciones de operación utilizadas en el estudio de reacción, la reactividad del tolueno fue muy baja, de hecho a 315 °C, la conversión de esta molécula fue de tan sólo 0.8%. Los productos principales fueron hidrocarburos ligeros y cantidades pequeñas de benceno y xilenos. Estos resultados indican que las reacciones de dismutación del tolueno fueron poco favorecidas a las condiciones de operación del estudio. De hecho, el proceso para la producción de xilenos por medio de la dismutación de Tolueno sobre HZSM5, usualmente se lleva a cabo a temperaturas mayores de 400 °C.

###### **4.2.1.1.2. n-Heptano.**

La reacción de n-heptano sobre Mo/alúmina+HZSM5 a 315 °C, dio como resultado la distribución de hidrocarburos presentada en la Tabla 4.2. La conversión de n-heptano fue de 19 % a 315 °C. Los productos principales fueron hidrocarburos saturados de 3 y 4 átomos de carbono, provenientes de la desintegración del n-heptano. En los grupos C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>7</sub> se encontraron predominantemente parafinas, isoparafinas y cicloparafinas de 5, 6 y 7 átomos de carbono. Debido a que las relaciones C<sub>5</sub>/C<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>/C<sub>1</sub> fueron en general muy altas, el origen de los productos C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> se le atribuyó a reacciones consecutivas de dimerización-desintegración. Estas reacciones producen hidrocarburos ligeros, entre los que se encuentran los isómeros

de los grupos C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> (16,17). Por otra parte, la producción de hidrocarburos pertenecientes a los grupos C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, (formados principalmente por aromáticos alquilados) fue en general baja a 315 °C. A mayor temperatura (355 °C) las reacciones de ciclización y aromatización se vieron más favorecidas sobre este catalizador. Los productos más pesados (simbolizados como C<sub>10</sub>+) sólo se detectaron como trazas.

Tabla 4.2. Distribución de productos para la hidroconversión de n-heptano T= 315 y 355° C, P= 28 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV= 10 h<sup>-1</sup>, y relación molar H<sub>2</sub>/HC= 2.

Producto	% mol 315 °C	% mol 355 °C	Producto	% mol 315 °C	% mol 355 °C
Propano	10.43	19.02	2,2-Dimetilhexano	0.23	0.05
Propileno	0.10	0.25	2,3,4-Trimetilpentano	0.04	0.07
i-Butano	4.49	7.50	Tolueno	0.21	0.27
Butenos	0.45	0.78	Isoparafinas C <sub>8</sub>	0.22	0.48
n-Butano	5.30	9.37	Cicloparafinas C <sub>8</sub>	---	0.21
i-Pentano	1.04	2.52	Octenos	0.05	0.14
Pentenos	0.47	0.62	n-Octano	0.14	0.19
n-Pentano	2.21	4.06	Etilbenceno	---	0.06
2,3-Dimetilbutano	0.06	0.16	m-Xileno	0.05	0.15
2-Metilpentano	0.59	1.20	p-Xileno	---	0.20
3-Metilpentano	0.19	0.56	Isoparafinas C <sub>9</sub>	0.03	0.15
n-Hexano	1.14	1.71	Cicloparafinas C <sub>9</sub>	0.04	0.11
Hexenos	0.13	0.14	o-Xileno	---	0.05
2,2-Dimetilpentano	0.04	0.19	n-Propilbenceno	---	0.03
2,4-Dimetilpentano	0.03	0.05	m-Etiltolueno	---	0.15
Benceno	---	0.06	p-Etiltolueno	---	0.13
3,3-Dimetilpentano	0.02	0.02	1,3,5-Trimetilbenceno	---	0.03
2-Metilhexano	0.40	0.59	o-Etiltolueno	---	0.03
2,3-Dimetilpentano	0.06	0.15	1,2,4-Trimetilbenceno	---	0.06
3-Metilhexano	0.32	0.62	Parafinas C <sub>10</sub>	---	0.03
Dimetilciclopentanos	0.14	0.53	1,3-Dietilbenceno	---	0.03
3-Etilpentano	0.10	0.10	1-Metil-3-propilbenceno	---	0.04
Heptenos	0.01	0.02	1-Metil-4-propilbenceno	---	0.06
n-Heptano	70.74	46.13	No identificados	0.32	0.41
Metilciclohexano	0.21	0.52	TOTAL	100.00	100.00

Como se muestra en la Tabla 4.2 la producción de hidrocarburos ligeros se incrementó al aumentar la temperatura, lo cual es razonable si se considera que las reacciones de desintegración, por tener un carácter endotérmico, se favorecen a temperaturas altas. En esta tabla también se puede apreciar que la relación isobutano/n-butano ( $iC_4/n-C_4$ ) presentó un valor de 0.8, indicando que la producción de n-butano se favorece ligeramente a conversiones altas ( $> 19\%$ ). A partir del análisis sobre las posibilidades de desintegración del n-heptano (Figura 4.4), se encontró que la producción de n-butano se lleva a cabo principalmente por medio de la escisión  $\beta$  tipo C de los isómeros 2-Metilhexano, 3-Metilhexano y 2,3-Dimetilpentano. Es probable entonces que la mayor generación de los isómeros mono-ramificados del n-heptano favorezca la producción de n-butano. El isobutano también fue un producto importante en este caso, lo que habla de que la desintegración de los isómeros bi-ramificados también contribuye a la producción de hidrocarburos ligeros.

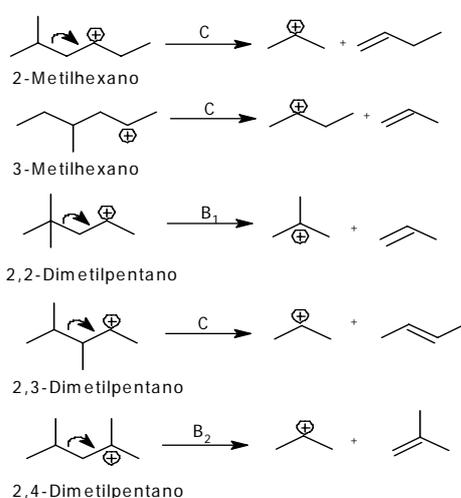


Figura 4.4. Posibilidades de desintegración de los isómeros mono-ramificados y bi-ramificados del n-heptano, considerando sólo iones carbenio secundarios y terciarios.

Los isómeros del n-heptano más favorecidos fueron el 2-Metilhexano y el 3-Metilhexano (Tabla 4.3). A  $315^\circ\text{C}$  la relación 2-MC<sub>6</sub>/3-MC<sub>6</sub> fue de 1.25, lo cual

coincide con estudios recientes, en donde se demostró, por medio de un estudio de dinámica molecular, que el isómero 2-Metilhexano se difunde más fácilmente dentro de los poros de las zeolitas ZSM-22 y ZSM-23, comparado con el 3-Metilhexano (26).

Tabla 4.3. Distribución normalizada de los isómeros del n-heptano, y sus valores de equilibrio<sup>b</sup>.

Isómeros del n-heptano	% mol	% mol	Equilibrio
	315 °C	355 °C	320 °C
2-Metilhexano	44.37	36.06	17.22
3-Metilhexano	35.60	37.42	21.27
2,2-Dimetilpentano	4.55	11.58	21.19
2,3-Dimetilpentano	7.07	9.28	26.71
2,4-Dimetilpentano	5.22	2.99	5.86
3,3-Dimetilpentano	3.19	2.67	7.75

<sup>b</sup>Distribución de iso-heptanos al equilibrio reportados por Vazquez et al.(27).

Se realizó un balance global de átomos de carbono en el sistema, con el objeto de conocer la distribución de moles de átomos de carbono en los diferentes grupos de productos. El número de moles de carbono antes de la reacción ( $nC_{tot}^o$ ) debe de ser igual al número de moles después de la reacción ( $nC_{tot}$ ).

$$nC_{tot}^o = nC_{tot} = nC_{C4-} + nC_{C5} + nC_{C6} + nC_{C7} + nC_{C8} + nC_{C9} + nC_{C10} + nC_{C10+} + nC_{reactivos} \quad (4.1)$$

Las moles totales de carbono después de la reacción se distribuyen sobre los 8 grupos de productos presentados en la Tabla 4.4. Con la intención de simplificar la interpretación de resultados, se definieron 3 subgrupos de productos, los cuales caracterizan de una forma global la selectividad del sistema. El primer subgrupo lo forman los productos ligeros  $C_{4-}$ , los cuales contribuyen básicamente a la pérdida de rendimiento líquido y no contribuyen al incremento del número de octano del producto. El segundo subgrupo ( $C_5-C_7$ ) está formado por hidrocarburos  $C_5$ ,  $C_6$  y  $C_7$ , cuyos principales componentes son parafinas, isoparafinas y cicloparafinas, que

tienen una aportación importante al incremento del número de octano. El subgrupo C<sub>8+</sub> está formado principalmente por aromáticos alquilados, y su aportación al incremento del número de octano también es importante.

En el sistema se debe cumplir que el número de moles de carbono del n-heptano transformado, debe de corresponder con las moles de los grupos C<sub>4-</sub>, C<sub>5-C7</sub> y C<sub>8+</sub>. Haciendo uso de esta información, se definieron dos parámetros importantes del sistema reaccionante: el índice de captación y el índice de [isomerización+(dimerización-desintegración)]:

*Índice de captación (%):*

$$\gamma_c = \frac{nC_{\text{grupoC8+}}}{nC_{C4-} + nC_{C5-C7} + nC_{C8+}} \times 100 \quad (4.2)$$

*Índice de [isomerización+(dimerización-desintegración)] (%):*

$$\gamma_{i+dd} = \frac{nC_{\text{gruposC5-C7+}}}{nC_{C4-} + nC_{C5-C7} + nC_{C8+}} \times 100 \quad (4.3)$$

Tabla 4.4 Balance en moles de átomos de carbono para la hidroconversión de n-heptano.

	Producto de reacción		
	carga	315 °C	355 °C
	% mol de carbono		
C <sub>4-</sub>		60.57	55.65
C <sub>5</sub>		15.35	15.45
C <sub>6</sub>		10.49	9.97
C <sub>7</sub>		8.23	9.01
C <sub>8</sub>		4.80	5.94
C <sub>9</sub>		0.57	3.16
C <sub>10</sub>		---	0.79
C <sub>10+</sub>		---	---
n-Heptano	6.994	5.61	4.02
nC <sub>total</sub>	6.994	6.98	6.97
γ <sub>c</sub> , %	----	5.37	9.91
γ <sub>i+dd</sub> , %	----	34.06	34.44

Ambos parámetros proporcionan una medida de la forma en que se distribuyen las moles de átomos de carbono del n-heptano transformado.  $\gamma_c$  proporciona una medida del porcentaje de n-heptano aprovechado para formar aromáticos alquilados, principalmente; mientras que  $\gamma_{i+dd}$  es una medida de la importancia relativa de las reacciones de isomerización y dimerización-desintegración del n-heptano. El porcentaje restante ( $100-\gamma_c-\gamma_{i+dd}$ ) corresponde a las moles de carbono presentes como productos ligeros ( $\gamma_L$ ). Para este caso particular, en vista de que no existen aromáticos presentes en la carga, las moles de aromáticos que aparecen como productos se consideran como fragmentos captados.

Para la hidroconversión de n-heptano, la captación de fragmentos fue de 5% a 315° C. Esta se produjo por medio de reacciones de ciclización-aromatización que conducen a compuestos aromáticos alquilados, lo cual se vio favorecido a temperaturas altas. La producción de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> también fue importante y  $\gamma_{i+dd}$  se mantuvo en un valor aproximadamente constante de 34% a ambas temperaturas. En este caso la selectividad hacia productos ligeros predominó sobre los grupos restantes. Del total de moles de carbono que se transformaron, aproximadamente el 60% apareció como productos ligeros y el 40 % restante como productos C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>.

#### **4.2.1.1.3. Metilciclohexano.**

Cuando la reacción se realizó utilizando metilciclohexano como carga, las conversiones fueron menores, comparadas con la reacción del n-heptano (Tabla 4.5). A 315 °C sólo se convirtió 2.7 % del metilciclohexano alimentado, y los productos principales fueron hidrocarburos ligeros C<sub>4</sub>-. Con este reactivo, la isomerización, seguida de la desintegración del metilciclohexano y la producción de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fueron las reacciones dominantes. También es interesante notar que el rendimiento de heptanos fue bajo, indicando que después de la apertura del anillo, la desorción de los iones alquil-carbenio resultantes fue una etapa lenta. Esto les permitió llevar a cabo reacciones consecutivas de desintegración para producir fragmentos pequeños, principalmente C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>. De hecho a 315° C los principales

productos de desintegración fueron el propano y el isobutano (isobutano/n-butano=3.2), lo cual coincide con los resultados reportados por Weitkamp et al. (28).

Tabla 4.5. Distribución de productos para la hidroconversión de MCHA.

Producto	% mol	% mol	Producto	% mol	% mol
	315 °C	355 °C		315 °C	355 °C
Propano	1.39	3.77	t-1,2-Dimetilciclopentano	0.04	0.10
i-Butano	0.42	0.57	Olefinas C <sub>7</sub>	---	0.12
butenos	---	0.02	Heptanos	0.23	0.13
n-Butano	0.13	1.33	Metilciclohexano	97.29	91.21
i-Pentano	---	0.11	Etilciclopentano	0.07	0.28
n-Pentano	---	0.37	Parafinas C <sub>8</sub>	---	0.23
n-Hexano	---	0.06	Tolueno	0.08	0.14
Metilciclopentano	---	0.19	n-Propilciclopentano	---	0.05
Ciclohexano	---	0.06	1,3,5-Trimetilciclohexano	---	0.06
1,1-Dimetilciclopentano	---	0.01	Alquil-aromáticos C <sub>8</sub> +	---	0.16
c-1,3-Dimetilciclopentano	0.14	0.36	No identificados	0.12	0.41
t-1,3-Dimetilciclopentano	0.09	0.26	TOTAL	100.00	100.00

<sup>a</sup>Las condiciones de operación de los experimentos fueron T= 315 y 355° C, P= 28 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV= 10 h<sup>-1</sup>, y relación molar H<sub>2</sub>/HC= 2.

Como se menciona en la literatura (29) la isomerización tipo B del metilciclohexano presenta un efecto muy marcado de selectividad de forma. La baja producción de los isómeros 1,1-Dimetilciclopentano y 1,2-Dimetilciclopentano es el resultado de restricciones estéricas en los poros de la zeolita. Además, las diferencias que pudieran presentar estas cicloparafinas en su difusividad efectiva, también pueden contribuir a la baja producción observada experimentalmente, comparados con los isómeros 1,3-Dimetilciclopentanos. Ambos factores finalmente podrían explicar las diferencias observadas en la composición de los isómeros del metilciclohexano con respecto a sus valores de equilibrio (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Distribución normalizada de los isómeros del metilciclohexano, y sus valores de equilibrio<sup>a</sup>.

Isómeros del Metilciclohexano	% mol	% mol	Equilibrio <sup>a</sup>
	315 °C	355 °C	327 °C
Etilciclopentano	19.81	27.89	15.03
1,1-Dimetilciclopentano	1.63	1.17	14.70
c-1,2-Dimetilciclopentano	---	---	5.88
t-1,2-Dimetilciclopentano	10.96	10.03	26.96
c-1,3-Dimetilciclopentano	41.90	35.20	22.89
t-1,3-Dimetilciclopentano	25.70	25.71	14.54

<sup>a</sup>Distribución de equilibrio reportada por Weitkamp et al<sup>28</sup>.

#### 4.2.1.2. Mezclas binarias.

En las Tablas 4.7-4.10 se presenta la distribución de productos para la hidroconversión de las mezclas binarias Tolueno/n-heptano, MCHA/n-heptano y Tolueno/MCHA.

##### 4.2.1.2.1. Tolueno/n-heptano.

Con esta mezcla la conversión de n-heptano disminuyó 7.7% a 315 °C, con respecto a la reacción del n-heptano (Tabla 4.7). Todo parece indicar que la menor concentración de este reactivo en la mezcla de reacción afectó su rapidez de transformación. Además, la conversión de tolueno aumentó de forma considerable con respecto a la hidroconversión de esta molécula individual, siendo de 20% a 315° C. La producción de aromáticos alquilados se incrementó 3 % mol a 315° C, mientras que los productos ligeros disminuyeron aproximadamente 8% mol, con respecto a la reacción del n-heptano. En este caso, la captación de fragmentos fue de 11 % a 315° C, principalmente debido a reacciones de alquilación del tolueno. Un balance de anillos aromáticos indicó la escasa producción de nuevos aromáticos durante la reacción, por lo que la mayor proporción de los fragmentos producidos durante la desintegración del n-heptano se aprovecharon para formar grupos alquilo en los

productos C<sub>8</sub>+. Con esta mezcla, aproximadamente 30 % de las moles de carbono del n-heptano que se transformó, fueron hidrocarburos del grupo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>.

Tabla 4.7. Distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla n-heptano-tolueno <sup>a</sup>.

Producto	% mol	% mol	Producto	% mol	% mol
	315 °C	355 °C		315 °C	355 °C
Propano	6.21	16.81	3-Etilpentano	0.07	0.07
Propileno	0.21	0.15	Olefinas C <sub>7</sub>	---	0.15
i-Butano	2.98	5.99	n-heptano	56.99	37.77
n-Butano	3.04	7.04	Tolueno	21.76	17.60
Butenos	0.30	0.51	n-octano	0.08	0.11
i-Pentano	0.68	1.52	Isoparafinas C <sub>8</sub>	0.10	0.25
n-Pentano	1.58	2.57	Cicloparafinas C <sub>8</sub>	---	0.14
Olefinas C <sub>5</sub>	0.18	0.34	Etilbenceno	---	0.04
2,2-Dimetilbutano	---	0.01	m-Xileno	0.05	0.14
Ciclopentano	---	0.02	p-Xileno	---	0.18
2,3-Dimetilbutano	---	0.10	o-Xileno	---	0.05
3-Metilpentano	0.12	0.32	n-Propilbenceno	---	0.04
n-Hexano	0.78	1.04	m-Etiltolueno	0.06	0.40
Olefinas C <sub>6</sub>	---	0.15	p-Etiltolueno	0.10	0.34
2,2-Dimetilpentano	0.03	0.01	1,2,3-Trimetilbenceno	0.28	0.47
Metilciclopentano	---	0.13	1-Metil-4-i-propilbenceno	0.90	0.61
2,4-Dimetilpentano	0.02	0.03	1-Metil-3-propilbenceno	0.46	1.01
Benceno	---	0.08	1-Metil-4-propilbenceno	0.53	0.70
3,3-Dimetilpentano	0.01	0.02	1-Metil-2-propilbenceno	---	0.05
2-Metilhexano	0.26	0.34	1,2-Dimetil-3-etilbenceno	---	0.13
2,3-Dimetilpentano	0.04	0.09	n-Undecano	0.23	0.16
Cicloparafinas C <sub>7</sub>	1.12	0.80	1,2,3,4-Tetrametilbenceno	0.27	0.33
3-Metilhexano	0.21	0.35	No identificados	0.35	0.84
			TOTAL	100.00	100.00

<sup>a</sup>Composición de la carga (% mol): n-heptano (72.68 %), tolueno (27.11%). Las condiciones de operación de los experimentos fueron T= 315 y 355° C, P= 28 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV= 10 h<sup>-1</sup>, y relación molar H<sub>2</sub>/HC= 2.

Como se aprecia en la Tabla 4.8 la distribución normalizada de los isómeros del n-heptano sigue un comportamiento similar al que se discutió previamente para la reacción de n-heptano. Con la incorporación del tolueno a la mezcla de reacción, se abre una nueva ruta de reacción en el sistema, permitiendo a los iones carbenio pequeños, principalmente C<sub>3</sub><sup>+</sup> reaccionar con el tolueno de la fase gas, produciendo una cantidad apreciable de isopropil-toluenos y n-propiltoluenos.

Tabla 4.8 Distribución normalizada de isoheptanos y algunas relaciones de productos para la hidroconversión de la mezcla n-heptano-tolueno.

Producto	% mol		Equilibrio
	315 °C	355 °C	
<i>Isoheptanos</i>			
2-Metilhexano	45.62	40.49	17.22 <sup>a</sup>
3-Metilhexano	36.84	41.66	21.27
2,2-Dimetilpentano	5.26	1.19	21.19
2,3-Dimetilpentano	7.02	10.71	26.71
2,4-Dimetilpentano	3.51	3.57	5.86
3,3-Dimetilpentano	1.75	2.38	7.75
TOTAL	100.0	100.0	100.0
iC <sub>4</sub> /n-C <sub>4</sub>	0.98	0.85	1.4 <sup>b</sup>
iC <sub>5</sub> /n-C <sub>5</sub>	0.42	0.59	0.34 <sup>c</sup>
iC <sub>6</sub> /n-C <sub>6</sub>	0.15	0.41	2.5 <sup>c</sup>
Xilenos	meta	---	39.19
	para	---	48.19
	orto	---	12.62
Etiltoluenos	meta	35.33	54.04
	para	64.67	45.96
	orto	---	7.0

<sup>a</sup>Distribución de iso-heptanos al equilibrio reportados por Vazquez et al<sup>27</sup>; <sup>b</sup>Relación de equilibrio reportada por Lugstein et al<sup>30</sup>; <sup>c</sup>Relaciones de equilibrio reportadas por Gatica<sup>31</sup>; <sup>d</sup>Distribución de xilenos al equilibrio reportados por Hanson y Engel<sup>32</sup>; <sup>e</sup>Distribución de etiltoluenos al equilibrio reportados por Olah y Molnar<sup>33</sup>.

También se detectaron a los isómeros de los xilenos y etiltoluenos, aunque en menor proporción. Como se mencionó anteriormente, estos aromáticos alquilados se producen durante la hidroconversión del n-heptano vía reacciones de ciclización y

aromatización. La composición de equilibrio de estos dos grupos de alquil-aromáticos se muestra en la Tabla 4.8, donde se puede apreciar que la producción de p-xileno y p-etiltolueno exceden sus composiciones de equilibrio. Esto es una consecuencia de la mayor difusividad efectiva de estos productos, comparados con los isómeros orto- y meta-.

Los resultados anteriores indican que las reacciones de alquilación del tolueno se favorecieron con el incremento de la concentración de aromáticos. Esto debido a que la reacción de alquilación aromática ocurre por un mecanismo bimolecular, donde los reactivos son un aromático y un ión alquil-carbenio proveniente de la desintegración del n-heptano.

#### **4.2.1.2.2. Metilciclohexano/n-heptano.**

Con la mezcla binaria MCHA/nC<sub>7</sub> se obtuvo una conversión de n-heptano de 25% a 315°C (Tabla 4.9), que es 4% menor a la obtenida con la mezcla de n-heptano-tolueno. Este resultado puede explicarse por posibles efectos de adsorción competitiva, originados por la mayor basicidad del tolueno, comparado con el metilciclohexano. La distribución de productos no cambió significativamente con respecto a la reacción del n-heptano. De hecho, la distribución normalizada de los isómeros bi-ramificados del n-heptano también sufrió desviaciones con respecto a sus valores de equilibrio, efecto previamente asociado con los efectos de selectividad de forma de la zeolita. Adicionalmente, a esta temperatura se produjo una pequeña cantidad de aromáticos alquilados, producto de reacciones de ciclización y aromatización. Esto dio como resultado una captación de fragmentos de 1% a 315°C. Con esta mezcla, al igual que para la reacción de n-heptano o MCHA, los productos de importancia para el incremento del número de octano se encontraron en el grupo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>.

Tabla 4.9. Distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla n-heptano-metilciclohexano <sup>a</sup>.

Producto	% mol 315 °C	Producto	% mol 315 °C
Propano	5.51	Etilciclopentano	0.08
Propileno	0.09	Tolueno	0.64
i-Butano	2.61	n-octano	0.13
Butenos	0.33	Isoparafinas C <sub>8</sub>	0.33
n-Butano	4.22	Octenos	0.09
i-Pentano	1.07	Cicloparafinas C <sub>8</sub>	0.17
n-Pentano	2.57	Etilbenceno	---
2-Metilpentano	0.58	m-Xileno	0.10
3-Metilpentano	0.20	p-Xileno	0.20
n-Hexano	1.11	o-Xileno	0.05
Metilciclopentano	0.12	Isoparafinas C <sub>9</sub>	---
Benceno	---	Cicloparafinas C <sub>9</sub>	0.12
Ciclohexano	0.25	2,6-Dimetiloctano	0.03
2-Metilhexano	0.39	n-Propilbenceno	0.05
2,3-Dimetilpentano	0.05	m-Etiltolueno	0.13
3-Metilhexano	0.34	p-Etiltolueno	0.17
2,4-Dimetilpentano	0.03	1,3,5-Trimetilbenceno	0.05
3,3-Dimetilpentano	0.02	o-Etiltolueno	0.05
1,1-Dimetilciclopentano	0.01	Parafinas C <sub>10</sub>	0.09
c-1,3-Dimetilciclopentano	0.10	1,2,4-Trimetilbenceno	0.06
t-1,3-Dimetilciclopentano	0.09	c-1-Me-4-iprotilciclohexano	0.04
3-Etilpentano	0.08	C <sub>11</sub>	0.05
t-1,2-Dimetilciclopentano	0.08	1,3-Dietilbenceno	0.04
Heptenos	0.09	1-Metil-3-propilbenceno	0.07
n-Heptano	58.03	1-Metil-4-propilbenceno	0.11
Metilciclohexano	18.73	No identificados	0.45
		TOTAL	100.00

<sup>a</sup>Composición de la carga (% mol): MCHA (22.86%)-n-heptano (77.01%). Las condiciones de operación de los experimentos fueron T= 315° C, P= 28 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV= 10 h<sup>-1</sup>, y relación molar H<sub>2</sub>/HC= 2.

#### 4.2.1.2.3. Tolueno/Metilciclohexano.

La distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla MCHA-Tolueno se presenta en la Tabla 4.10.

El patrón de productos fue similar al que se obtuvo en la hidroconversión del MCHA. Se puede notar que se produce un pequeño porcentaje de aromáticos alquilados (< 1% mol) entre los que se encuentran los xilenos, etil-toluenos y propil-toluenos. A diferencia de la mezcla de n-heptano-tolueno, la producción de aromáticos C<sub>8</sub>+ resultó poco significativa con esta mezcla. Esto tiene que ver con la menor producción de fragmentos olefínicos, debido tanto a la menor concentración de MCHA en la carga (43 % mol) como a su menor reactividad, comparado con el n-heptano.

Tabla 4.10. Distribución de productos para la hidroconversión de la mezcla Metilciclohexano-tolueno <sup>a</sup>.

Producto	% mol		Producto	% mol	
	315 °C	355 °C		315 °C	355 °C
Propano	5.03	8.28	Etilciclopentano	---	0.02
i-Butano	---	0.01	2,3,4-Trimetilpentano	0.01	0.02
n-Butano	0.02	0.06	Tolueno	51.87	51.34
i-Pentano	0.01	0.05	2-Metil-3-etilpentano	---	0.01
n-Pentano	0.01	0.03	3-Metilheptano	0.01	0.01
Metilciclopentano	---	0.01	n-Octano	0.01	0.01
Benceno	---	0.02	Etilbenceno	---	0.01
3,3-Dimetilpentano	---	0.01	m-Xileno	0.00	0.02
Ciclohexano	0.08	0.01	p-Xileno	---	0.02
c-1,3-Dimetilciclopentano	---	0.03	m-Etiltolueno	0.01	0.03
t-1,3-Dimetilciclopentano	---	0.02	p-Etiltolueno	0.01	0.02
3-Etilpentano	---	0.01	1,2,3-Trimetilbenceno	0.01	0.02
Olefinas C <sub>7</sub>	---	0.01	1-Metil-3-propilbenceno	0.02	0.05
n-Heptano	0.97	0.27	1-Metil-4-propilbenceno	0.01	0.03
t-2-Hepteno	---	0.01	1,2,3,4-Tetrametilbenceno	0.01	0.01
Metilciclohexano	41.91	39.56	TOTAL	100.00	100.00

<sup>a</sup>Composición del a carga (% mol): MCHA (43.60 %), Tolueno (56.30 %). Las condiciones de operación de los experimentos fueron T= 315 y 355° C, P= 28 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV= 10 h<sup>-1</sup>, y relación molar H<sub>2</sub>/HC= 2.

#### 4.2.1.3. Mezcla ternaria.

En la tabla 4.11 se presenta la distribución de productos de la hidroconversión de la mezcla ternaria n-heptano-tolueno-metilciclohexano sobre el catalizador Mo/alúmina+HZSM5.

Se puede apreciar que la distribución de productos de la mezcla modelo es similar a los ya vistos en la mezcla binaria n-heptano-tolueno. En esta tabla se observa la presencia de productos ligeros provenientes de la desintegración del n-heptano y MCHA. También se observan isómeros del n-heptano como el 2-metilhexano, 3-metilhexano y 3-etilpentano, que aunque en un porcentaje menor que en la mezcla binaria se debe a la menor cantidad de n-heptano en la mezcla de reacción, comparado con la mezcla binaria n-heptano-tolueno. Al igual que como componente puro y en forma binaria, en esta mezcla de reacción el MCHA reacciona con una secuencia de pasos: deshidrogenación, isomerización, y desintegración dando como resultado productos principales como el c-1,3-dimetilciclopentano, t-1,3-dimetilciclopentano, t-1,2-dimetilciclopentano y productos ligeros. La presencia de aromáticos en la distribución de productos de la tabla 4.11 es el resultado de la alquilación del tolueno.

Con la intención de simplificar la tabla 4.11 y de mostrar las tendencias que siguen los productos principales, en la tabla 4.12 se presenta la distribución de productos por grupos para la hidroconversión de la mezcla modelo n-heptano-tolueno-MCHA. En ella se puede apreciar que el porcentaje de los compuestos ligeros disminuye en comparación con los obtenidos en la mezcla n-heptano-tolueno, debido a la captación de los fragmentos en los aromáticos. Los grupos del C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> se ven en un menor porcentaje en comparación a la mezcla binaria n-heptano-tolueno, debido a la menor concentración de n-heptano en la mezcla ternaria. Los grupos C<sub>8</sub>-C<sub>10+</sub> también se ven disminuidos, debido a la menor concentración de fragmentos de las reacciones de desintegración. A menor cantidad del n-heptano en la carga se genera una menor cantidad de hidrocarburos ligeros que da como consecuencia un índice de captación más bajo.

Tabla 4.11. Distribución detallada de productos para la hidroconversión de la mezcla ternaria n-heptano-metilciclohexano-tolueno<sup>a</sup>.

Catalizador	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HZSM5	Catalizador	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HZSM5
Producto	% mol	Producto	% mol
Productos ligeros ≤C <sub>4</sub>	8.98	n-heptano	54.790
Isopentano	0.120	metilciclohexano	9.885
n-pentano	0.313	Tolueno	23.960
2-metil-2-buteno	0.031	3-metilheptano	trazas
Ciclopentano	0.001	n-octano	0.010
2,3-dimetilbutano	0.006	Etilbenceno	0.001
2-metilpentano	0.048	m-xileno	0.010
3-metilpentano	0.021	p-xileno	0.012
n-hexano	0.215	o-xileno	0.009
2,2-dimetilpentano	0.002	isopropilbenceno	0.005
metilciclopentano	0.016	n-propilbenceno	0.009
2,4-dimetilpentano	0.007	m-etiltolueno	0.012
Benceno	0.030	p-etiltolueno	0.001
3,3-dimetilpentano	0.003	o-etiltolueno	0.001
2-metilhexano	0.057	1,2,4-trimetilbenceno	0.005
2,3-dimetilpentano	0.010	1,2,3-trimetilbenceno	0.082
1,1-dimetilciclopentano	0.003	1-metil-2-isopropilbenceno	0.003
3-metilhexano	0.062	non identificados	0.635
c-1,3-dimetilciclopentano	0.025	1-metil-2-n-propilbenceno	0.008
t-1,3-dimetilciclopentano	0.027	Dimetil-etilbencenos	0.020
3-etilpentano	0.036	tetrametilbencenos	0.021
t-1,2-dimetilciclopentano	0.039	non identificados	0.451
Olefinas C <sub>7</sub>	0.018	TOTAL	100

<sup>a</sup>Composición de la mezcla modelo (% mol): n-heptano (62.25 %)-MCHA (10.82 %)-Tolueno (26.86 %). Las condiciones de operación de los experimentos fueron: T= 315° C, P= 28 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV= 10 h<sup>-1</sup>, y relación molar H<sub>2</sub>/HC= 2.

Tabla 4.12. Distribución de productos por grupos para la hidroconversión de la mezcla ternaria n-heptano-metilciclohexano-tolueno.

Mo/Alumina+HZSM5	
	% mol
C <sub>4</sub> -	8.98
C <sub>5</sub>	0.48
C <sub>6</sub>	0.57
C <sub>7</sub>	0.33
C <sub>8</sub>	0.04
C <sub>9</sub>	0.10
C <sub>10</sub>	0.68
C <sub>10</sub> <sup>+</sup>	0.17
MCHA	9.88
n-heptano	54.79
Tolueno	23.96
X <sub>nc7</sub>	11.9
X <sub>MCHA</sub>	8.7
X <sub>Tol</sub>	10.8
γ <sub>c</sub>	4.13
γ <sub>i+dd</sub>	20.42
iC <sub>4</sub> /nC <sub>4</sub>	2.05
Alquilados/C <sub>4</sub> -	0.11
2-MC <sub>6</sub> /3-MC <sub>6</sub>	2.51
Isómeros del n-heptano, % mol	0.18
Isómeros del MCHA, % mol	0.11

<sup>a</sup>Composición de la mezcla modelo (% mol): n-heptano (62.25 %)-MCHA (10.82 %)-Tolueno (26.86 %). Las condiciones de operación de los experimentos fueron: T= 315° C, P= 28 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV= 10 h<sup>-1</sup>, y relación molar H<sub>2</sub>/HC= 2.

#### 4.2.2 Comparación del comportamiento catalítico de las zeolitas HBETA y HZSM5 en el proceso de hidroconversión selectiva.

El estudio de hidroconversión selectiva mostró algunas evidencias experimentales de que las propiedades de selectividad de forma de la zeolita HZSM5 influyen de forma importante sobre la actividad y selectividad de los catalizadores.

Estas propiedades se encuentran afectadas de forma importante por el tamaño y estructura de las cavidades de la zeolita HZSM5. Por ejemplo, la baja producción de los isómeros dimetil-pentanos en la hidroconversión de las mezclas modelo, es el resultado de factores estéricos y difusionales presentes en las cavidades de la zeolita HZSM5 (34,35). El exceso de p-xileno, con respecto a su composición de equilibrio en la mezcla de sus isómeros, es un ejemplo importante de selectividad de forma hacia los aromáticos alquilados para- sustituidos (36). Esto se debe a que el transporte del p-xileno ocurre con relativa facilidad, mientras que el o-xileno y m-xileno presentan restricciones difusionales importantes en las cavidades de la zeolita, lo cual afecta su transporte hacia la fase fluida (37). Dada la importancia de los efectos de selectividad de forma en el proceso de hidroconversión selectiva, en este proyecto se analizó el cambio que se producen en la actividad y selectividad del proceso al incorporar una zeolita de poros más grandes al catalizador como la zeolita HBETA.

En la Tabla 4.13 se presenta la distribución detallada de productos y se compara el comportamiento de las zeolitas HZSM5 y HBETA para la hidroconversión de la mezcla modelo de n-C<sub>7</sub>-MCHA-Tol a una conversión similar de n-heptano (<15 %). Las zeolitas utilizadas, HZSM5 y HBETA, son de la compañía Zeolyst con una relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=75 y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=80, respectivamente. La estructura de las cavidades de la zeolita HZSM5 se ha descrito en la literatura (33). Las dimensiones de las cavidades de la zeolita BETA de acuerdo con Meier et al. (38) son de 6.6 x 6.7 Å y 5.6 x 5.6 Å.

Como se muestra en la Tabla 4.13 la distribución de productos con ambos catalizadores presenta diferencias apreciables. La mayor producción de isómeros del n-heptano y del MCHA con el catalizador Mo/alúmina+HBETA se debe a las restricciones estéricas menos drásticas en las cavidades de la zeolita HBETA. La relación 2-MC<sub>6</sub>/3-MC<sub>6</sub>, que fue mayor para el catalizador con zeolita HZSM5 (≈ 2.5), es una clara indicación de que el transporte del isómero 3-MC<sub>6</sub> (con un diámetro molecular ligeramente mayor que el isómero 2-MC<sub>6</sub>) se encuentra restringido en las cavidades de esta zeolita (Tabla 4.14). En contraste, el transporte de ambos

isómeros dentro de los poros de la zeolita HBETA debe ser más efectivo, ya que dicha relación ( $\approx 0.9$ ) es muy próxima a su valor de equilibrio (1).

Tabla 4.13 Distribución de productos detallada para la hidroconversión de la mezcla de n-heptano-metilciclohexano-tolueno sobre los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HZSM5 y Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HBETA.

Catalizador	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HZSM5	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBETA	Catalizador	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HZSM5	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBETA
Producto	% mol	% mol	Producto	% mol	% mol
Productos ligeros $\leq C_4$	8.98	9.15	n-heptano	54.790	53.737
Isopentano	0.120	0.302	metilciclohexano	9.885	6.905
n-pentano	0.313	0.060	Tolueno	23.960	23.140
2-metil-2-buteno	0.031	0.027	3-metilheptano	trazas	0.040
Ciclopentano	0.001	0.048	n-octano	0.010	0.037
2,3-dimetilbutano	0.006	0.005	Etilbenceno	0.001	0.035
2-metilpentano	0.048	0.107	m-xileno	0.010	0.301
3-metilpentano	0.021	0.037	p-xileno	0.012	0.309
n-hexano	0.215	0.045	o-xileno	0.009	0.104
2,2-dimetilpentano	0.002	0.012	isopropilbenceno	0.005	0.023
metilciclopentano	0.016	0.286	n-propilbenceno	0.009	0.025
2,4-dimetilpentano	0.007	0.155	m-etiltolueno	0.012	0.121
Benceno	0.030	0.406	p-etiltolueno	0.001	0.068
3,3-dimetilpentano	0.003	0.012	o-etiltolueno	0.001	0.026
2-metilhexano	0.057	1.055	1,2,4-trimetilbenceno	0.005	0.015
2,3-dimetilpentano	0.010	0.112	1,2,3-trimetilbenceno	0.082	0.371
1,1-dimetilciclopentano	0.003	0.095	1-metil-2-isopropilbenceno	0.003	0.031
3-metilhexano	0.062	0.420	non identificados	0.635	0.258
c-1,3-dimetilciclopentano	0.025	0.574	1-metil-2-n-propilbenceno	0.008	0.018
t-1,3-dimetilciclopentano	0.027	0.393	Dimetil-etilbencenos	0.020	0.032
3-etilpentano	0.036	0.041	tetrametilbencenos	0.021	0.022
t-1,2-dimetilciclopentano	0.039	0.172	non identificados	0.451	0.772
Olefinas C <sub>7</sub>	0.018	0.096	TOTAL	100	100

Tabla 4.14 Distribución de productos por grupos y parámetros importantes para comparar el comportamiento catalítico de las zeolitas HZSM5 y HBETA en la hidroconversión de n-heptano-metilciclohexano-tolueno<sup>a</sup>.

	Mo/alúmina+HZSM5	Mo/alúmina+HBETA
	% mol	
C <sub>4</sub> -	8.98	9.15
C <sub>5</sub>	0.48	0.41
C <sub>6</sub>	0.57	0.90
C <sub>7</sub>	0.33	3.47
C <sub>8</sub>	0.04	0.96
C <sub>9</sub>	0.10	0.68
C <sub>10</sub>	0.68	0.36
C <sub>10</sub> +	0.17	0.27
MCHA	9.88	6.91
n-heptano	54.79	53.74
Tolueno	23.96	23.14
X <sub>nc7</sub>	11.9	13.7
X <sub>MCHA</sub>	8.7	36.1
X <sub>Tol</sub>	10.8	13.8
γ <sub>c</sub>	4.13	4.76
γ <sub>i+dd</sub>	20.42	47.47
iC <sub>4</sub> /nC <sub>4</sub>	2.05	11.77
Alquilados/C <sub>4</sub> -	0.11	0.24
2-MC <sub>6</sub> /3-MC <sub>6</sub>	2.51	0.91
Isómeros del n-heptano, % mol	0.18	1.81
Isómeros del MCHA, % mol	0.11	1.56
Rendimiento líquido, %	91	90.8
RON del producto líquido	33.4	34.3

<sup>a</sup>Composición de la mezcla modelo (% mol): n-heptano (62.25 %)-MCHA (10.82 %)-Tolueno (26.86 %). Las condiciones de operación de los experimentos fueron: T= 315° C, P= 28 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV= 10 h<sup>-1</sup>, y relación molar H<sub>2</sub>/HC= 2. RON de la carga = 31.

El transporte de los isómeros bi-ramificados del n-heptano, al parecer ocurre con facilidad en las cavidades de la zeolita HBETA, y como consecuencia, los porcentajes de 2,3-DMC<sub>5</sub> y 2,4-DMC<sub>5</sub> se aproximaron a sus valores de equilibrio; incluso el isómero 2,2,3-TMC<sub>4</sub> se produjo en cantidades importantes (0.3 % mol)

sobre este catalizador. Efectos similares se han observado durante la conversión de n-heptano sobre catalizadores MFI y MEL los cuales tienen dimensiones parecidas y sólo difieren en la forma de sus canales, demostrando que el arreglo estructural de la zeolita es un factor importante que modifica la selectividad de la reacción (39,40). En otro estudio reciente (41) se compara el comportamiento de las zeolitas HZSM-22, HY y H $\beta$  en la hidroisomerización de n-heptano, concluyendo que la acidez de los catalizadores es un parámetro menos importante que la porosidad.

La relación  $iC_4/nC_4$  para el catalizador con zeolita HBETA mostró un valor significativamente mayor ( $\approx 12$ ) en comparación con el catalizador formulado con zeolita HZSM5 ( $\approx 2$ ), lo cual indica que la desintegración de los isoheptanos ocurre principalmente por un mecanismo de escisión  $\beta$  tipo B de los isómeros bi-ramificados del n-heptano, los cuales se produjeron en mayor proporción sobre la zeolita HBETA. En contraste, con la zeolita HZSM5 el mecanismo de desintegración favorecido fue la escisión  $\beta$  tipo C de los isómeros mono-ramificados. La mayor reactividad del MCHA sobre el catalizador que contiene zeolita HBETA es también una consecuencia de los efectos estéricos y difusionales menos drásticos en los poros de esta zeolita.

Los resultados mostrados previamente resaltan algunas propiedades catalíticas importantes de la zeolita HBETA para el proceso de hidroconversión selectiva. La estructura y tamaño de las cavidades de esta zeolita afectan tanto el rendimiento de productos como la reactividad de los componentes de la mezcla modelo. Como se aprecia en la Tabla 4.14 estos cambios también tienen un efecto importante sobre la ganancia de RON del producto de reacción. La mayor producción de isómeros del n-heptano y MCHA y de aromáticos alquilados con el catalizador Mo/alúmina+HBETA dio como resultado una mayor ganancia de RON (aproximadamente 1 unidad) con respecto al catalizador Mo/alúmina+HZSM5.

#### **4.3. Esquema de reacción para el proceso de hidroconversión selectiva.**

El estudio de la hidroconversión de n-heptano, metilciclohexano y tolueno y sus mezclas, permitió proponer un esquema de reacción-difusión simplificado para el proceso.

### 4.3.1. Hidroconversión de n-heptano.

La mayor reactividad en el sistema estuvo asociada con la molécula lineal de n-heptano. Esta parafina posee una reactividad intrínseca alta (1) y presenta resistencias difusionales menos drásticas dentro de los poros de las zeolitas HZSM5 y HBETA, comparada con el metilciclohexano o con el tolueno. De acuerdo con los resultados experimentales de hidroconversión utilizando n-heptano como carga, y de los estudios previos de reacción con esta molécula (12,34), el n-heptano se transforma por medio de un esquema consecutivo:



Cuando se analizó la distribución de productos para la hidroconversión de n-heptano a diferentes niveles de conversión, se pudo corroborar la presencia de isómeros tanto mono-ramificados como bi-ramificados, así como de productos ligeros C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>. Estos resultados sugieren que sobre los catalizadores estudiados también ocurre la transformación consecutiva de esta molécula. Sin embargo, la alta proporción de isómeros mono-ramificados (2-Metilhexano y 3-Metilhexano) con respecto a los bi-ramificados, incluso en menor porcentaje que sus valores de equilibrio, es una evidencia de que la zeolita HZSM5 impone restricciones estéricas y difusionales que limitan la producción de los isómeros bi-ramificados en comparación con la zeolita HBETA.

El análisis detallado de la distribución de productos también indicó que la relación de 2-Metilhexano/3-Metilhexano (2-MC<sub>6</sub>/3-MC<sub>6</sub>) fue mayor de uno ( $\approx 2$ ) a conversiones bajas de n-heptano (< 1%). Raybaud et al. (34), encontraron que a conversiones bajas de n-heptano, la relación 2-MC<sub>6</sub>/3-MC<sub>6</sub> tiende a incrementarse a medida que la estructura porosa del catalizador se vuelve más restringida. Este resultado se explica por los efectos combinados de resistencias internas y de restricciones estéricas impuestas por las zeolitas de poros medianos como la HZSM5 (42). En este estudio se encontró, que el isómero 2-Metilhexano presenta una menor resistencia al transporte dentro de los poros de la zeolita HBETA. Este resultado explica la distribución de isoheptanos usualmente encontrada en zeolitas de poros

medianos, ya que, de acuerdo con las posibilidades de isomerización del n-heptano, la producción de los isómeros con ramificaciones ubicadas hacia el centro de la molécula se encuentra favorecida.

Otro parámetro que se ha utilizado para analizar la importancia de las restricciones estéricas y difusionales es  $R$ , el cual relaciona la producción de los isómeros del n-heptano más voluminosos con los menos voluminosos (43).

$$R = \frac{(2,3 - \text{DMC}_5 + 2,4 - \text{DMC}_5)}{(2,2 - \text{DMC}_5 + 3,3 - \text{DMC}_5 + 2,2,3 - \text{TMC}_4)} \quad (4.4)$$

Para estructuras de poros grandes, como la HBETA, esta relación es aproximadamente igual a 0.8, lo cual corresponde a su valor de equilibrio. Al igual que los isómeros mono-ramificados, los isómeros bi-ramificados se producen por medio de intermediarios del tipo ciclopropano protonado y posteriormente, por desplazamientos del grupo metilo, alcanzan su composición de equilibrio. De acuerdo con los resultados experimentales de este proyecto, con la zeolita HZSM5  $R$  tomó valores muy altos a conversiones bajas de n-heptano, lo cual es el resultado de la baja producción de los isómeros 2,2-DMC<sub>5</sub>, 3,3-DMC<sub>5</sub> y 2,2,3-TMC<sub>4</sub> en los poros de la zeolita HZSM5. Existen diferentes propuestas que explican la formación de los isómeros bi-ramificados en las zeolitas de poros medianos. Por ejemplo, las teorías llamadas “Pore mouth” y “Key-lock” postulan que la segunda ramificación ocurre en la superficie externa del sólido, una vez que la molécula bi-ramificada ha sido adsorbida entre dos poros adyacentes (43).

Una vez formados los isómeros del n-heptano, se pueden llevar a cabo reacciones consecutivas de desintegración, cuyos productos dependerán del tipo de escisión intramolecular que se favorezca (44). Los resultados experimentales mostraron que los principales productos de desintegración fueron el propano, el isobutano y el n-butano. A conversiones bajas de n-heptano la relación  $iC_4/nC_4$  fue mayor de uno ( $\approx 2$ ), indicando que la desintegración de los isómeros bi-ramificados por medio del mecanismo de escisión  $\beta$  tipo B, es importante sobre los catalizadores monofuncionales. A conversiones altas de n-heptano la relación  $iC_4/n-C_4$  fue cercana a la unidad, indicando que tanto el mecanismo de escisión  $\beta$  tipo C de los isómeros

mono-ramificados como la escisión  $\beta$  tipo B de los isómeros bi-ramificados son importantes durante la transformación del n-heptano.

Estos resultados apoyan la interpretación previa que explica la transformación consecutiva del n-heptano sobre los catalizadores utilizados en este estudio.

#### 4.3.2. Hidroconversión de Metilciclohexano.

De acuerdo con la información bibliográfica (45,46) y de los resultados obtenidos en el estudio de hidroconversión, el metilciclohexano se transforma



consecutivamente por una serie de reacciones del siguiente tipo:

Los resultados de los experimentos de hidroconversión con esta molécula mostraron que la formación de heptanos fue baja sobre los catalizadores estudiados. Este resultado indica que la desorción de los iones carbenio sec-heptilo, formados después de la apertura del anillo, es una etapa lenta. Una vez formados, estos iones carbenio llevan a cabo rápidamente reacciones consecutivas de desintegración, para producir principalmente hidrocarburos  $C_3$  y  $C_4$ . La menor reactividad del MCHA en comparación con el n-heptano, se debe tanto a su menor reactividad intrínseca, como a los posibles problemas difusionales que presenta esta molécula en las cavidades de la zeolita. En general, la difusividad efectiva de esta molécula es menor comparada con la difusividad efectiva del n-heptano. Además, la baja producción de 1,1-Dimetilciclopentano y 1,2-Dimetilciclopentano se considera como un resultado de las restricciones estéricas en los poros de la zeolita HZSM5. Ambos factores son una indicación de que los efectos de selectividad de forma también son importantes durante la hidroconversión del metilciclohexano.

#### 4.3.3. Hidroconversión de Tolueno.

La presencia de aromáticos en las mezclas modelo, modificó el esquema tradicional de conversión de parafinas al incorporar la ruta de alquilación aromática. El tolueno presentó una baja reactividad cuando se hizo reaccionar de forma

individual sobre los catalizadores estudiados. Además, la reacción de dismutación de tolueno fue poco favorecida a las condiciones de operación del estudio y como consecuencia, la producción de benceno y xilenos por esta ruta fue en general baja. En contraste, cuando los aromáticos se transformaron en una mezcla binaria o ternaria conjuntamente con el n-heptano, su reactividad se incrementó notablemente, debido principalmente a reacciones de alquilación aromática. La incorporación de un grupo alquilo  $C_3^-$  al anillo aromático del tolueno fue la ruta de alquilación favorecida con ambos aromáticos. Otros alquil-aromáticos importantes fueron los isómeros xilenos y etiltoluenos los cuales se produjeron principalmente a conversiones altas. Su distribución normalizada mostró una mayor proporción de los isómeros para- con respecto a sus valores de equilibrio, lo cual es una clara indicación de la influencia de los efectos de *selectividad de forma hacia productos*, favoreciendo la producción de los hidrocarburos con una mayor difusividad efectiva (45). La ausencia de aromáticos poli-alquilados también puede ser el resultado de las restricciones estéricas que imponen los poros de las zeolita HZSM5 y HBETA.

#### **4.4. Esquema de reacción-difusión para la hidroconversión de la mezcla modelo de gasolina.**

Haciendo uso de la información anterior, se propuso un esquema de reacción por grupos donde se incorporaron las principales características de reacción resaltadas previamente.

De acuerdo con el mecanismo bifuncional clásico de conversión de hidrocarburos, las etapas de iniciación y terminación se llevan a cabo sobre los sitios metálicos del catalizador, mientras que las reacciones de isomerización, desintegración y alquilación aromática se desarrollan sobre los sitios ácidos, una vez que los intermediarios olefínicos y los reactivos aromáticos se han transportado y han alcanzado los sitios ácidos de la zeolita.

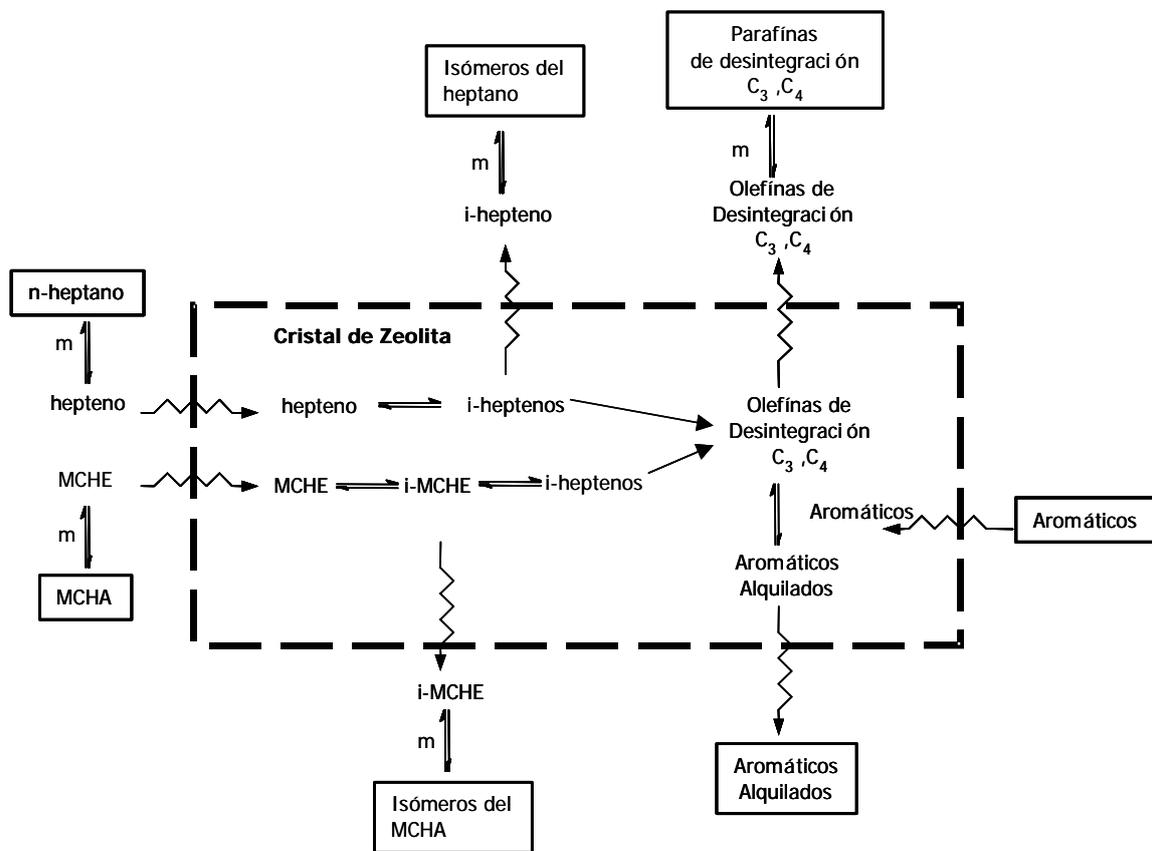


Figura 4.5 Esquema de reacción-difusión para el proceso de hidroconversión selectiva

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados del presente estudio se puede concluir que mediante el uso de catalizadores bifuncionales Mo/alúmina+zeolita, con zeolitas (HZSM5 o HBETA) bien cristalizadas (DRX), cuya función ácida está constituida principalmente por acidez de Brønsted (FT-IR de piridina, RMN de  $^{27}\text{Al}$ ), es posible promover la isomerización y desintegración del n-heptano y del metilciclohexano y la alquilación del tolueno, para elevar el número de octano de la mezcla modelo de gasolina. Esto permite obtener compuestos de alto valor agregado como isoparafinas y aromáticos alquilados, que aumentan el número de octano y por lo tanto la calidad de la gasolina.

Con base en el estudio del comportamiento catalítico de las zeolitas HZSM5 y HBETA en la hidroconversión selectiva de la mezcla de n-heptano-metilciclohexano-tolueno a una conversión similar de n-heptano (<15 %) se concluye que, debido a sus propiedades de selectividad de forma, la zeolita HZSM5 impone restricciones estéricas y difusionales que limitan la producción de isómeros bi-ramificados del n-heptano y de aromáticos alquilados dentro de sus cavidades, afectando la ganancia de octano. Por lo tanto para obtener un alto rendimiento de compuestos de alto valor agregado, es deseable el empleo de catalizadores a base de zeolita con un diámetro de poro grande como la HBETA, lo cual disminuye las restricciones estéricas y/o difusionales de los hidrocarburos, en comparación con el catalizador a base de zeolita HZSM5.

Las rutas de reacción principales en la hidroconversión de la mezcla modelo de parafinas (n-heptano), cicloparafinas (metilciclohexano) y aromáticos (tolueno) sobre catalizadores ácidos Mo/alúmina+zeolita son: a) la isomerización de parafinas y cicloparafinas, b) la desintegración de parafinas y cicloparafinas, c) la dimerización-desintegración de parafinas y d) la alquilación aromática. Siendo las rutas a, c y d, las que aportan hidrocarburos de alto número de octano sobre estos catalizadores.

La presencia de aromáticos en las mezclas modelo de gasolina incorpora la ruta de alquilación aromática al esquema tradicional de hidroconversión ácida del n-heptano. El MCHA sigue un esquema consecutivo de i) isomerización, ii) apertura del anillo y iii) desintegración. La menor reactividad de esta cicloparafina se debe tanto a su menor reactividad intrínseca como a los posibles efectos de transporte en las cavidades de la zeolita HZSM5.

## RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

Es recomendable realizar un estudio detallado con una carga real de gasolina FCC hidrotratada, lo cual permitiría corroborar los resultados obtenidos en este estudio. Cabe notar que debido al gran número de hidrocarburos presente en un corte real de gasolina (más de 200) el análisis de las reacciones resultará mucho más complejo.

También sería interesante variar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de las zeolitas, lo cual permitiría modificar la acidez de los catalizadores. Al tener un catalizador con mayor número de sitios ácidos y sabiendo que es ahí donde se llevan a cabo las reacciones de isomerización alquilación, desintegración etc. de los reactivos, se espera que la actividad y selectividad de los catalizadores se modifique de forma importante.

Un estudio de la carga de metal en los catalizadores también es recomendable, ya que al existir un mayor número de sitios metálicos se espera que se incremente el porcentaje de olefinas presentes al deshidrogenarse las parafinas. Esto también se espera que modifique la actividad y selectividad de los catalizadores ya que existirá una mayor concentración de intermediarios de reacción.

## NOMENCLATURA

<i>a</i>	Sitios ácidos
A	Aromáticos
A <sub>q</sub>	Productos aromáticos alquilados
BO	Barril-octano, es el producto del número de octano por la fracción de rendimiento líquido
c-P	Cicloparafinas
CF	Controlador de flujo
CP	Controlador de presión
CPP	Ciclopropano protonado
CT	Controlador de temperatura
C <sub>4</sub> -	Hidrocarburos ligeros, C <sub>3</sub> y C <sub>4</sub> principalmente
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	Hidrocarburos de los grupos C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> y C <sub>7</sub>
C <sub>8</sub> +	Hidrocarburos de los grupos C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub> , C <sub>10</sub> , C <sub>10</sub> +
d <sub>p</sub>	Diámetro de poro del catalizador (Å)
DRX	Difracción de rayos X
FCC	"Fluid catalytic cracking"
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier
HC	Hidrocarburo
HCS	Hidroconversión selectiva
H <sub>2</sub>	Hidrógeno molecular
H <sub>2</sub> *	Hidrógeno adsorbido
H <sub>2</sub> /HC	Relación molar hidrógeno/hidrocarburo
HMA	Heptamolibdato de amonio
iC <sub>7</sub>	Isoparafinas de 7 átomos de carbono
iO <sub>7</sub>	Isoolefinas de 7 átomos de carbono
iP	Isoparafinas
iPC <sub>7</sub>	Isoparafinas C <sub>7</sub>
I, I <sub>0</sub>	Intensidad de la radiación infrarroja, o intensidad de las líneas de difracción en DRX

IC	Ion carbenio
LHSV	Espacio velocidad, "liquid hourly space velocity", ( $h^{-1}$ )
m	Sitios metálicos
M	Grupo metilo
MCHA	Metilciclohexano
MCHE	Metilciclohexeno
$nC_i$	Moles de átomos de carbono del componente i o grupo i
$nC_{tot}$	Moles de átomos de carbono totales al final de la reacción
$nC_{tot}^0$	Moles de átomos de carbono totales iniciales
n-C <sub>7</sub>	n-heptano
n-P	n-parafinas
O	Olefinas
O <sub>7</sub>	Olefina normal de 7 átomos de carbono
O*	Olefina adsorbida
O <sub>i</sub> <sup>+</sup>	Ion alquil-carbenio
O <sub>j</sub> <sup>+</sup> + O <sub>l</sub> <sup>=</sup>	Ion carbenio y olefina pequeña, $j, l < i$
P	Parafinas
P.E.	Punto de ebullición, (°C)
P <sub>ligeras</sub>	Parafinas ligeras
PM <sub>c</sub>	Peso molecular del carbono
PM <sub>H</sub>	Peso molecular del hidrógeno
RON	Número de octano "Research octane number"
T	Temperatura (°C)
Tol	Tolueno
T <sub>amb</sub>	Temperatura ambiente
V <sub>microporo</sub>	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)
V <sub>poro</sub>	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
X <sub>nC7</sub>	Conversión de n-heptano, (%)
X <sub>Tol</sub>	Conversión de Tolueno, (%)

## Otros símbolos utilizados

$\gamma_c$	Índice de captación, %
$\gamma_{i-dd}$	Índice de (isomerización + dimerización-desintegración), %
$\Delta RON$	Ganancia de RON
$\Delta BO$	Ganancia de barril-octano
$\Delta RL$	Pérdida de rendimiento líquido, %
$\nu$	Frecuencia de vibración en los espectros IR
$^{27}Al\text{-RMN}$	Resonancia magnética nuclear de $^{27}Al$
2-MC <sub>6</sub>	2-Metilhexano
3-MC <sub>6</sub>	3-Metilhexano

## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Giannetto, G. E.; Perot, G. R.; Guisnet, M. R. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1986, 25, 481.
- 2) Blomsma, E.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. *J. Catal.* 1995, 155, 141.
- 3) Haag, W. O.; Dessau, R. M. *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin, Dechema, 1984, 2, 305.*
- 4) Skotak M.; Omot D.; Karpiski Z. *Appl. Catal. A: General*, 2002, 229, 103-115.
- 5) Krannila, H.; Haag, W. O.; Gates, B. C. *J. Catal.* 1992, 135, 115.
- 6) Lombardo, E. A.; Hall, W. K. *J. Catal.* 1988, 112, 565.
- 7) Gary J. H.; Handwerk G. E. *Petroleum Refining: Technology and Economics.* Marcel. Dekker. 1994.
- 8) Scherzer J.; Gruia A. J. *Hydrocracking Science and Technology.* Marcel Dekker. 1996.
- 9) Gosselink J. *Sulfide Catálisis in Refiners. Cat Tech.* 1998, 2, 67.
- 10) Avidan Amos. *Studies in Surface Science and Catálisis.* 1993, 76, 1-39.
- 11) Sadeghbeigi Reza. *Fluid Catalytic Cracking Handbook.* Houston, texas Gulf. 2000.
- 12) Cumming K. A.; Wojciechowski B. W. *Catal. Rev-Sci. Eng.* 1996, 38, 101.
- 13) Martens J. A.; Jacobs P. A. en *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis.* Van Nostrand Reinhold. 1990.
- 14) Weitkamp J. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1982, 21, 550-558.
- 15) Pines H. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions.* Academic Press. 1981.
- 16) Smart L.; Moore E. *Química del Estado Sólido.* Addison- Wesley Iberoamericana. 1997.
- 17) Derouane E. G.; Vedrine J. C. *Journal of Molecular Physics.* 1980, 8, 479-483.
- 18) Bucko T.; Benco L.; Demuth Th.; Hafner J. *Journal Of Chemical Physics.* 2002, 117, 56.
- 19) Romero M. D.; de Lucas A.; Calles J. A.; Rodríguez A. *Appl. Catal. A: General.* 1996, 146, 425-441.

- 20) Lugstein A.; Jentys A.; Vinek H. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997, 93, 1837.
- 21) Topsøe H.; Clausen B. S.; Massoth F. E. Hydrotreating Catalysis. Springer Verlag. 1996.
- 22) Jun-Zhong; Zhang-Long M. A.; Howe R. F. Catal. Today. 1998, 44, 298.
- 23) Wang D.; Lunsford J. H.; Rosynek M. P. J. Catal. 1997, 169, 347.
- 24) Xiao J.; Wei J. Chemical. Engineering Science. 1992, 47, 1123-1141.
- 25) Chen N.Y.; Garwood W.E.; Dwyer F.G. Shape Selective Catalysis in Industrial Applications. Marcel. Dekker. 1996.
- 26) Wu E. L.; Landonlt G. R. Pore Size and Shape Selective Effects in Zeolite Catalysis. Conf. Tokyo. 1986.
- 27) Vazquez, M. I.; Escardino, A.; Corma, A. Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, 1495-1500.
- 28) Weitkamp, J.; Jacobs, P. A.; Ernst, S. Structure and reactivity of modified zeolites. Elsevier. 1984.
- 29) Patrigeon, A.; Benazzi, E.; Travers, Ch.; Bernhard, J. Y. Catal. Today. 2001, 65, 149-155.
- 30) Lugstein, A.; Jentys, A.; Vinek, H. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997, 93, 1837.
- 31) Gática, D. E. G. Cálculo del equilibrio físico y químico simultáneo para la reacción de isomerización de parafinas C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> mediante la minimización de la energía libre de Gibbs. Tesis de licenciatura, F.Q. UNAM, 1998.
- 32) Hanson, K. L.; Engel, A. J. AIChE J. 1967, 13, 260-266.
- 33) Olah, A.; Molnar, A. Hydrocarbon Chemistry, J. Wiley and Sons. Inc., 1995.
- 34) Raybaud, P.; Patrigeon, A.; Toulhoat, H. J. Catal. 2001, 197, 98-112.
- 35) Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Dwyer, F. G. Shape Selective Catalysis in Industrial Applications. Marcel Dekker, 1996.
- 36) Wei, J. J. Catal. 1982, 76, 433-439.
- 37) Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L. J. Phys. Chem. 1981, 85, 2238.
- 38) Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. Atlas of zeolite structure types. Elsevier, 1996.
- 39) Maesen, Th. L. M.; Schenk, M.; Vlugt, T. J.; Smit, B. J. Catal. 2001, 203, 281-

291.

- 40) Maesen, Th. L. M.; Schenk, M.; Vlugt, T. J. H.; de Jonge, J. P.; Smit, B. J. Catal. 1999, 188, 403-412.
- 41) Corma, A.; Planelles, J.; Tomás, F. J. Catal. 1985, 94, 445-454.
- 42) Souverinjs, W.; Martens, J. A.; Uytterhoeven, L.; Froment G. F.; Jacobs P. A. Stud. Surf. Sci.Catal. 1997, 105, 1285.
- 43) Weitkamp, J.; Ernst, S. Catalysis today, 1994, 19, 107-150.
- 44) Alvarez, F.; Montes, A.; Perot, G.; Guisnet, M. Zeolites: Facts, figures, future. Elsevier. 1989.
- 45) Weitkamp, J.; Ernst, S.; Karge, H. G. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 1984, 10, 457-462.
- 46) Gates B. Catalytic Chemistry, Wiley 1991.

## APENDICE I

### Algunos mecanismos de reacción importantes

Tabla 1. Calores de formación de los iones alquil-carbenio reportados por Franklin (1)

Ion carbenio	Tipo de ion	$\Delta H_f$ (kcal/mol)
Metilo	primario	258
Etilo	primario	225
n-propilo	primario	218
n-butilo	primario	211
isopropilo	secundario	194
Sec-butilo	secundario	190
Tert-butilo	terciario	174

Tipo A: El número de ramificaciones permanece constante (vía desplazamientos de hidruro y de grupos alquilo).



Tipo B: El número de ramificaciones se incrementa o decrece (vía ciclopropano protonado)

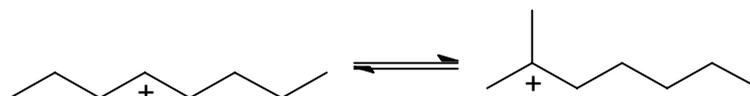


Figura 1. Clasificación de los arreglos de los iones alquil-carbenio (2).

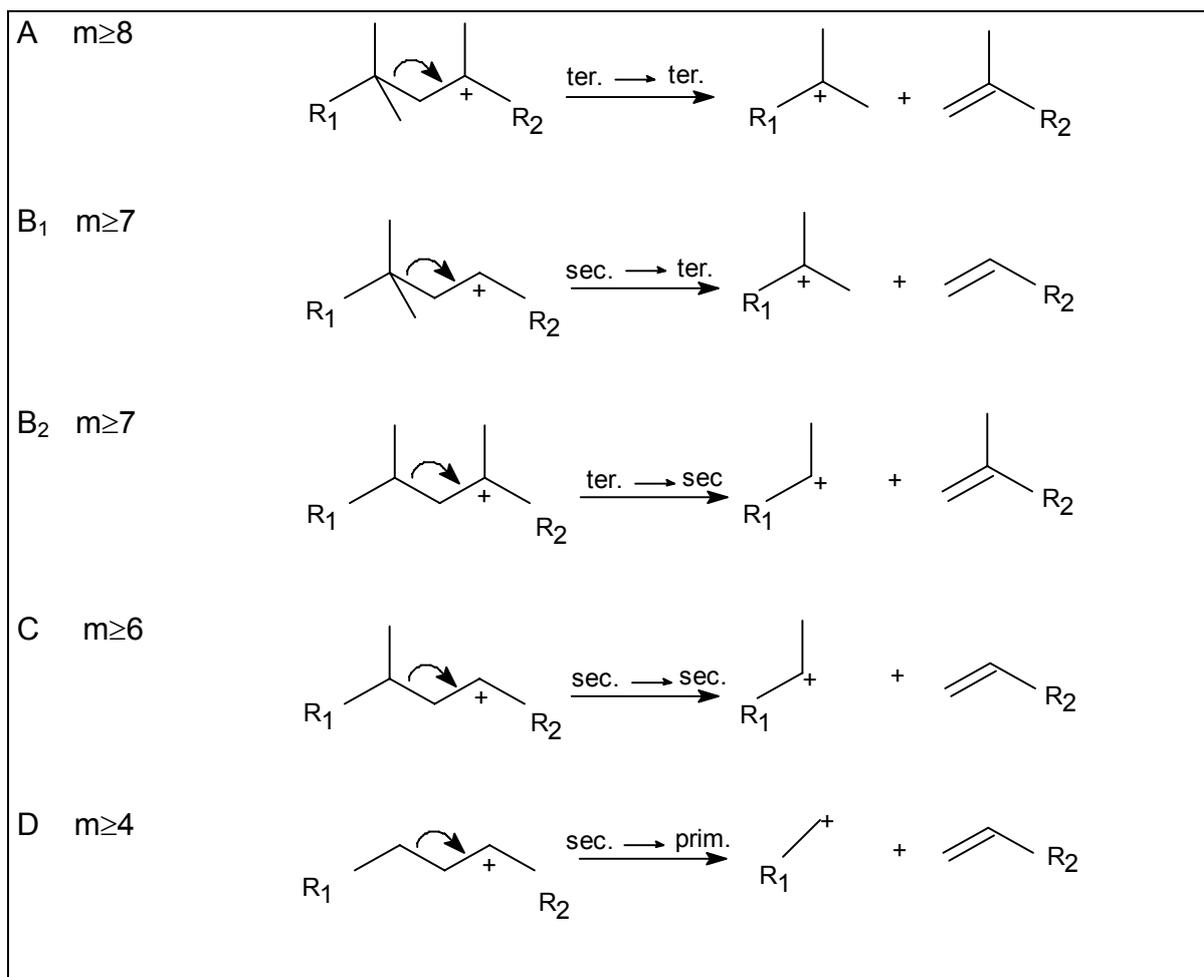


Figura 2. Clasificación de los tipos de escisión de los iones alquil-carbenio (3).

La escisión  $\beta$  tipo A inicia con un ión carbenio terciario y termina con otro terciario (se requieren tres ramificaciones arregladas en las posiciones  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  y un mínimo de 8 átomos de carbono). La escisión  $\beta$  tipo B inicia con un ión carbenio secundario y termina con uno terciario o viceversa (se requieren dos ramificaciones en las posiciones  $\alpha$ ,  $\alpha$  y  $\alpha$ ,  $\gamma$ , respectivamente y un mínimo de 7 átomos de carbono). La escisión  $\beta$  tipo C inicia con un ión carbenio secundario y produce otro ión secundario (se requiere al menos una ramificación y un mínimo de 6 átomos de carbono). La escisión  $\beta$  tipo D inicia con un ión carbenio secundario y produce un ión primario.

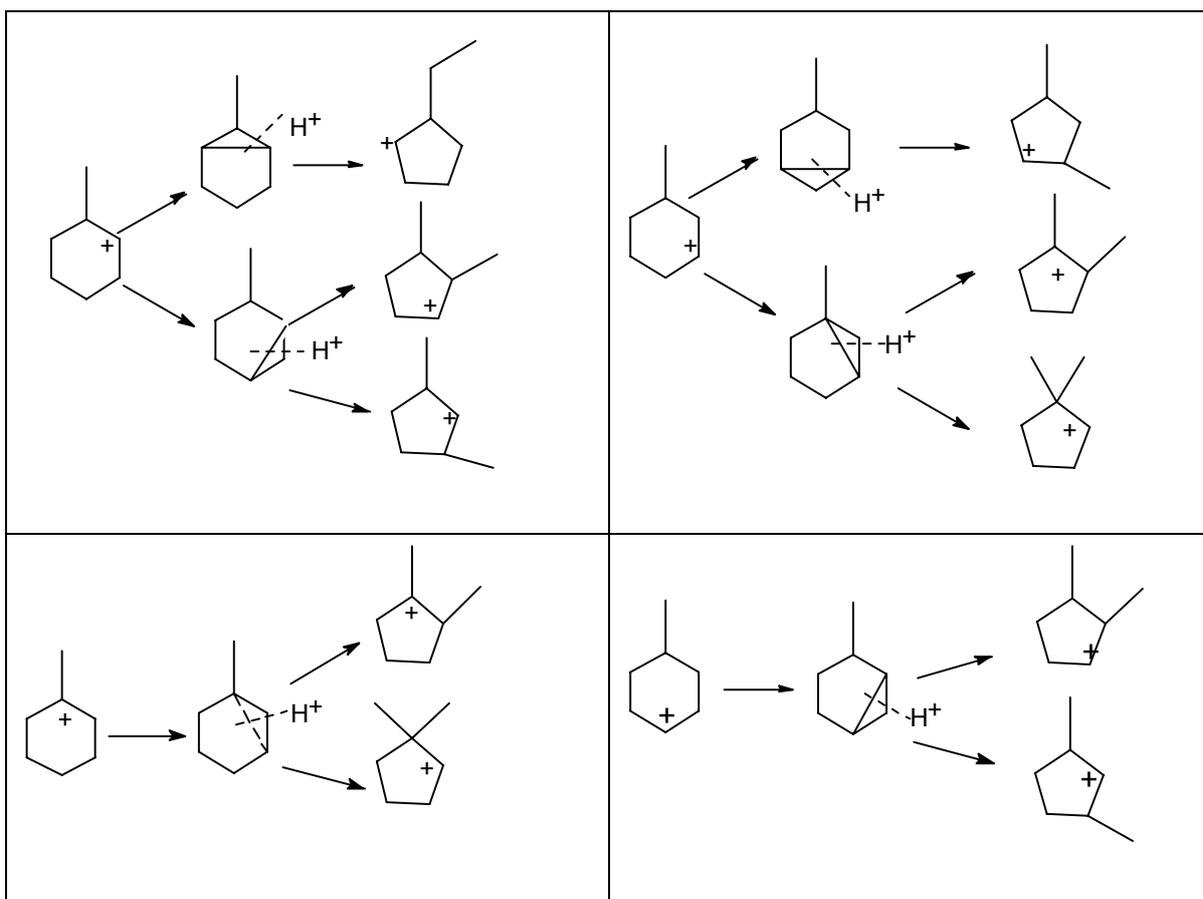


Figura 3. Arreglos tipo B de los iones carbenio cíclicos obtenidos del metilciclohexano (4).

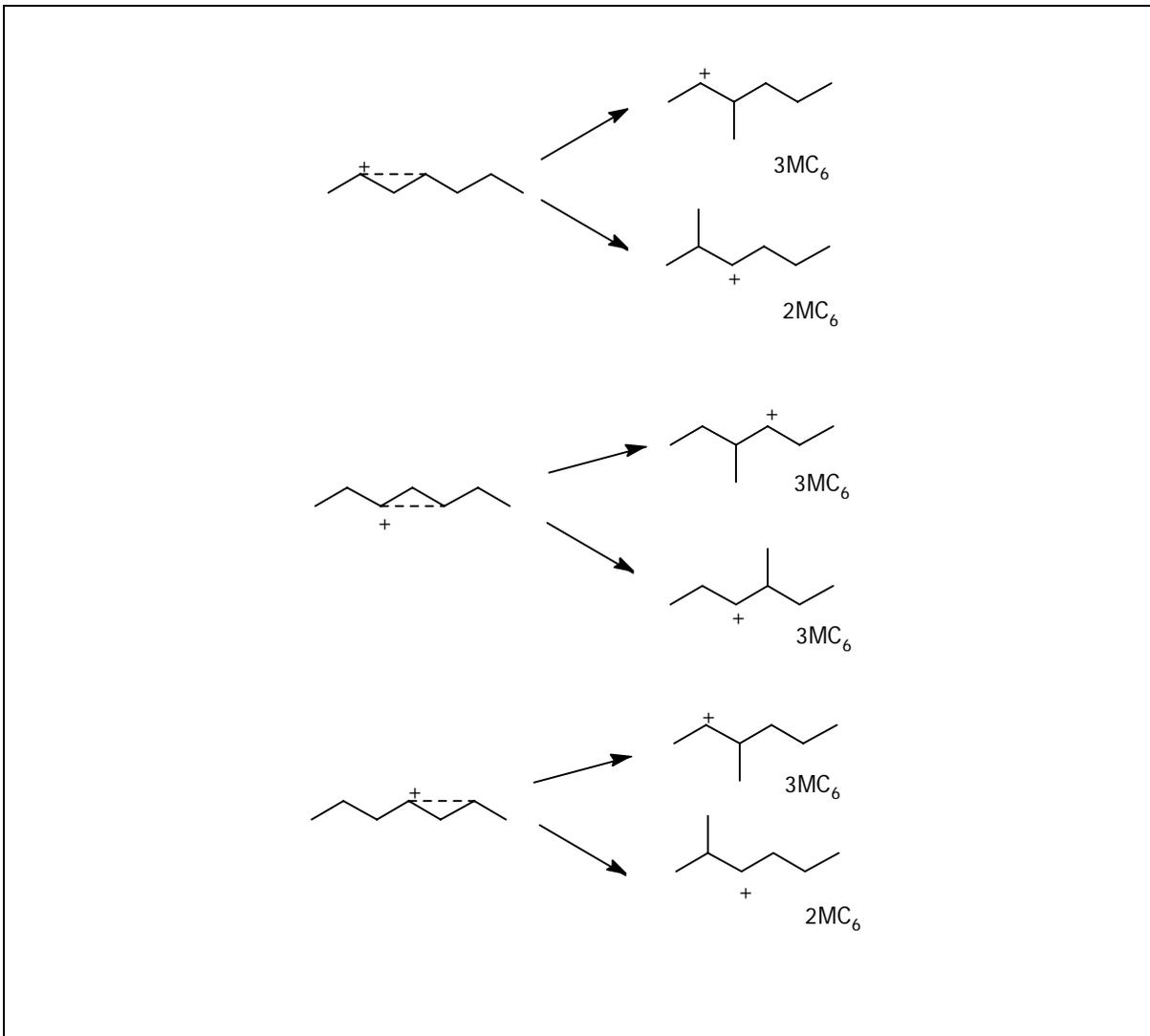


Figura 4. Formación de 2-Metilhexano y 3-Metilhexano a partir de intermediarios de tipo ciclopropano protonado C<sub>7+</sub> (5).

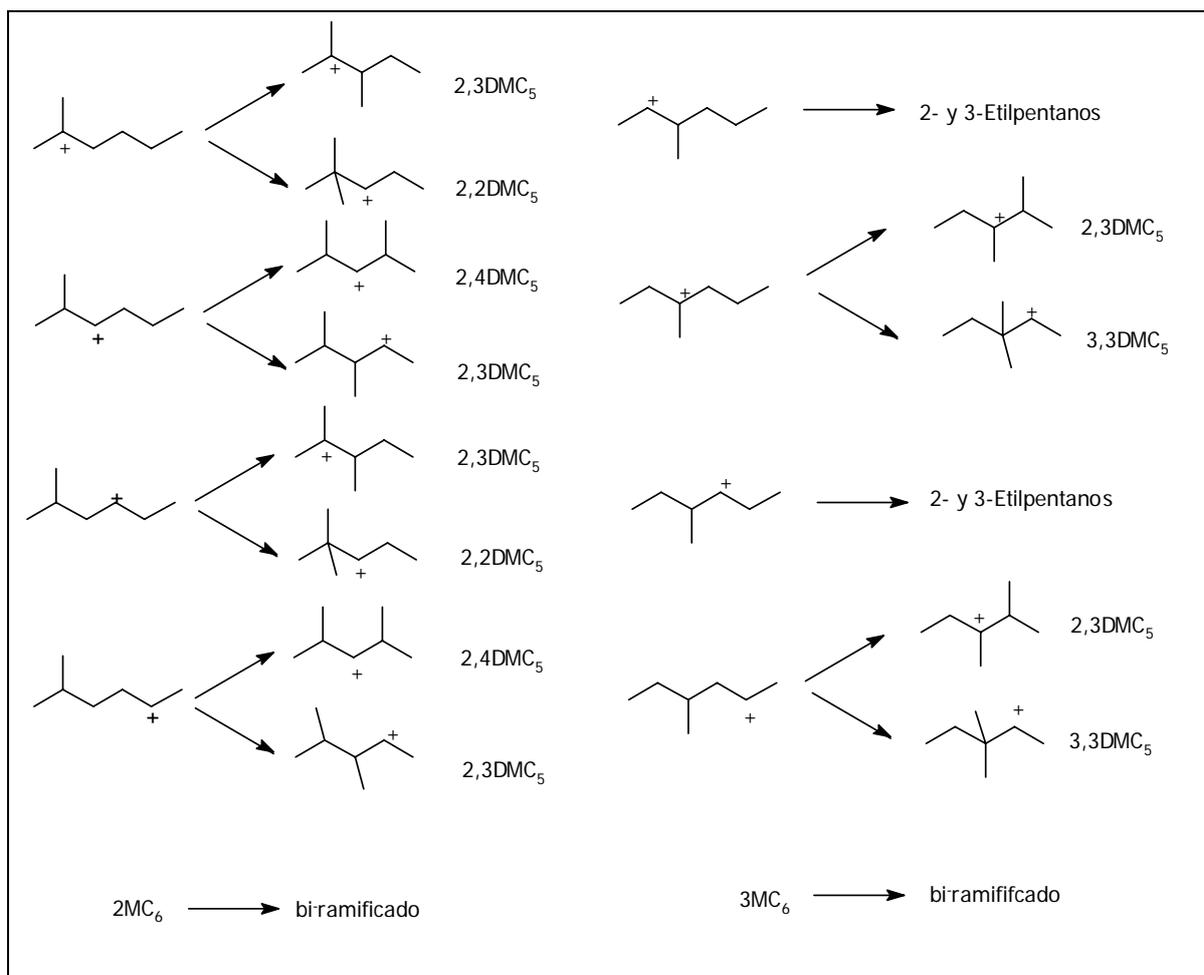


Figura 5. Formación de isómeros bi-ramificados  $C_7^+$  a partir del 2-Metilhexano y 3-Metilhexano vía intermediarios de tipo ciclopropano protonado (5).

### Referencias para el Apéndice I

- 1) Franklin, J. L. Thermodynamic Aspects. Carbonium Ions (Olah G. et al. Eds.) Interscience, New York, 1968.
- 2) Weitkamp, J.; Ernst, S. *Catalysis today*, 1994, 19, 107-150.
- 3) Weitkamp, J.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *Appl. Catal.* 1983, 8, 123.
- 4) Alvarez, F.; Montes, A.; Perot, G.; Guisnet, M.. En, *Zeolites: Facts, Figures, Future.* (P.A. Jacobs; R.A. van Santen Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 5) Vazquez, M. I.; Escardino, A.; Corma, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 1495.