

**Tesis Doctoral en Ingeniería Química**

*“Extensión del uso de  
catalizadores superácidos para la  
transformación de hidrocarburos  
pesados”*

**Tesista:** Ing. Mariana Busto

**Director:** Dr. Carlos Román Vera

**Co-Director:** Dr. Javier Mario Grau

A mis padres

A mis hermanas, San y Flor

A mis sobrinos, Sofi y Juani

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a:

- ❖ A mis directores, Dr. Carlos Vera y Dr. Javier Grau por su ayuda y guía que hicieron posible la realización de este trabajo.
  
- ❖ A los integrantes del INCAPE, compañeras de laboratorio, personal de apoyo y personal de taller mecánico, por su colaboración.
  
- ❖ Al soporte financiero del CONICET.

# Índice

## Capítulo 1

### Introducción

1.1	¿Por qué surge el interés de utilizar alimentaciones mas pesadas? .....	2
1.2	¿De dónde provienen las parafinas pesadas? .....	4
1.3	¿Cuales son las vías posibles de transformación de las parafinas pesadas? ¿Cual estudiaremos en esta tesis? .....	10
1.4	¿Cómo obtener productos que cumplan con las especificaciones del mercado?... ..	11
1.5	¿Qué catalizadores son utilizados en los procesos de hidrocraqueo e hidroisomerización? .....	16
	Referencias.....	22

## Capítulo 2

### Aspectos termodinámicos y cinéticos

2.1	Termodinámica.....	24
2.1.1	Determinación de la Entalpía de Reacción.....	24
2.1.2	Cálculo de la energía libre de formación y la constante de equilibrio a una temperatura arbitraria.....	26
2.1.3	Estimación de constantes de equilibrio termodinámico. Método de Joback.....	29
2.1.4	Isomerización.....	31
2.1.5	Deshidrogenación.....	37
2.1.6	Hidrocraqueo.....	38

2.1.7 RON de naftas y relación con termodinámica de isomerización-craqueo.....	40
2.1.8 Dearomatizado.....	45
2.2 Cinética.....	47
2.2.1 Hidroisomerización e hidro craqueo de alcanos usando sólidos ácidos.....	47
2.3 Estructura de catalizadores ácidos.....	51
2.4 Rol del Hidrógeno y el Platino en los catalizadores $\text{PtSO}_4^{-2}\text{ZrO}_2$ y $\text{PtWO}_3\text{ZrO}_2$	62
Referencias.....	67

### Capítulo 3

#### Preparación de Catalizadores y Técnicas de Caracterización Utilizadas

3.1 Preparación de Catalizadores.....	71
3.1.1 Objetivo.....	71
3.2 Experimental.....	73
3.2.1 Reactivos.....	73
3.2.2 Síntesis de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ .....	73
3.2.3 Síntesis de Catalizadores $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ .....	74
3.2.4 Síntesis de Catalizadores $\text{SO}_4^{-2}/\text{ZrO}_2$ .....	75
3.2.5 Síntesis de Catalizadores $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ soportado en Silica.....	76
3.3 Técnicas de Caracterización de Catalizadores.....	77
3.3.1 Composición Química.....	78
3.3.1.1 Contenido de Azufre y Tungsteno.....	78
3.3.1.2 Contenido de platino.....	78
3.3.2 Estructura del soporte.....	78
3.3.2.1 Difracción de rayos X.....	78
3.3.2.2 Propiedades Texturales.....	78

3.3.2.3	Espectroscopía Raman.....	79
3.3.2.4	Espectroscopia Infrarroja (NO-FTIR).....	79
3.3.2.5	Resonancia spin electrónico.....	79
3.3.3	Propiedades de las Funciones Catalíticas.....	79
3.3.3.1	Reducibilidad Metálica - Reducción a temperatura programada (TPR)...	79
3.3.3.2	Acidez del soporte - Desorción a temperatura programada (TPD) y FTIR de Piridina adsorbida.....	80
3.3.4	Reacciones Test.....	81
3.3.4.1	Isomerización n-butano.....	81
3.3.4.2	Isomerización y craqueo de n-octano.....	81
3.3.4.3	Reacción de 1-buteno.....	82
3.3.4.4	Deshidrogenación de Ciclohexano.....	82
3.3.5	Estabilidad - Oxidación a temperatura programada (TPO).....	82
	Referencias.....	83

## *Capítulo 4*

4.1	Variables de Síntesis de los Catalizadores Másicos.....	84
4.2	Resultados Caracterización .....	84
4.2.1	Propiedades Texturales.....	84
4.2.2	Difracción Rayos X.....	88
4.2.3	Desorción a Temperatura programada.....	93
4.2.4	Selección porcentaje platino.....	95
4.2.5	Deshidrogenación de Ciclohexano.....	96
4.2.6	Isomerización y Craqueo de n-octano.....	100
4.2.7	Isomerización y craqueo n-hexadecano.....	106
4.3	Conclusiones.....	111

Referencias.....	113
------------------	-----

## *Capítulo 5*

Optimización de las condiciones de preparación del catalizador. Tratamiento hidrotérmico

5.1 Introducción.....	116
5.2 Catalizadores con hidrotratamiento térmico.....	121
5.3 Resultados y discusión.....	121
5.3.1 Composición química y propiedades texturales.....	121
5.3.2 Estructura del cristal.....	124
5.3.3 Área Superficial.....	127
5.3.4 Acidez.....	131
5.3.5 Actividad Catalítica.....	133
5.3.6 Evaluación de defectos superficiales por ESR y FTIR de NO adsorbido....	140
5.4 Conclusiones.....	146
Referencias.....	148

## *Capítulo 6*

Optimización de las condiciones de operación. Catalizadores soportados

6.1 Introducción.....	152
6.2 Resultados.....	153
6.2.1 Muestras de ZSi.....	153
6.2.2 Muestras de WZSi.....	158
6.3. Reacción con 1-buteno.....	159
6.4. Cuantificación Acidez.....	160
6.5. Reacción con n-octano.....	162
6.6. Reacción n-hexadecano.....	170

6.7. Conclusión.....	174
Referencias.....	176

## Capítulo 7

### Optimización de condiciones de reacción y acondicionamiento de catalizador

7.1 Objetivos.....	176
7.2 Reactor Slurry.....	179
7.2.1 Experiencias previas. ....	182
7.2.1.1 Reproducibilidad de las condiciones de operación.....	182
7.2.1.2 Selección de la temperatura de calcinación de los catalizadores.....	182
7.2.1.3 Condiciones de operación. ....	187
7.2.1.4 Temperatura de reacción.....	189
7.2.1.5 Presión Total .....	191
7.3 Optimización de condiciones de reacción. Reactor Trickle Bed. ....	197
7.3.1 Consideraciones generales.....	199
7.3.1.1 Regímenes de Flujo. ....	199
7.3.1.2 Eficiencia de Mojado. ....	200
7.3.1.3 Transferencia de masa. ....	201
7.3.1.4 Dispersión axial. ....	203
7.3.1.5 Velocidad espacial óptima. ....	204
7.3.1.6 Relación molar H <sub>2</sub> a nC <sub>16</sub> . ....	208
7.4 Mezclas de Catalizadores de PtWZ y PtSZ. ....	210
7.4.1 Objetivos.....	210
7.4.2 Efecto de la composición de la mezcla en los rendimientos.....	211
7.5 Conclusiones.....	218
Referencias.....	221



## Capítulo 8

Hidroisomerización simultánea de parafinas largas y aromáticos sobre Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

8.1	Introducción.....	224
8.2	Experimental.....	228
8.3	Discusión de Resultados.....	228
8.4	Conclusiones.....	238
	Referencias.....	239

## Capítulo 9

Discusión y Conclusiones Finales. ....241

*Anexo A*.....244

*Anexo B*.....246

*Anexo C*.....247

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.1</b>	Destilación fraccionada de petróleo: Fracciones y rango de ebullición.....	5
<b>Tabla 1.2</b>	Especificaciones más relevantes de naftas premium por región (Año 2008)....	13
<b>Tabla 1.3</b>	Performance de algunos catalizadores en hidrocraqueo.....	18
<b>Tabla 1.4</b>	Evolución de las Tecnologías de isomerización de cortes C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> . ....	20
<b>Tabla 2.1</b>	Valores de los parámetros del método de Joback para el cálculo de propiedades termodinámicas de hidrocarburos simples.....	31
<b>Tabla 2.2</b>	Entalpía de formación y capacidad calorífica de los isómeros de octano.....	32
<b>Tabla 2.3</b>	Constantes de equilibrio de isomerización entre familias de isooctanos.....	36
<b>Tabla 2.4</b>	Constantes de equilibrio de deshidrogenación de parafinas.....	38
<b>Tabla 2.5</b>	RON de algunos compuestos de la gasolina.....	42

<b>Tabla 2.6</b> Resultados de hidroisomerización de n-C <sub>6</sub> , n-C <sub>8</sub> y n-C <sub>10</sub> a 300 °C y 1 atm sobre un catalizador de tungsteno zirconia (15% W, 1% Pt). WHSV=4, H <sub>2</sub> /[HC] <sub>molar</sub> =6.....	<b>49</b>
<b>Tabla 3.1</b> Reactivos químicos utilizados en la preparación de catalizadores.....	<b>73</b>
<b>Tabla 4.1</b> Propiedades físicas de los catalizadores másicos de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ZrO <sub>2</sub> y WO <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> preparados en el laboratorio y comerciales.....	<b>85</b>
<b>Tabla 4.2</b> Propiedades físicas de los catalizadores de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ZrO <sub>2</sub> y WO <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> preparados en el laboratorio y comerciales.....	<b>89</b>
<b>Tabla 4.3</b> Acidez de los catalizadores de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ZrO <sub>2</sub> y WO <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> calcinados a 700 °C preparados en laboraotio y de las muestras comerciales.....	<b>94</b>
<b>Tabla 4.4</b> Fracción de sitios Brönsted (B/(B+L)=Brönsted/(Brönsted+Lewis)) de la población de sitios acidos totales, (B/L=Brönsted/Lewis) de la población de sitios ácidos Lewis y de los segmentos de distinta fuerza ácida.....	<b>95</b>
<b>Tabla 4.5</b> Deshidrogencaión de ciclohexano y dispersión metálica de catalizadores preparados en laboratorio y de las muestras comerciales.....	<b>98</b>
<b>Tabla 4.6</b> Selectividad a isómeros de carbono 8 y datos de acidez.....	<b>104</b>
<b>Tabla 4.7</b> Conversión (X), Selectividad (S) y ganancia de RON (ΔRON) de los productos. Muestras tomada a los 60 min de reacción.....	<b>107</b>
<b>Tabla 4.8</b> Selectividad (S) a productos de craqueo totales (pc) y productos de craqueo ramificados (ipc). Reacciones de n-octano y n-hexadecano.....	<b>109</b>
<b>Tabla 5.1</b> Composición química y propiedades texturales.....	<b>122</b>
<b>Tabla 5.2</b> Reacción con n-butano. Conversión (X) y selectividad (S) de los catalizadores de sulfato zirconia en el 1° y 5° pulso.....	<b>138</b>
<b>Tabla 5.3</b> Reacción con n-octano. Conversión (X) y selectividad para los distintos productos (S <sub>i</sub> ) a dos tiempos de reacción (TOS). Catalizadores calcinados a 600 °C.....	<b>139</b>
<b>Tabla 5.4</b> Reacción con n-hexadecano. Conversión (X) y selectividad (S) a 60 min de reacción. Catalizadores calcinados a 600 °C. m <sub>cat</sub> = 500 mg; P <sub>r</sub> =20 atm; T=225°C; WHSV=18.4; H <sub>2</sub> /nC <sub>16</sub> ] <sub>molar</sub> =10. Pt=0,5%. Reactor de goteo detallado en el Capítulo 7.....	<b>139</b>
<b>Tabla 6.1</b> Propiedades de la silica gel y de las muestras de ZSi soportadas. Fases observadas por DRX: A: amorfa; M: monocónica; T: tetragonal.....	<b>155</b>

<b>Tabla 6.2</b> Reacción de n-octano a 1 atm. Datos tomados a 210 min de reacción.....	164
<b>Tabla 6.3</b> Resultados de la reacción de n-hexadecano. TOS=60 min.....	172
<b>Tabla 7.1</b> Reproducibilidad de Experimentos (Anexo A).....	244
<b>Tabla 7.2</b> Condiciones de Reacción: $T_R : 225\text{ }^\circ\text{C}$ ; $t_R : 1\text{ h}$ ; $P_R : 10\text{ atm}$ ; $m_{\text{cat}} : 0,5\text{ gr}$ ; $m_{\text{nC16}} :$ 20 gr.....	183
<b>Tabla 7.3</b> Resultados de FTIR de piridina adsorbida sobre catalizadores calcinados a distintas temperaturas con y sin tratamiento de reducción.....	184
<b>Tabla 7.4</b> Ensayos cinéticos con distintos tamaños de partículas.....	203
<b>Tabla 7.5</b> Valores de $\Delta\text{RON}$ y selectividades a gases de las mezclas.....	216
<b>Tabla 8.1</b> Valores del $\Delta G_r$ y $K_{\text{eq}}$ para las reacciones involucradas del benceno.....	229
<b>Tabla 8.2</b> Valores de $\Delta\text{RON}$ y selectividades a gases a diferentes presiones de hidrógeno. Catalizador PtWZ.....	237

## *Índice de Figuras*

<b>Figura 1.1</b> Producción mundial de Petróleo en los años 1973 y 2007. Mt: millones de toneladas [1].....	2
<b>Figura 1.2</b> Distribución del consumo mundial de petróleo en los años 1973 y 2007 [1]...3	3
<b>Figura 1.3</b> Diagrama del proceso de obtención de lubricantes. ....	6
<b>Figura 1.4</b> Curvas de destilación simulada de un aceite base desparafinado (a) y de un corte de parafinas de refinería (b) obtenidas por cromatografía de gases.....	7
<b>Figura 1.5</b> Índice de octano [RON] vs N° Átomos de Carbono.....	14
<b>Figura 1.6</b> Índice de octano [RON] por número de átomos de carbono de isómeros mono-, di- y tri- ramificados.....	15
<b>Figura 1.7</b> Proceso Isocracking de Chevron.....	16
<b>Figura 2.1</b> Distribución de equilibrio de los isómeros de octano a 250 °C. ....	34
<b>Figura 2.2</b> RON de isooctanos en equilibrio termodinámico.....	37
<b>Figura 2.3</b> Relaciones entre concentraciones de equilibrio de algunos compuestos de 6 átomos de carbono. MCP=metilciclopentano, CH=ciclohexano, Bz=benceno, C <sub>6</sub> =hexano. ....	46
<b>Figura 2.4</b> Esquema bifuncional de hidroisomerización y craqueo de n-alcanos.....	48
<b>Figura 2.5</b> Esquema bifuncional no clásico de hidroisomerización de n-hexano.....	50

<b>Figura 2.6</b> Modelo de aducto protón-metal .....	<b>65</b>
<b>Figura 2.7</b> Especie agóstica .....	<b>66</b>
<b>Figura 4.1.</b> Distribución de radio de poro para los catalizadores másico calcinados a 700 °C. (a) Catalizadores de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ; ( $\Delta$ ) Comercial ( $\bullet$ ) Impregnado; (b) Catalizadores de $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , ( $\Delta$ ) Comercial ( $\bullet$ ) Impregnado, ( $\circ$ ) Co-precipitado.....	<b>87</b>
<b>Figura 4.2</b> Espectros de DRX de catalizadores vs Temperatura de calcinación. (a) CATWZI; (b) CATWZII; (c) CATWZIII.....	<b>93</b>
<b>Figura 4.3</b> Selectividad a Benceno vs temperatura de pre-tratamiento en $\text{H}_2$ . ( $\blacksquare$ ) CATWZI ( $\blacktriangle$ ) CATWZII ( $\nabla$ ) CATWZIII ( $\blacktriangledown$ ) CATSZI (O) CATSZII....	<b>99</b>
<b>Figura 4.4</b> Conversión de n-octano vs tiempo de reacción ( $\blacksquare$ ) CATWZI ( $\blacktriangle$ ) CATWZII ( $\nabla$ ) CATWZIII ( $\blacktriangledown$ ) CATSZI (O) CATSZII.....	<b>101</b>
<b>Figura 4.5</b> Selectividad a isobutano (a) e isómeros totales de octano (b); ( $\blacksquare$ ) CATWZI ( $\blacktriangle$ ) CATWZII ( $\nabla$ ) CATWZIII ( $\blacktriangledown$ ) CATSZI (O) CATSZII.....	<b>102</b>
<b>Figura 4.6</b> Correlación de diferentes propiedades físicas y la actividad para la reacción de n-octano. ( $\bullet$ ) Área superficial [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ] y ( $\Delta$ ) Porcentaje de fase Tetragonal de Ziconia.....	<b>103</b>
<b>Figura 4.7</b> Reacción de n-octano. Selectividad a isoocanos para distintos catalizadores de tungsteno y sulfato zirconia, en función de la relación de: ( $\bullet$ ) (acidez Brönsted moderada)/ (acidez Lewis total); ( $\circ$ ) (acidez Brönsted moderada)/(acidez total).....	<b>105</b>
<b>Figura 4.8</b> Selectividad a isobutano en función de la relación (acidez Brönsted fuerte/acidez Total).....	<b>106</b>
<b>Figura 4.9</b> Relación entre la acidez total y el rendimiento a productos de craqueo ramificados. Reacción de n-hexadecano.....	<b>110</b>
<b>Figura 5.1</b> Distribución tamaño de poros de $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ y Si comparada con los valores de difusividad molecular ( $D_M$ ) y Knudsen ( $D_K$ ).....	<b>118</b>
<b>Figura 5.2</b> TPR y TPO de los catalizadores de SZ. (a) TPR de SZr, (b) TPR de $\text{SZr}^{\text{AG}}$ , (c) TPO de $\text{SZr}^{\text{AG}}$ y (d) TPO de SZr.....	<b>123</b>
<b>Figura 5.3</b> Espectros de DRX de catalizadores de SZr calcinados a distintas temperaturas.....	<b>124</b>
<b>Figura 5.4</b> Espectros de DRX de las muestras sulfatas de zirconia madurada y no madurada; (a) SZr calcinada a 600°C; (b) SZr calcinada a 800°C; (c) $\text{Zr}^{\text{AG}}$	

calcinada a 600°C; (d) Zr <sup>AG</sup> calcinada a 800°C; (e) SZr <sup>AG</sup> calcinada a 600°C.....	125
<b>Figura 5.5</b> Espectro Raman de Zr <sup>AG</sup> .....	127
<b>Figura 5.6</b> Distribución radio de poro. (Δ) Z <sup>AG</sup> ; (▲) Z; (a) Secada a 110 °C; (b) Calcinada a 800 °C; (c) Sulfatada y calcinada a 600 °C.....	128
<b>Figura 5.7</b> Medida de acidez por FTIR de piridina adsorbida. (□) Sitios Bronsted; (■) Sitios Lewis.....	132
<b>Figura 5.8</b> Acidez medida por desorción de piridina a temperatura programada.....	133
<b>Figura 5.9</b> Conversión inicial en los catalizadores de SZ. (■) SZ no madurado [45] (●) SZ madurada. (▲) SZ no madurada (tesis).....	135
<b>Figura 5.10</b> Conversión en función del tiempo de reacción (n° pulso de n-butano) para catalizadores con distintos contenidos de azufre. (■) SZ con 1 N SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> . (▲) SZ <sup>AG</sup> con 9 N SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> . (●) SZ <sup>AG</sup> con 1 N SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> .....	137
<b>Figura 5.11</b> Espectro ESR de muestras de zirconia (Z) y sulfato zirconia (SZ), madurada (AG) y no madurada, secadas a 110°C.....	142
<b>Figura 5.12</b> Espectro ESR de zirconia (Z), madurada (AG) y no madurada, calcinadas a 600°C.....	143
<b>Figura 5.14</b> Espectro FTIR de NO adsorbido en muestras de sulfato zirconia (SZ), madurada (AG) y no madurada, calcinadas a 600°C.....	144
<b>Figura 6.1</b> Espectros DRX de zirconia soportada en sílice siguiendo metodologías de impregnación diferente. Muestras calcinadas a 600 ° C y 800 ° C. El espectro de la muestra Z <sup>SOI</sup> Si calcinada a 800 °C ha sido multiplicado por un factor de escala de 3.....	154
<b>Figura 6.2</b> Distribución BJH de tamaño de poros de sílice y zirconias soportadas preparadas por impregnación a humedad incipiente, sin calcinar y con diferentes contenidos de zirconia.....	156
<b>Figura 6.3</b> Conversión inicial de 1-buteno en función de la temperatura de calcinación del soporte para precursores sin platino: (■) W <sup>7.5</sup> Z <sup>1.0</sup> Si; (▼) W <sup>7.5</sup> Z <sup>2.0</sup> Si.....	160
<b>Figura 6.4</b> Desorción de piridina a temperatura programada. Catalizadores calcinados a 800 °C. Influencia del contenido de zirconia (monocapas)....	161
<b>Figura 6.5</b> Conversión de n-octano a presión atmosférica. Catalizadores: PtW <sup>7.5</sup> Z; PtW <sup>7.5</sup> Z <sup>b</sup> Si, PtW <sup>5.0</sup> Z y PtW <sup>5.0</sup> Z <sup>b</sup> Si (b=0.5, 1.0 y 1.5 monocapas).....	163

<b>Figura 6.6</b> TPO de depósitos de carbón formado después de la reacción de n-octano (1 atm; 210 min. de reacción). Catalizador másico y soportado. (-) PtW <sup>7.5</sup> Z; (- -) PtW <sup>7.5</sup> Z <sup>0.5</sup> ; (...) PtW <sup>7.5</sup> Z <sup>1</sup> ; (-.-) PtW <sup>7.5</sup> Z <sup>1.5</sup> .....	<b>165</b>
<b>Figura 6.7</b> Reacción de n-octano a 14 atm. Parámetros de mérito (conversión, ganancia de octano, selectividad a isooctano). Valores a 3 h de reacción en función del contenido de W. a = porcentaje de W relativo a la masa de WZ. (■) Conversión; (●) Selectividad iC <sub>8</sub> ; (▲) ΔRON.....	<b>166</b>
<b>Figura 6.8</b> TPD de piridina. Influencia del contenido de W. Catalizadores de PtW <sup>a</sup> Z <sup>1.0</sup> Si (a= 7.5, 10 y 15 %W respecto a la masa total de WZ).....	<b>168</b>
<b>Figura 6.9</b> Distribución de tamaño de poros (dV/dR) de algunas muestras de catalizador de PtWZ soportada sobre sílice. Influencia del contenido de tungsteno (%W relativo a la masa total de WZ soportada).....	<b>170</b>
<b>Figura 6.10</b> Distribución de producto de reacción por número de carbono, (■) catalizador soportado y (■) másico de los resultados del ensayo de normal hexadecano a 60 min de reacción. (a) productos totales: isómeros + normales; (b) isómeros multi-ramificados.....	<b>173</b>
<b>Figura 7.1</b> Esquema Reactor Slurry.....	<b>180</b>
<b>Figura 7.2</b> Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre catalizadores de SZ. (a) Calcinado a 600°C previamente reducido en H <sub>2</sub> . (b) Calcinado a 600 °C. (c) Calcinado a 800°C previamente reducido en H <sub>2</sub> . (d) Calcinado a 800°C.....	<b>184</b>
<b>Figura 7.3.</b> Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre catalizadores de WZ. (a) Calcinado a 600°C. (b) Calcinado a 600 °C previamente reducido en H <sub>2</sub> . (c) Calcinado a 800°C. (d) Calcinado a 800°C previamente reducido en H <sub>2</sub> .....	<b>186</b>
<b>Figura 7.4.</b> Cromatograma de productos de reacción. PtSZ, 225 °C, 10 atm.....	<b>188</b>
<b>Figura 7.5.</b> Cromatograma de productos de reacción. PtWZ, 225 °C, 10 atm.....	<b>188</b>
<b>Figura 7.6.</b> Comportamiento catalítico de PtWZ en función de la temperatura de reacción. TOS=180 min. (Δ) isómeros de hexadecano; (■) Naftas; (○) Queroseno; (▼) gases.....	<b>190</b>
<b>Figura 7.7.</b> Actividad y distribución de productos de la reacción de n-hexadecano sobre PtSZ en función de la temperatura de reacción. TOS=180 min. TOS=180	

min. (Δ) isómeros de hexadecano; (■) Naftas; (○) Queroseno; (▼) Gases.....	190
<b>Figura 7.8.</b> Reacción de n-C <sub>16</sub> . Catalizador PtWZ. Influencia de la presión. TOS=180 min. (Δ) i-C <sub>16</sub> ; (■) Naftas; (○) Queroseno; (▼) Gases.....	193
<b>Figura 7.9.</b> Reacción de n-C <sub>16</sub> . Catalizador PtSZ. Influencia de la presión. TOS=180 min. (Δ) i-C <sub>16</sub> ; (■) Naftas; (○) Queroseno; (▼) Gases.....	193
<b>Figura 7.10</b> Esquema Reactor trickle bed.....	198
<b>Figura 7.11</b> Mapa de regimenes fluido-dinámico.....	200
<b>Figura 7.12</b> Reactividad del sistema n-C <sub>16</sub> - PtWZ en función del WHSV (h <sup>-1</sup> ). TOS=60 min. (Δ) i-C <sub>16</sub> ; (■) Naftas; (○) Queroseno; (▼) Gases.....	205
<b>Figura 7.13</b> Reactividad del sistema n-C <sub>16</sub> - PtSZ en función del WHSV (h <sup>-1</sup> ). TOS=60 min. (Δ) i-C <sub>16</sub> ; (■) Naftas; (○) Queroseno; (▼) Gases.....	206
<b>Figura 7.14</b> Selectividad a productos según número de carbono. TOS=60 min. (■) WHSV: 4 h <sup>-1</sup> ; (■) WHSV: 9 h <sup>-1</sup> ; (■) WHSV: 18.4 h <sup>-1</sup> ; (■) WHSV: 36 h <sup>-1</sup> .....	207
<b>Figura 7.15</b> Selectividad a productos ramificados según número de carbono. TOS=60 min. (■) WHSV: 4 h <sup>-1</sup> ; (■) WHSV: 9 h <sup>-1</sup> ; (■) WHSV: 18.4 h <sup>-1</sup> ; (■) WHSV: 36 h <sup>-1</sup> .....	207
<b>Figura 7.16</b> Conversión versus tiempo de reacción para distintas relaciones molares H <sub>2</sub> /nC <sub>16</sub> . (■)H <sub>2</sub> /nC <sub>16</sub> : 0.5; (○) H <sub>2</sub> /nC <sub>16</sub> : 6; (Δ) H <sub>2</sub> /nC <sub>16</sub> : 10; (▼) H <sub>2</sub> /nC <sub>16</sub> : 15.....	209
<b>Figura 7.17</b> Conversión y selectividad en función del porcentaje de Pt/WZ. (■)Conversión; (Δ) Selectividad a Gases; (■) Selectividad a Naftas (C <sub>5</sub> - C <sub>9</sub> ).....	212
<b>Figura 7.18</b> Comportamiento catalítico de las mezclas. TOS= 60 min. (Δ) isómeros de hexadecano; (■) Naftas; (○) Queroseno; (▼) Gases.....	213
<b>Figura 7.19</b> Distribución de los productos por número de carbono.....	214
<b>Figura 7.20</b> Distribución de los productos ramificados por número de carbono.....	214
<b>Figura 7.21</b> Rendimiento a isómero multi-ramificados en función del porcentaje de PtWZ.....	215
<b>Figura 8.1</b> Desorción a Temperatura Programada de moléculas intervinientes en la reacción. CH=ciclohexano, MCP=metilciclopentano, Bz=benceno.....	230

- Figura 8.2** Conversión de  $nC_{16}$  (X) y Velocidad de isomerización ( $r_{iso}$ ) vs Presión  $H_2$ . (▲) Velocidad de isomerización (u.a); (●) Conversión n-hexadecano.....232
- Figura 8.3** Conversión de  $n-C_{16}$  y benceno sobre PtWZ como función de la presión del sistema. Influencia de la presencia de benceno en la alimentación. Conversión: (■)  $n-C_{16}$ , alimentación dopada con benceno; (●) Benceno; (▲)  $nC_{16}$  con alimentación libre de benceno.....234
- Figura 8.4** Selectividad a productos con benceno en la alimentación. Catalizador PtWZ. (■) Nafta; (○) Queroseno; (Δ) Isómeros  $nC_{16}$ ; (▼) Gases. Línea punteada: alimentación sin benceno; Línea entera: alimentación con benceno.....235
- Figura 8.5** Selectividad a productos con benceno en la alimentación. Catalizador PtWZ. ( ) Relación Molar  $iC5/nC5$ ; (■) Relación Molar  $iC6/nC6$ ; (■) Relación Molar isómeros totales/normales totales.....236



# *Capítulo 1*

## *Introducción*

La presente Tesis Doctoral está relacionado con el desarrollo de alternativas para extender el uso de catalizadores superácidos a la transformación de cortes de hidrocarburos parafínicos pesados, provenientes de diversas fuentes como son los excedentes del desparafinado de lubricantes, los crudos sintéticos de Fischer-Tropsch o las mezclas de polímeros lineales reciclados. Este interés radica en la necesidad de aumentar la producción de combustibles sobre la base de alimentaciones no tradicionales. La transformación de las parafinas se realiza con el objetivo de producir con rendimiento elevado, isoparafinas de buen número de octano y rango de ebullición correspondiente a las gasolinas para motovehículos.

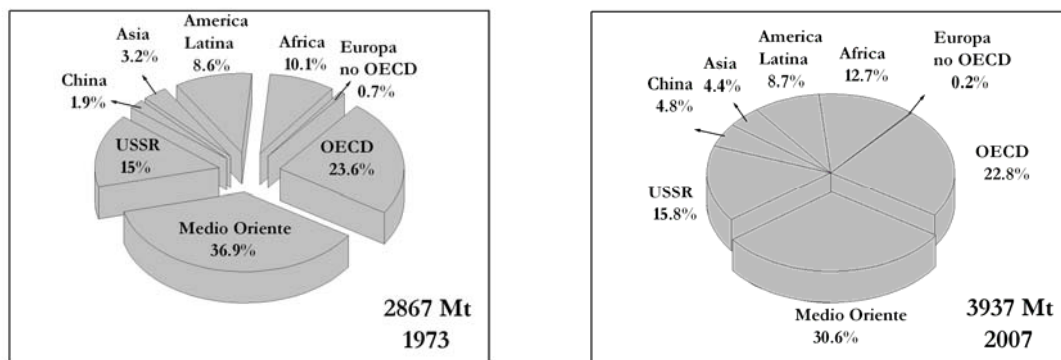
La tesis explora modificaciones a las vías de síntesis tradicionales de los catalizadores del tipo óxido de metal de transición promovido con oxoaniones, utilizados en la isomerización de alcanos de cadena corta  $C_5$ - $C_6$ . Se busca modular su acidez, estabilizar su estructura, incrementar su área específica, mejorar la accesibilidad de su estructura porosa y en general lograr propiedades adecuadas para la transformación de parafinas pesadas con buen rendimiento a gasolina.

En los Capítulos 1 y 2 se revisan aspectos específicos de la tecnología de refinación de parafinas y cortes pesados y aspectos fundamentales de la termodinámica y cinética del sistema reaccionante. En el Capítulo 3 se describen en detalle los equipos y las técnicas de reacción y caracterización. Variaciones en métodos de síntesis comunes se abordan en el Capítulo 4 mientras que en los Capítulos 5 y 6 estudian aspectos avanzados de la modulación de la textura porosa como son el tratamiento hidrotérmico y la replicación de la fase activa sobre un soporte mesoporoso. La variación de condiciones de operación para maximizar el rendimiento a gasolina se aborda en el Capítulo 7. Finalmente en el Capítulo 8 se estudia la influencia de la presencia de aromáticos en el medio reaccionante y su efecto sobre la selectividad.

## 1.1 ¿Por qué surge la necesidad de utilizar alimentaciones más pesadas?

La tasa de aumento de la producción de crudo en el mundo durante el periodo 1973 al 2007 ha sido 0.80 % anual (Figura 1.1) mientras que la tasa de consumo durante el mismo periodo de tiempo ha sido de 0.96 % (Figura 1.2). Analizando las reservas existentes, la actual demanda energética mundial marca un previsible agotamiento de las reservas disponibles. Este análisis ha originado cambios en la política energética de los países industrializados con el fin de conseguir un mejor aprovechamiento del petróleo y de parafínicas pesadas que se pueden conseguir del mismo y de otros materiales alternativos.

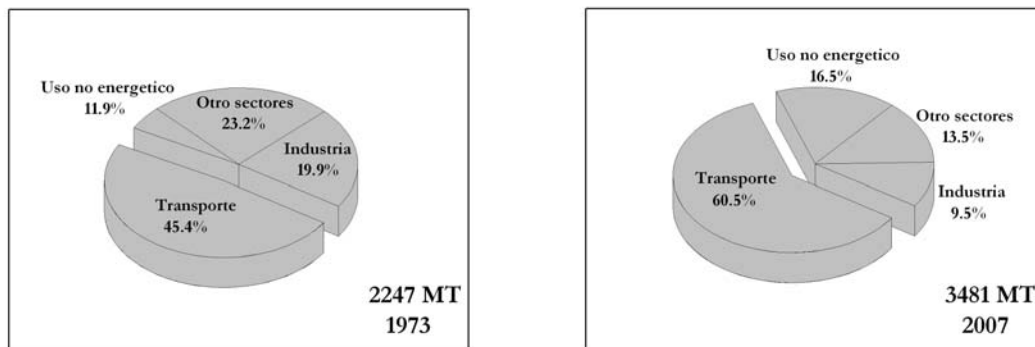
**Figura 1.1** Producción mundial de Petróleo en los años 1973 y 2007. Mt: millones de toneladas [1].



\*OECD: Australia, Austria, Belgium, Canada, the Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Iceland, Ireland, Italy, Japan, Korea, Luxembourg, Mexico, the Netherlands, New Zealand, Norway, Poland, Portugal, the Slovak Republic, Spain, Sweden, Switzerland, Turkey, the United Kingdom and the United States.

\*\*USSR Armenia, Azerbaijan, Belarus, Estonia, Georgia, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Latvia, Lithuania, Republic of Moldova, Russia, Tajikistan, Turkmenistan, Ukraine and Uzbekistan. Albania, Bosnia-Herzegovina, Bulgaria, Croatia, Cyprus, Gibraltar, the Former Yugoslav Republic of Macedonia (FYROM), Malta, Romania, Serbia & Montenegro and Slovenia.

**Figura 1.2** Distribución del consumo mundial de petróleo en los años 1973 y 2007 [1].



Como puede deducirse del gráfico correspondiente al año 2007 el principal factor del aumento de la demanda de crudo es por mucho el aumento en el consumo de combustible de motovehículos. Este desbalance entre la oferta y la demanda presiona a los refinadores en varios aspectos:

- ❖ Obliga a maximizar la producción de gasolinas y diésel para un dado crudo en desmedro de otros cortes como kerosenos y fuel oil.
- ❖ Obliga al reprocesamiento de los residuos más pesados en unidades de pirólisis e hidrocrqueo.
- ❖ Obliga al procesamiento de crudos anteriormente no elegibles por su alto contenido de impurezas o elevado peso molecular promedio.
- ❖ Obliga al procesamiento de alimentaciones no tradicionales como crudos sintéticos y aceites de reciclado de polímeros.

Esta presión de la demanda se produce en un contexto de severas restricciones medioambientales lo que reduce el margen de acción de los refinadores para poder cumplir con requisitos de volumen de producción y calidad de combustibles.

## 1.2 *¿De dónde provienen las parafinas pesadas?*

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, compuestos de hidrógeno y carbono, en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos, de diferente peso molecular cuya composición depende de su origen. Junto a éstos también puede tener cantidades variables de derivados de azufre, oxígeno y nitrógeno, gas disuelto, pequeñas porciones de metales, sales y agua emulsionada. Sus componentes útiles se obtienen por destilación fraccionada en las refinerías. Las parafinas son cadenas acíclicas saturadas mayormente lineales y están presentes originalmente en el petróleo o se generan por dealquilación de alquilaromáticos y alquilnafténicos en algunas operaciones de refinería.

La existencia de cadenas mayormente lineales en los crudos originales es consecuencia de la naturaleza biológica del petróleo [2]. El material orgánico natural está compuesto de familias químicas con grandes cadenas lineales, por ejemplo ácidos grasos lineales provenientes de la hidrólisis de triglicéridos (ácidos palmítico y esteárico,  $C_{16-18}$ ), macromoléculas estructurales de plantas (cutina, poliéster de  $C_{16}-C_{18}$ ), pigmentos carotenoides (ciclos con largas cadenas alquílicas), etc. De la misma manera los compuestos cíclicos naturales son carbohidratos, politerpenos, policiclos funcionales, etc. Las cadenas “isoparafínicas” naturales en su estado original son cadenas de terpenos y politerpenos que se transforman luego en isoparafinas. La transformación de la materia orgánica por presión, temperatura y tiempo produce petróleos crudos, cuya riqueza relativa de parafinas, naftenos, aromáticos, resinas y asfaltenos es una consecuencia de su origen biológico, la antigüedad del reservorio, la naturaleza del suelo, etc.

El fraccionamiento del crudo permite separar los hidrocarburos ligeros de los más pesados, aprovechando los diferentes puntos de ebullición de los componentes de la mezcla, dando lugar a fracciones que directamente o por tratamientos posteriores sirven de base para la preparación de distintos productos comerciales. Las distintas fracciones obtenidas a partir de un crudo

después de someterlo a destilación fraccionada, así como los intervalos de las temperaturas de ebullición de cada una de ellas se muestran en la Tabla 1.1. La Tabla muestra los cortes separados por destilación fraccionada de un petróleo y su denominación en el mercado de hidrocarburos. Después de la separación estos cortes deberán ser adecuados a las necesidades de la industria de los combustibles y de la industria petroquímica. Para ello son procesados en distintas unidades las cuales son capaces de modificar sus propiedades técnicas.

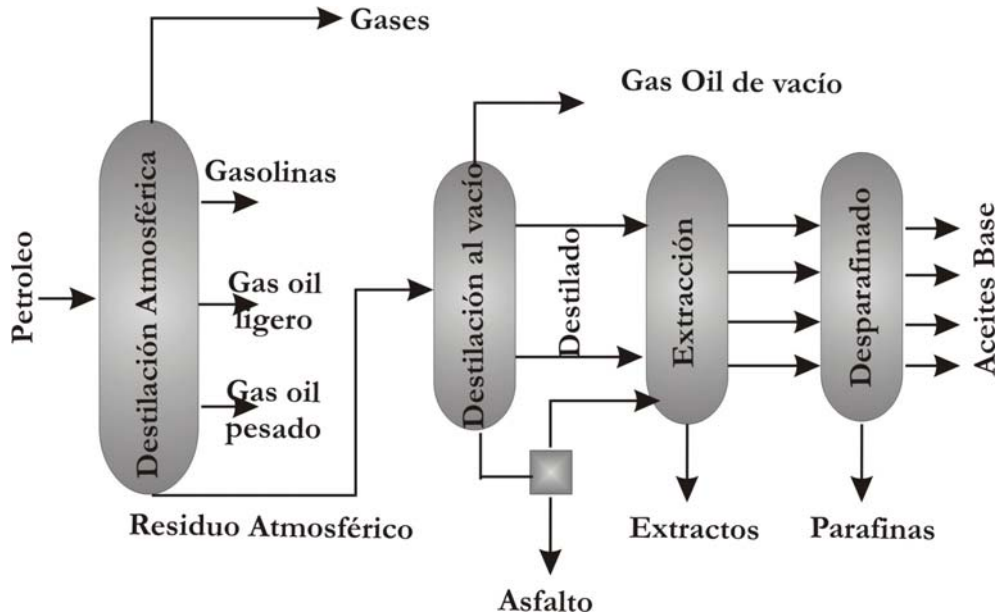
**Tabla 1.1** Destilación fraccionada de petróleo: Fracciones y rangos de ebullición.

<b>Fracciones</b>	<b>Rango de ebullición [°C]</b>
GLP	< 40
Nafta Ligera	40-80
Nafta Pesada	80-170
Queroseno	170-225
Gasoil Ligero	225-305
Gasoil Pesado	305-345
Gasoil de Vacío	345-400
Residuo de Vacío	> 400

Las parafinas pesadas en una refinería moderna pueden provenir de varias fuentes. La fuente más común es el residuo de las fracciones pesadas, que no puede utilizarse ni como combustible, ni como lubricante. Más precisamente, estas parafinas provienen de la destilación al vacío y de las posteriores etapas a las que son sometidas los cortes para obtener los aceites lubricantes. Un destilado a vacío de crudo parafínico cuenta en su composición generalmente con un 18-20% en peso de parafinas, sólidas a temperatura ambiente. Ese porcentaje está compuesto por parafinas normales,

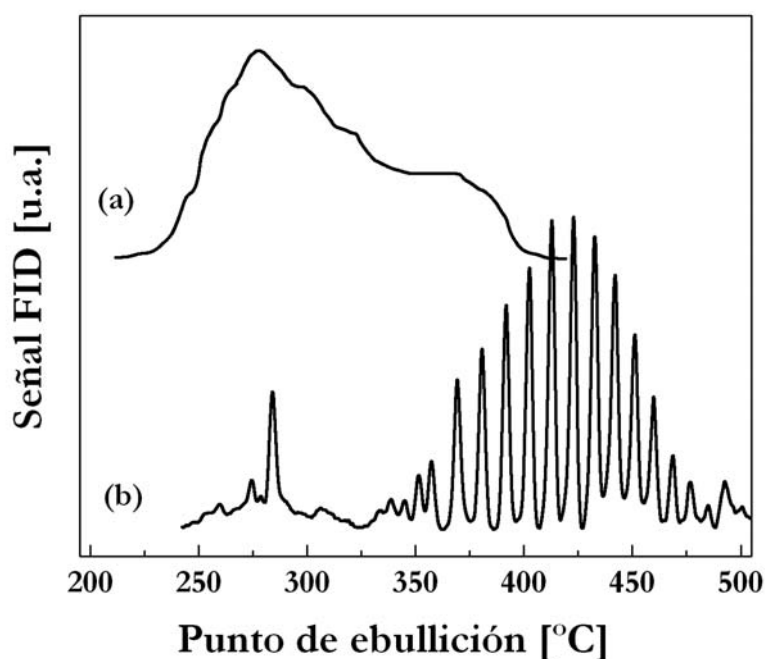
ramificadas y por cicloparafinas. La Figura 1.3 muestra un esquema de obtención de parafinas pesadas de refinería por desparafinado de lubricantes.

**Figura 1.3** Diagrama del proceso de obtención de lubricantes.



El desparafinado es una operación de extracción por solventes (solvent dewaxing) y realiza la separación por solubilidad relativa. Alquilaromáticos, alquilnaftenos y parafinas de cadena media permanecen en el aceite base, mientras que las parafinas más larga precipitan. En la Figura 1.4 se muestra el análisis de un aceite (mezcla de parafinas, alquilaromáticos y alquilnafténicos) y de un corte de parafinas de refinería, analizados ambos por destilación simulada cromatográfica en nuestro laboratorio.

**Figura 1.4** Curvas de destilación simulada de un aceite base desparafinado (a) y de un corte de parafinas de refinería (b) obtenidas por cromatografía de gases.



El punto final de la curva (a) de destilación simulada cromatográfica es aproximadamente 400 °C. Este límite corresponde aproximadamente a  $C_{26}$  (hexacosano). El punto inicial de la curva corresponde aproximadamente a tetradecano ( $C_{14}$ ). Las parafinas eliminadas que constituyen el corte de “parafinas pesadas” contienen algunas parafinas en el rango anterior y parafinas de mayor número de carbono (curva (b)) que en el caso ilustrado llegan a  $C_{36}$ .

Además del petróleo las parafinas pueden obtenerse de otras fuentes. Las fuentes minerales además del petróleo son los depósitos geológicos (la ozoquerita, por ejemplo, es una cera mineral natural) y los carbones minerales (la cera de lignito o Montan wax se obtiene por tratamiento con solventes a lignitos y carbones de baja grafitización). Las ceras de origen animal son cera de ballenas, abejas, etc. Las parafinas naturales son la cera candelilla, carnaúba, etc.



Las parafinas minerales (ozoquerita, cera de lignito), las animales y vegetales estas constituidas por esteroides de ácidos grasos, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos y cantidades minoritarias de hidrocarburos. En la industria se las denomina ceras y dada su composición son fácilmente identificables del resto de las parafinas.

Las fuentes animales, vegetales y minerales citadas son de escasa disponibilidad y rendimiento. En la actualidad las nuevas fuentes de gran volumen de producción son los reactores de síntesis de Fischer-Tropsch de plantas petroquímicas (ceras de F-T) y en menor medida los reactores de polimerización (ceras polietilénicas)

Las ceras de Fischer-Tropsch se obtienen a partir del gas de síntesis producido por reformado de gas natural, biomasa o carbón. La tecnología posee más de 80 años de historia desde sus inicios en Alemania, en donde se obtenía diésel sintético a partir de carbón, para utilizarlo como combustible durante la Segunda Guerra Mundial. Esta tecnología ha evolucionado mucho y las grandes empresas multinacionales de energía han demostrado su aplicabilidad para obtener combustibles sintéticos a partir del gas natural, el carbón y la biomasa [3-6]. La tecnología utiliza gas de síntesis como materia prima intermedia. El CO y el hidrógeno son fácilmente purificados de otros contaminantes presentes en la materia prima original por lo que el producto final es un combustible sintético compuesto exclusivamente de C, H y O, libre de azufre, nitrógeno, fósforo, metales, etc. [5]. Estos combustibles ultrapuros son altamente atractivos debido a su bajo impacto ambiental. Los reactores de Fischer-Tropsch producen parafinas y alcoholes lineales de elevado número de carbono y distribuidos en un amplio rango de número de carbono. El ancho y valor medio de la distribución depende de la tecnología utilizada, tipo de catalizador, condiciones de proceso, etc. [7]. Típicamente, las ceras de Fischer-Tropsch de distribución  $C_{24-36}$  deben ser transformadas de nuevo químicamente para convertirlas en combustibles para motovehículos. Estas

operaciones se realizan en unidades de hidrocrqueo e hidroisomerización-craqueo [8].

El auge de las plantas de síntesis de Fischer-Tropsch se da principalmente por la disminución de los costos de inversión, los altos precios del crudo, disponibilidad de excedentes de gas natural y carbón a bajos precios y gran demanda de productos de bajo contenido de contaminantes. En Argentina no existen plantas de F-T aunque existen varios proyectos para instalar plantas para producir combustibles por esta tecnología: plantas GTL (gas-to-liquids) de Franklin Oil en Santa Cruz y Tierra del Fuego, planta GTL de Dow-Petrobrás en Neuquén y plantas coal-to-liquids alimentadas con carbón del yacimiento Río Turbio.

Las ceras polietilénicas se obtienen por la polimerización del polietileno. Se consiguen largas cadenas saturadas lineales, con pequeñas ramificaciones y alcanzan pesos moleculares de 2000 a 4000. Esto es el doble del peso molecular de la parafina petrolífera más pesada. Por ello poseen elevado punto de fusión y se utilizan como aditivo para reforzar esta propiedad en las parafinas de origen petrolífero.

Por último debe mencionarse que una última fuente de compuestos de alto contenido de cadenas alquílicas son los plásticos. Los plásticos son macromoléculas de elevado peso molecular producidos por polimerización de moléculas más pequeñas. Cuando el monómero es una olefina lineal como el etileno o el propileno, el polímero es una “parafina” lineal de elevadísimo peso molecular. La industria de reciclado de plásticos ve a los objetos descartados compuestos de polietileno y polipropileno como fuentes probables de macromoléculas que pueden convertirse nuevamente en productos químicos útiles. Diversas tecnologías proponen convertir estos plásticos en un “crudo sintético” de refinería a ser refinado. Estas tecnologías involucran normalmente algún paso de craqueo térmico para disminuir el peso molecular promedio. El aceite pesado producido puede ser luego refinado

para producir lubricantes, combustible diesel o gasolinas [9,10]. Otras veces el plástico puede ser directamente reciclado en unidades de refinería mediante su mezcla con gasoil y su envío a unidades de hidrocraqueo, pirólisis o FCC [11,12].

### *1.3 ¿Cuáles son las vías posibles de transformación de las parafinas pesadas? ¿Cuál estudiaremos en esta tesis?*

Las parafinas pesadas tienen poco uso en su forma original. En Argentina no existe un gran mercado para las parafinas provenientes del desparafinado de combustibles y por ello la mayoría es exportada a otras compañías [14].

Dentro de la refinería las parafinas pesadas pueden ser transformadas de distintas maneras:

- ❖ **Isodewaxing a Lubricantes:** Las parafinas de rango de carbono típico de un aceite lubricante pueden ser convertidas en isoparafinas poco ramificadas para mejorar las propiedades de flujo en frío (punto de niebla y escurrimiento). De estas maneras las parafinas pasan a formar parte del aceite base final.
- ❖ **Craqueo a Diesel:** El craqueo térmico o el craqueo catalítico sobre catalizadores de baja acidez, producen ruptura con baja ramificación, lo que permite obtener moléculas esencialmente lineales con buen número de cetano en el rango del Diesel ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ).
- ❖ **Craqueo e isomerización a Gasolinas:** Es la operación más complicada pues requiere ajuste del tamaño molecular (craqueo) e isomerización profunda (ramificado) para proveer moléculas relativamente cortas ( $C_5$ - $C_8$ ) de alto número de octano.

Esta tesis comprende un estudio de esta última opción.

#### *1.4 ¿Cómo obtener productos que cumplan con las especificaciones del mercado?*

Las propiedades de los cortes destilados deben ser adecuadas a las necesidades de los combustibles y estas dependerán del tipo de motor en el que se utilizan. Por ejemplo, las propiedades de una nafta se ajustan mediante su índice de octano, el cual cuantifica el poder antidetonante por compresión del corte. Una nafta con elevado octano es capaz de ser comprimida por un pistón dentro del cilindro del motor sin detonar en forma espontánea por el proceso de compresión sino, inmediatamente después que el pistón ha alcanzado el punto máximo de su carrera y mediante la acción de la chispa eléctrica de una bujía. Un diesel, por el contrario, se especifica por medio del índice de cetano, el cual indica la capacidad del combustible a detonar por compresión, ya que en estos motores el principio de su funcionamiento es diferente y necesitan de esta particularidad para poder operar. En el caso del querosene, la propiedad que lo califica es el punto de humo, en el caso de los aceites, su viscosidad, etc.

Originalmente, las especificaciones de los combustibles tuvieron un ajuste netamente técnico. A partir de la década del 70, debido a la gran expansión de la industria automovilística y a la verificación de los graves problemas de toxicidad de algunos componentes de los combustibles, el mundo toma conciencia del daño medioambiental que se estaba produciendo. Las propiedades técnicas de las naftas eran reguladas con la adición de plomotetraetilo, benceno y altos contenidos de aromáticos y azufre. La combustión de estas mezclas contribuía a dañar gravemente el ecosistema.

Actualmente, las leyes de protección ambiental han incorporado restricciones, limitando en forma progresiva el contenido del azufre (que al quemarse produce dióxido de azufre y al oxidarse en la atmósfera puede generar lluvia ácida), eliminando el benceno (hidrocarburo cancerígeno), las olefinas y los aromáticos (hidrocarburos de alta actividad fotoquímica

reactivos en la atmósfera, promotores de la formación de ozono a nivel de la superficie de la tierra y responsables de la formación de nieblas sucias “smog” en las ciudades). Las normas limitan también la presión de vapor (que debe ser baja para reducir las emisiones por evaporación en automóviles y gasolineras) y auspician la presencia de compuestos oxigenados que naturalmente no se encuentran en el petróleo (estos favorecen la combustión completa en los motores) disminuyendo la generación de humos y elementos particulados a base de coque. Este cambio profundo en la concepción de un combustible más limpio llevó a las refinerías a sustituir algunos compuestos de alta performance pero elevada toxicidad, por otros de propiedades semejantes y de mucho menor impacto ambiental. La toma de conciencia y los intereses económicos de los distintos países generan una complicación extra respecto a la definición de la composición de una nafta ecológica. El hecho que en algunos países las reglas sean menos claras que en otros, hace imposible hablar de normas generales en términos de especificación de combustibles. En la Tabla 1.2 se presentan en modo comparativo las especificaciones requeridas en distintas regiones del mundo.

Como se observa en la Tabla 1.2, los Estados Unidos es el país que más lejos ha llegado en materia de reducción de la contaminación como consecuencia de la combustión de hidrocarburos. En zonas de los Estados Unidos donde la contaminación es mayor, se exigen el uso desde hace más de 10 años de las naftas reformuladas (RFG). Es claro que hay un largo camino que recorrer para alcanzar los parámetros establecidos para las RFG.

**Tabla 1.2** Especificaciones de naftas premium en diferentes países (Año 2008).

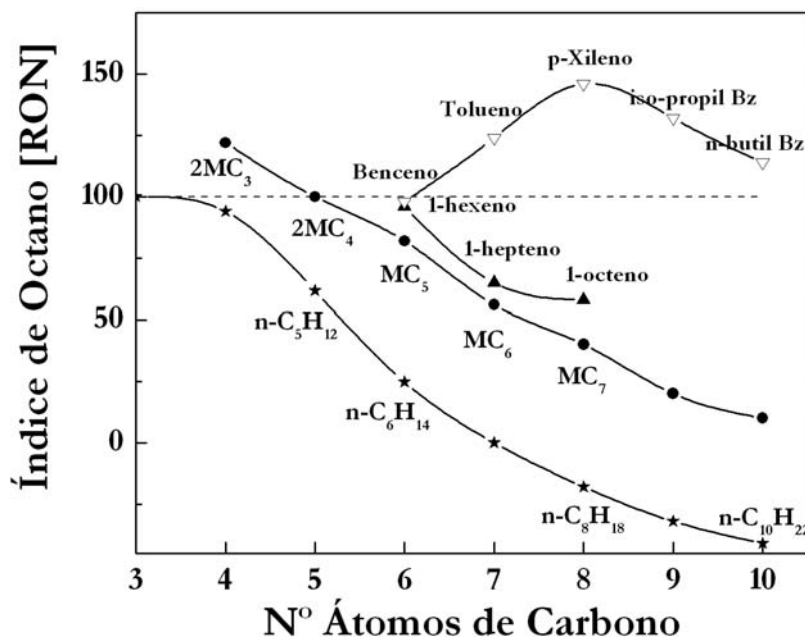
Parámetro	UE	USA	Japón	Argentina*		Sudáfrica	Brasil	RFG (USA)
				(ley)	(Real)			
<b>RON mín.</b>	95		96	93	95-97	95		
<b>MON mín.</b>	85			s.e.	85-87	85		
<b>Ps máx [°C]</b>	215	225	220	s.e.	220	215	220	175
<b>Smáx [ppm]</b>	30	50	10	50	300	1000	80	30
<b>Bz [% Vol.]</b>				1	1-1.5			1
<b>Aro [%Vol]</b>				35	35			25

s.e.: sin especificación; Ps.: punto seco; S max: azufre máximo; Bz: benceno; Aro: aromáticos.

\* Datos de INTA-IIR-BC-INF-02-07.

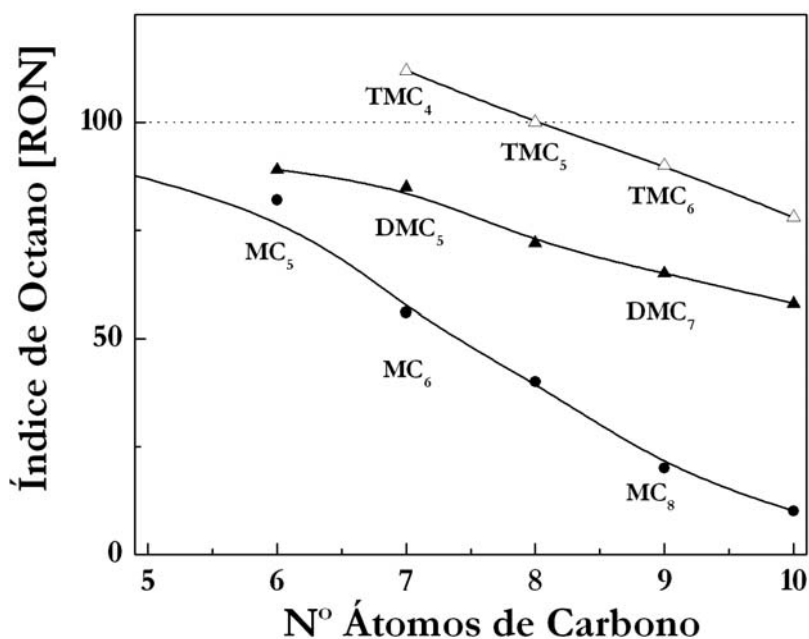
La eliminación de reguladores de octano de elevada toxicidad como son los compuestos de plomo y benceno y la drástica reducción de la concentración de aromáticos ha llevado a buscar otros compuestos capaces de dar un producto que alcance las especificaciones técnicas de la nafta. Estos componentes deben ser menos perjudiciales para el medio ambiente y deben aportar el octanaje que se obtenía por la presencia de aromáticos. La industria se ve obligada a buscar nuevas fuentes de provisión de octanaje por ejemplo las naftas de ramificación (parafinas ramificadas). Los compuestos aromáticos como se observa en la Figura 1.5, aportan un alta valor al índice de octano en las mezclas, para poder suplantar estas pérdidas de octanaje es necesario que los productos tengan un alto grado de ramificación.

Figura 1.5 Índice de octano [RON] vs N° Átomos de Carbono.



En la Figura 1.6 se observa como aumenta el índice con el grado de ramificación de las parafinas. También hay que tener en cuenta que a medida que aumenta el número de carbono los valores de RON disminuyen. Es por ello, que para alimentaciones parafínicas con un alto peso molecular es necesario, isomerizar y craquear las moléculas para obtener compuestos adecuados para el pool de gasolinas. Este proceso puede llevarse a cabo en cierta medida en unidades de FCC pero la unidad de proceso preferida en los esquemas de refinación modernos es el hidrocraqueador. Esto es válido tanto para ceras de desparafinado como para ceras de F-T. El caso de los plásticos reciclados es menos claro. El hidrocraqueador es una unidad que utiliza una relación relativamente alta de H<sub>2</sub>/hidrocarburo y funciona en modo trifásico (líquido-gas-catalizador sólido).

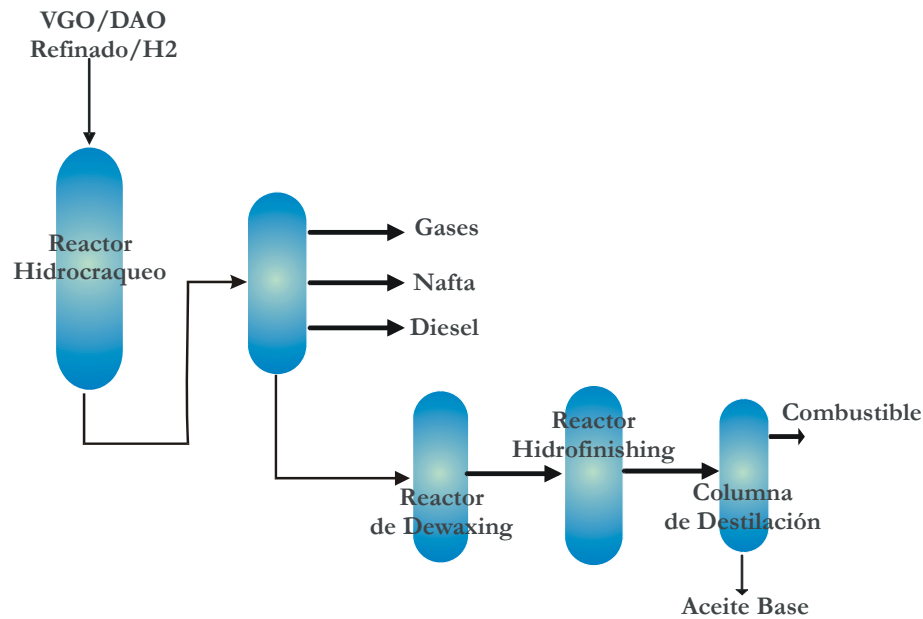
**Figura 1.6** Índice de octano [RON] por número de átomos de carbono de isómeros mono-, di- y tri- ramificados.



El hidrocrackeo en las refinerías de petróleo se usa para la producción de combustibles livianos a partir de destilados pesados y residuos desde 1959. Ese año la Compañía Chevron puso en servicio su proceso Isocracking. Tanto la hidroisomerización como el hidrocrackeo convierten cortes medios y pesados en corrientes de alto valor agregado como gasolina de motor, gasolina de avión, aceites lubricantes y destilados medios. En la Figura 1.7 se describe el proceso Isocracking haciendo un énfasis en la obtención de lubricantes como producto final. Desde este punto de vista la tecnología consta de tres pasos: isocraqueo (o hidrotratamiento) para aumentar el índice de volatilidad y la estabilidad térmica; isodewaxing para reducir el punto de fluencia (la temperatura más baja a la cual fluye el aceite); e isofinishing para mejorar el color y la estabilidad a la oxidación.



Figura 1.7 Proceso Isocracking de Chevron.



El hidrocrackeo es un proceso que combina el craqueo catalítico y la hidrogenación, y por medio del cual los productos de la Unidad de Vacío (vacuum gas oil, VGO) se descomponen en presencia de hidrógeno y un catalizador, para obtener productos de mayor valor agregado. En comparación con el craqueo exclusivamente catalítico, el hidrocrackeo tiene la ventaja de poder procesar cargas con alto contenido en azufre, sin desulfuración previa. Para estos cortes la unidad es operada usualmente para maximizar la producción de gasoil.

### 1.5 ¿Qué catalizadores son utilizados en los procesos de hidrocrackeo e hidroisomerización?

La hidroisomerización y el craqueo selectivo de parafinas largas y medias han sido estudiados en diversos ámbitos, científicos [15-17] y en laboratorios industriales [18-20] para la producción de combustibles. Usualmente es el peso molecular de la alimentación el que dicta las condiciones del proceso, el tipo de reactor y los catalizadores a utilizar. Los cortes entre  $C_8$  a  $C_{16}$  son tratados por hidroisomerización profunda y craqueo suave con el objeto de

producir nafta. Las parafinas largas  $C_{16}$  a  $C_{24}$  y ceras entre  $C_{24}$  a  $C_{60}$  son hidroisomerizadas e hidrocraqueadas para la producción de tanto de productos lineales para el pool de diesel como productos ramificados para la producción de nafta [21-23].

Los estudios sobre la transformación de alcanos lineales de cadena larga enfatizan la gran importancia del hidroisomerizado-hidrocraqueado para la producción de gasolinas de alto valor agregado. Por otro lado sin embargo enfatizan la dificultad para lograr un alto rendimiento líquido del producto isomerizado [24-27]. Esto se debe a que esta es una operación moderna con requerimientos distintos de las dos operaciones clásicas que le preceden, que si bien utilizan catalizadores similares, procesan cargas diferentes y persiguen fines distintos:

- ❖ Isomerización o hidroisomerización: la operación de isomerización clásica procesa nafta virgen en el rango  $C_5-C_6$  o  $C_5-C_7$  y la convierte en nafta de isomerización, rica en isoparafinas. La operación se realiza en reactores bifásicos (gas-sólido) de lecho fijo, a temperaturas tales que disminuyan el craqueo y con relaciones  $H_2$ /hidrocarburo relativamente bajas (1-6 en base molar). No produce un cambio en el largo de la cadena y cualquier reacción de craqueo baja la eficiencia del proceso pues se producen gases. Los catalizadores son normalmente sólidos de acidez muy fuerte.
- ❖ Hidrocraqueo: procesa cargas diversas de peso molecular elevado en un reactor trifásico (líquido-gas-sólido). La relación  $H_2$ /hidrocarburo es alta para garantizar la operación estable del reactor. Usa catalizadores de acidez media a temperaturas que garanticen el craqueo, normalmente con baja isomerización. Dependiendo de la alimentación ocurren reacciones múltiples de hidrogenación, hidrogenólisis, craqueo, apertura de anillo, isomerización, etc.

Como se sugirió en los párrafos anteriores, el hidrocrqueo de parafinas pesadas con catalizadores estándar de hidrocrqueo (zeolitas, sílice-alúmina, alúmina promovida, etc) produce un combustible con muy bajo rendimiento a isoparafinas y con un bajo rendimiento líquido. Esto puede observarse en la Tabla 1.3 donde se resumen ensayos con parafinas largas utilizando catalizadores zeolíticos. Estos catalizadores de hidrocrqueo poseen un alto rendimiento a gases ( $C_1-C_4$ ), es por ello que se buscan otras alternativas de catalizadores que aumenten el rendimiento líquido del producto de reacción.

**Tabla 1.3** Performance de algunos catalizadores en hidrocrqueo

Catalizador	T [°C]	Alim	PH <sub>2</sub> [psi]	WHSV [h <sup>-1</sup> ]	X [%]	S <sub>iso</sub> [%]	S <sub>C1-C4</sub> [%]	Ref
<b>0,5Pt/CaY</b>	275	n-C <sub>9</sub>	32.0	1	76.4	87.8	12.2	[28]
<b>0,3Pt/H-MOR</b>	300	n-C <sub>8</sub>	29.4	2	67.9	24.2	71.6	[29]
<b>0,5Pt/HZSM-5</b>	280	n-C <sub>9</sub>	28	1	98.5	18.9	<sup>(a)</sup>	[30]
<b>H-MOR+Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	300	n-C <sub>8</sub>	29.4	4	79.3	61.6	67.4	[29]
<b>Pt/H-MOR+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	300	n-C <sub>8</sub>	29.4	4	50.4	55.0	52.3	[29]
<b>Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	300	n-C <sub>10</sub>	14.0	1	98.0	55.0	36.0	[31]
<b>Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	300	n-C <sub>10</sub>	14.0	4	89.3	38.7	39.4	[32]

T: temperatura; Alim.: alimentación; PH<sub>2</sub>: presión de hidrógeno; WHSV: velocidad espacial horaria en peso; X: conversión; S<sub>iso</sub>: selectividad a isoparafinas; S<sub>C1-C4</sub>: selectividad a gases; Ref: referencia.

<sup>(a)</sup> sin datos

De aquí el interés de investigadores de desarrollar nuevos catalizadores para hacer frente a los nuevos requerimientos de procesamiento impuesto por cortes parafínicos de elevado peso molecular. En este sentido la tendencia más prometedora, más que modificar catalizadores de hidrocrqueo existentes, es aquella que busca la extensión de catalizadores típicos de hidroisomerización de parafinas cortas C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> a nuevas prestaciones de hidroisomerización-craqueo de parafinas largas.

Para poder entender la elección de la familia de catalizadores a utilizar en esta tesis, resulta necesario revisar la historia de las varias generaciones de catalizadores de isomerización. Los primeros catalizadores de isomerización utilizados, denominados de 1° generación estaban constituidos por los catalizadores de Friedel-Crafts (halogenuros de Al). Estos catalizadores presentaban actividad a temperaturas entre los 80 a 100 °C pero tenían la desventaja de ser muy sensibles a las impurezas y ser corrosivos para las instalaciones a pesar de la utilización de aleaciones especiales.

Los catalizadores de segunda generación son los del tipo de Pt sobre alúmina. Estos permitieron la eliminación de los problemas de corrosión y minimizaron la sensibilidad al envenenamiento y así la vida útil del catalizador. Su desventaja era que requerían de altas temperaturas entre 350 a 500 °C, lo que llevaba a una limitación termodinámica del rendimiento. A estas temperaturas se produce también craqueo profundo y coqueado. Estas reacciones indeseadas disminuyen el rendimiento global de los isómeros y generan excesivas cantidades de gases ( $C_1$ - $C_4$ ).

Esto llevó al desarrollo de los catalizadores de 3° generación, Pt sobre alúmina clorada. Su mayor acidez les permite trabajar a temperaturas equivalentes a los catalizadores de la 1° generación. La puesta en marcha de estos catalizadores requiere un tratamiento previo de las cargas con el fin de estabilizar la acidez del sólido.

Esta generación ha sido reemplazada por catalizadores zeolítico bifuncionales (4° generación) donde el soporte aporta la función ácida y el metal Pt la función deshidrogenante/hidrogenante [33-35]. Estos catalizadores operan a temperaturas que rondan los 250 °C y son menos vulnerables a las impurezas que la generación precedente.

En la Tabla 1.4 se resumen cada una de las generaciones de catalizadores descritos en los párrafos anteriores, junto a las condiciones de operación típicas y sus peculiaridades.

**Tabla 1.4** Evolución de las Tecnologías de isomerización de cortes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>.

Generación	1°	2°	3°	4°	5°	
Catalizador	Friedel-Crafts	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> clorada <sup>(1)</sup>	Pt/zeolita ácidas <sup>(2)</sup>	Pt/SZ <sup>(3)</sup>	Pt/WZ <sup>(4)</sup>
T [°C]	80-100	350-500	110-180	250	170-220	200-250
P [atm]	-----	20-70	20-30	15-30	15-20	10-15
H <sub>2</sub> /HC	-----	-----	< 1	> 4	> 6	>1
Venenos	Agua (irrev.)	S (rev.)	Agua, ox., CO <sub>x</sub> (irrev.)	S (rev.)	Agua, S (rev.)	S (rev.)
Sens. Bz	No	Si	Sí	Sí	No	Baja
S	B	B	MB	B	MB	E
No degrad.	M	MB	B	MB	B	MB
Regen.	-----	-----	No	Sí	Sí	Si
RON prod. <sup>(5)</sup>	-----	-----	84.0	79.5	81.7	80.5

T: temperatura; P: presión; H<sub>2</sub>/HC: relación molar hidrógeno/hidrocarburo; Sens. Bz: sensibilidad a Benceno S: selectividad; degrad.: degradabilidad; Regen.: regenerabilidad; prod.: producto; B: bueno; MB: muy bueno; E: excelente; M: malo.

<sup>(1)</sup> Catalizador del proceso Penex, de UOP. Este es el proceso con mayor capacidad instalada.

<sup>(2)</sup> Por ejemplo, Pt/H-mordenita, Pt/HY.

<sup>(3)</sup> Pt/zirconia promovida con sulfato, catalizador del proceso Par-Isom, de UOP.

<sup>(4)</sup> Pt/zirconia; promovida con tungstato, catalizador EMICT (Exxon Mobil Isom. CaT).

<sup>(5)</sup> Sin reciclo, un solo paso por el reactor, alimentación de nafta con RON=70

La sensibilidad a venenos es particularmente importante para el diseño de las operaciones auxiliares de purificación de la carga, que encarecen el costo de instalación y operación del proceso en conjunto. La sensibilidad a benceno se refiere a la tolerancia a impurezas de este compuesto en la carga del isomerizador. En el caso del proceso Penex por ejemplo, el benceno es completamente eliminado, pues la exotermia de la hidrogenación genera

puntos calientes en un reactor que es operado adiabática e isotérmicamente debido a que el calor de reacción de la isomerización es despreciable. Los puntos calientes destruyen el catalizador, que no es regenerable totalmente.

En la actualidad las tecnologías presentes en refinerías en operación corresponden a las generaciones 3º, 4º y 5º. El único proceso en operación que utiliza zirconia promovida con oxoaniones es el Par-Isom, que utiliza un catalizador de PtSZ (Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>). Hay menos de 10 plantas en el mundo con esta tecnología. El catalizador PtWZ (Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) es un catalizador en etapa experimental y aún no se han licenciado plantas con este catalizador, pero existe una gran cantidad de trabajos en la literatura sobre el uso del mismo en operaciones de isomerización, isodewaxing e hidroisomerización-craqueo. Este catalizador posee una menor actividad que PtSZ pero una mayor selectividad a isómeros ramificados.

Aspectos particulares de los catalizadores PtWZ y PtSZ y sus variaciones para la transformación de parafinas largas serán tratados en capítulos posteriores.

## REFERENCIAS

- [1] Agencia Internacional de Energía.
- [2] B. P. Tissot, D. H. Welte; "Petroleum Formation and Occurrence" 2nd. Ed. (1984) Springer-Verlag.
- [3] T. Takeshita, K. Yamaji; Energy Policy 36 (2008) 2773.
- [4] M. E. Dry; Appl. Catalysis A 276 (2004) 1.
- [5] A. Steynberg, M. Dry; "Fischer-Tropsch Technology", Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal. 152 (2004) 1.
- [6] S. Ahlgren, A. Baky, S. Bernesson, A. Nordberg, O. Norén, P.A. Hansson; Biosystems Engineering 99 (2008) 145.
- [7] A. N. Pour, Y. Zamani, A. Tavasoli, S. M. K. Shahri, S. Taheri; Fuel 87 (2008) 2004.
- [8] G. P. Hamner; European Patent EP 0321305 (1989).
- [9] J. Aguado, D. P. Serrano, G. San Miguel, M. C. Castro, S. Madrid; J. Analytical and Appl. Pyrolysis 79 (2007) 415-423.
- [10] N. Horvat, F. T. T. Ng; Fuel 78 (1999) 459-470.
- [11] A. Marcilla, A. Gomez-Siurana, A. O. Odjo, R. Navarro, D. Berenguer; Polymer Degradation and Stability 93 (2008), 723-730.
- [12] Y. H. Lin, M. H. Yang; Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 25.
- [13] E. Hajekova, M. Bajus; J. of Analytical and Appl. Pyrolysis 74 (2005) 270.
- [14] Suplemento Estadístico, Revista Petróleo, Gas y Química, Diciembre 2005.
- [15] G. E. Giannetto, G.R. Perot, M.R. Guisnet; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev 25 (1986) 481.
- [16] J. M Grau, C. R. Vera, J. M. Parera; Appl. Catal. A 172 (1998) 311.
- [17] J. M. Grau, J. C. Yori, J. M. Parera ; Appl. Catal. A 213 (2001) 247.
- [18] V. Calemma, S. Peratello, C. Perego; Appl. Catal. A 190 (2000) 207.
- [19] W. R. Derr, W. E. Garwood, J. C. Kuo, T. M. Leib, D. M. Nace, S. A. Tabak; US Patent 4,684,756 (1987).

- [20] G. P. Hammer; US Patent 4,832,819 (1989).
- [21] K. R. Venkatesh, J. Hu, W. Wang, G. D. Holder, J. W. Tierney, I. Wender; US Patent 6,184,430 (2001).
- [22] R. A. Keogh, D. Sparks, J. Hu, I. Wender, J. W. Tierney, W. Wang, B. H. Davis; *Energy & Fuels* 8 (1994) 755.
- [23] M. Y. Wen, I. Wender, J. W. Tierney; *Energy & Fuels* 4 (1990) 372.
- [24] J. Walendziewski, B. Pniak, B. Malinowska; *Chem Eng. J.* 95 (2003) 113.
- [25] J. Weitkamp; *ACS Div. Pet. Chem. Prepr.* 20 (1975) 489.
- [26] J. Weitkamp, P. A. Jacobs; *ACS Div. Pet. Chem. Prepr* 26 (1981) 9.
- [27] D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, E. Iglesia; *J. Catal.* 181 (1999) 57.
- [28] J. Weitkamp, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 550.
- [29] J.M. Grau, J.M. Parera, *Appl. Catal. A* 106 (1993) 27.
- [30] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal.* 8 (1983) 123.
- [31] M. Busto, V.M. Benítez, C.R. Vera, J.M. Grau, J.C. Yori; *Appl. Catal. A: General* 347 (2008) 117–125.
- [32] J. M. Grau, V. M. Benitez, J. C. Yori, C. R. Vera, J. F. Padilha, L. A. Magalhaes Pontes, A. O. S. Silva; *Energy & Fuels* 21 (2007) 1390.
- [33] S. Zhang, Y. Zhang, J. W. Tierney, I. Wender; *Appl. Catal. A* 193 (2000) 155.
- [34] V. Calemma, S. Peratello, C. Perego; *Appl. Catal. A* 190 (2000) 207.
- [35] J. Weitkamp; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 550.



# *Capítulo 2*

*Aspectos termodinámicos y  
cinéticos*

## 2.1 Termodinámica

En esta sección, revisaremos algunos conceptos termodinámicos básicos necesarios para predecir el comportamiento del sistema de reacción. El análisis se realizará considerando que el sistema evoluciona a presión constante y en condiciones ideales.

### 2.1.1 Determinación de la Entalpía de Reacción.

La entalpía de reacción en el estado estándar se puede calcular utilizando la Ley de Hess:

$$\Delta H_r^0 = \sum (N_i \Delta H_{f,i}^0)_{\text{productos}} - \sum (N_i \Delta H_{f,i}^0)_{\text{reactivos}} \quad (2.1)$$

Esta ecuación nos permite obtener la entalpía estándar de reacción,  $\Delta H_r^0$ , conociendo las entalpías de formación de cada producto y reactivo,  $\Delta H_f^0$ , y el número de moles de la reacción en particular. Las entalpías estándares de formación de muchos compuestos químicos (usualmente 25 °C/298 K) están disponibles en la literatura. En el caso de no estar disponibles en la literatura las entalpías de formación a la temperatura deseada, estas pueden obtenerse utilizando la relación de Kirchoff (2.2), de manera que la entalpía de reacción se expresa según la ecuación (2.3):

$$\Delta H_{f,T} = \Delta H_f^0 + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (2.2)$$

$$\Delta H_{r,T} = \sum (N_i \Delta H_{f,i})_{\text{productos}} - \sum (N_i \Delta H_{f,i})_{\text{reactivos}} = \Delta H_r^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (2.3)$$

Donde T es la temperatura en grados Kelvin. Esta relación nos permite modificar el valor de  $\Delta H_r^0$  para compensar la carga de capacidad calorífica de la mezcla de reacción,  $\Delta C_p$ , la cual ocurre entre la temperatura estándar (298 K) y la temperatura de trabajo. El cambio de la capacidad calorífica se define como:

$$\Delta C_p = \sum (N_i C_{p,i})_{\text{productos}} - \sum (N_i C_{p,i})_{\text{reactivos}} \quad (2.4)$$

Una complicación adicional al usar la ecuación (2.4) es que los valores de la capacidad calorífica molar individual de muchos reactivos y productos también pueden variar con la temperatura. Por ello la ecuación (2.4) se modifica utilizando la siguiente ecuación:

$$C_{p,i} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (2.5)$$

Cada componente tiene un conjunto de coeficientes característicos. Los valores de estos coeficientes han sido determinados experimentalmente y están disponibles en la literatura. Modificando la ecuación (2.4):

$$\Delta C_p = \sum (N_i (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3))_{\text{productos}} - \sum (N_i (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3))_{\text{reactivos}} \quad (2.6)$$

Esta ecuación puede ser simplificada:

$$\Delta A = \sum (N_i A_i)_{\text{productos}} - \sum (N_i A_i)_{\text{reactivos}} \quad (2.7)$$

$$\Delta B = \sum (N_i B_i)_{\text{productos}} - \sum (N_i B_i)_{\text{reactivos}} \quad (2.8)$$

$$\Delta C = \sum (N_i C_i)_{\text{productos}} - \sum (N_i C_i)_{\text{reactivos}} \quad (2.9)$$

$$\Delta D = \sum (N_i D_i)_{\text{productos}} - \sum (N_i D_i)_{\text{reactivos}} \quad (2.10)$$

La ecuación (2.5) se transforma:

$$\Delta C_p = \Delta A + \Delta B T + \Delta C T^2 + \Delta D T^3 \quad (2.11)$$

Sustituyendo en la ecuación (2.3) se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_r^{\circ} + \int_{T_0}^T (\Delta A + \Delta B T + \Delta C T^2 + \Delta D T^3) dT \quad (2.12)$$

Integrando la expresión algebraica entre las temperaturas  $T_0$  y  $T$ :

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_r^{\circ} + \Delta A (T - T_0) + \frac{\Delta B}{2} (T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta C}{3} (T^3 - T_0^3) + \frac{\Delta D}{4} (T^4 - T_0^4) \quad (2.13)$$

Si se tiene los coeficientes de la reacción, las entalpías de formación de cada componente interviniente en la reacción y sus coeficientes correspondiente A, B, C y D, es posible calcular la entalpía de reacción a una temperatura arbitraria.

La ecuación (2.13) no es más que la ecuación (2.3) donde los términos de entalpía de formación de cada componente se expresan como:

$$\Delta H_{f,T} = \Delta H_f^0 + A(T-T_0) + \frac{B}{2}(T^2-T_0^2) + \frac{C}{3}(T^3-T_0^3) + \frac{D}{4}(T^4-T_0^4) \quad (2.14)$$

### 2.1.2 *Cálculo de la energía libre de formación y la constante de equilibrio a una temperatura arbitraria*

La ecuación de Gibbs-Helmholtz nos dice que si conocemos el valor de la entalpía de un sistema entonces conocemos la dependencia con la temperatura (a presión constante) de su energía libre de Gibbs. La aplicación de esta relación a la energía libre de formación da como resultado la ecuación (2.15):

$$\left\{ \frac{d \left[ \frac{\Delta G_{f,T}}{T} \right]}{dT} \right\}_P = - \frac{\Delta H_{f,T}}{T^2} \quad (2.15)$$

La integración de la ecuación (2.15) desde la temperatura de referencia del estado estándar hasta una temperatura arbitraria del sistema da como resultado:

$$\frac{\Delta G_{f,T}}{T} - \frac{\Delta G_f^0}{T_0} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{f,T}}{T^2} dT \quad (2.16)$$

Si utilizamos nuestra ecuación (2.14) que expresa la entalpía de formación en función de la temperatura podemos obtener una ecuación similar para la energía libre de formación:

$$\Delta G_{f,T} = \frac{T}{T_0} \Delta G_f^0 + \left[ 1 - \frac{T}{T_0} \right] \left[ \Delta H_{f,T}^0 - (A T_0 + \frac{B}{2} T_0^2 + \frac{C}{3} T_0^3 + \frac{D}{4} T_0^4) \right] - T \left[ A \ln \frac{T}{T_0} + \frac{B}{2} (T - T_0) + \frac{C}{6} (T^2 - T_0^2) + \frac{D}{12} (T^3 - T_0^3) \right] \quad (2.17)$$

Análogamente al caso de la entalpía de reacción, la variación de la energía libre de Gibbs del sistema reaccionante es igual a la sumatoria de la energía de formación de reactivos y productos:

$$\Delta G_{r,T} = \sum (N_i \Delta G_{f,T})_{\text{productos}} - \sum (N_i \Delta G_{f,T})_{\text{reactivos}} \quad (2.18)$$

La constante de equilibrio químico a una temperatura arbitraria se define a su vez como:

$$K_T = \exp \left[ \frac{-\Delta G_{r,T}}{RT} \right] \quad (2.19)$$

El conjunto de ecuaciones (2.17), (2.18) y (2.19) permiten obtener el valor de la constante K de equilibrio termodinámico en cualquier condición. Este conocimiento es importante para determinar la viabilidad de la reacción en las condiciones planteadas. El uso de las ecuaciones mencionadas es totalmente equivalente a utilizar la ecuación de la isocora de van't Hoff (ecuación 2.20) entre la temperatura de referencia y la temperatura del sistema.

$$\left\{ \frac{d[\ln(K_T)]}{dT} \right\}_p = \left[ \frac{-\Delta H_{r,T}}{RT^2} \right] \quad (2.20)$$

Por condición de equilibrio químico K puede escribirse también de acuerdo a la ley de acción de masas como:

$$K = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \quad (2.20)$$

Donde  $a_i$  es la actividad de cada compuesto participante de la reacción de equilibrio:



la cual se define como:

$$\hat{a}_j = x_j P / P_{ref} \quad (\text{gas ideal}) \quad (2.22)$$

$$\hat{a}_j = x_j \quad (\text{liquido incompresible ideal}) \quad (2.23)$$

La actividad es adimensional al igual que la constante termodinámica  $K$ . El valor de  $P_{ref}$  se toma por conveniencia igual a 1 en las unidades de medición de la presión. En notación matricial y trabajando siempre en concentraciones molares de gas o líquido ( $x_j$ ):

$$K = \prod_{j=A}^D [a_j]^{v_j} \quad (\text{General}) \quad (2.24)$$

$$K = \left( \frac{P}{P_{ref}} \right)^{\sum_{j=A}^D v_j} \prod_{j=A}^D [x_j]^{v_j} \quad (\text{Gas ideal}) \quad (2.25)$$

$$K = \prod_{j=A}^D [x_j]^{v_j} \quad (\text{Liquido ideal, incompresible}) \quad (2.26)$$

El valor de la constante termodinámica nos permite calcular las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio. Las ecuaciones dependen del tipo de reactor usado (batch discontinuo, de lecho fijo continuo, etc.). En el caso simple de un reactor batch, por ejemplo:

$$N_j = N_{j,0} + v_j \chi \quad (2.27)$$

donde  $\chi$  es el avance de la reacción y  $N_{j,0}$  es la cantidad inicial de moles del compuesto  $j$  en tiempo cero. Luego, las fracciones molares están dadas por:

$$x_j = \frac{N_j}{N} = \frac{N_{j,0} + v_j \chi}{N} \quad (2.28)$$

$$N = \sum_{j=A}^D N_{j,0} + v_j \chi \quad (2.29)$$

Las ecuaciones (2.25), (2.28) y (2.29) conforman un sistema de ecuaciones que puede reducirse a una única ecuación en la variable  $\chi$ .

$$K = \left( \frac{P}{P_{ref}} \right)^{\sum_{j=A}^D v_j} \prod_{j=A}^D \left[ \frac{N_{j,0} + v_j \chi}{\sum_{k=A}^D N_{k,0} + v_k \chi} \right]^{v_j} \quad (2.30)$$

Este procedimiento se puede extender a sistemas de reacciones múltiples definiendo un avance para cada reacción, calculando el balance de masa total e incluyendo todas las ecuaciones de equilibrio termodinámico. Estos sistemas son en general complejos y necesitan de algoritmos especializados para la resolución de sistemas de ecuaciones no lineales acopladas.

En el desarrollo de la tesis, los equilibrios complejos se resuelven con la ayuda del programa Matlab for Windows, Versión 6.1. En todos los casos se utilizaron programas basados en algoritmos del tipo Newton-Raphson para la búsqueda de raíces en espacios multidimensionales.

### *2.1.3 Estimación de constantes de equilibrio termodinámico. Método de Joback.*

El cálculo de la constante de equilibrio  $K$  necesita como hemos visto del conocimiento de los valores de las constantes  $\Delta G_f^0$  y  $\Delta H_f^0$  y los parámetros de corrección por temperatura  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  (coeficientes de la regresión polinómica del  $C_p$ ). Estos valores son conocidos en el caso de compuestos simples y son accesibles a través de publicaciones [1, 2, 3]. Sin embargo, para los compuestos pesados y tal vez con la excepción notable de las parafinas lineales, no existen datos publicados. Se hace necesario entonces estimar de alguna manera estos parámetros termoquímicos para poder realizar los cálculos correspondientes. El problema es claro para los isómeros ramificados de las parafinas de más de 8 átomos de carbono, cuyo número es exponencial a medida que aumenta el número de carbono. Para estos isómeros no sólo el cálculo de propiedades es complicado sino también resulta difícil enumerar todos los isómeros y describir sus estructuras.

Existen varios métodos de estimación de propiedades termoquímicas, pero en general los más usados son los indirectos y los de contribución de grupos. Los indirectos utilizan otras propiedades conocidas para estimar la

propiedad desconocida. Quizas la regla más simple y más ejemplificadora es la regla de Trouton para calcular la entalpía de vaporización desde el punto de ebullición normal. Sin embargo estos métodos indirectos son limitados y carecen de generalidad. Los métodos de contribución de grupos por otro lado gozan de gran popularidad y demuestran proveer buenas estimaciones en el caso de gran mayoría de propiedades, especialmente en aquellas que pueden suponerse como el resultado de la contribución de partes individuales de la molécula.

Los dos métodos de contribución de grupos más conocidos para el cálculo de los parámetros termoquímicos mencionados son el método de Joback y el método de Benson [4]. Este último es el más preferido para cálculos precisos pero el primero es más sencillo. El método de Joback es el utilizado en esta tesis y los valores de contribución de cada grupo son los publicados originalmente y compilados en la referencia [4].

Para el cálculo de  $\Delta H_f^0$ ,  $\Delta G_f^0$  y  $C_p^0$  se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_f^0 = 68,29 + \sum n_j \Delta_H \quad (2.31)$$

$$\Delta G_f^0 = 53,88 + \sum n_j \Delta_G \quad (2.32)$$

$$C_p^0 = (\sum n_j \Delta_a - 37,93) + (\sum n_j \Delta_b + 0,210) T + (\sum n_j \Delta_c - 3,91 \times 10^{-4}) T^2 + (\sum n_j \Delta_d + 2,06 \times 10^{-7}) T^3 \quad (2.33)$$

Donde  $n_j$  es el número de grupos del tipo  $j$  y  $\Delta$  es la contribución para el grupo molecular  $j$ . La temperatura  $T$  está en Kelvin. En la Tabla 2.1 se encuentran los datos para el cálculo de las propiedades termodinámicas por el método de Joback para hidrocarburos simples [4].



**Tabla 2.1** Valores de los parámetros del método de Joback para el cálculo de propiedades termodinámicas de hidrocarburos simples.

Grupo	Valores $\Delta$					
	$\Delta_H$ (kJ/mol)	$\Delta_G$ (kJ/mol)	$\Delta_a$ (J/mol.K)	$\Delta_b$ (J/mol.K)	$\Delta_c$ (J/mol.K)	$\Delta_d$ (J/mol.K)
-CH <sub>3</sub>	-76.45	-43.96	1.95E+1	-8.08E-3	1.53E-4	-9.67E-8
>CH <sub>2</sub>	-20.64	8.42	-9.09E-1	9.50E-2	-5.44E-5	1.19E-8
>CH-	29.89	58.36	-2.30E+1	2.04E-1	-2.65 E-4	1.20 E-7
>C<	82.23	116.02	-6.62E+1	4.27E-1	-6.41E-4	3.01 E-7
=CH <sub>2</sub>	-9.63	3.77	2.36E+1	-3.81E-2	1.72 E-4	-1.03 E-7
=CH-	37.97	48.53	-8.00	1.05 E-1	-9.63 E-5	3.56 E-8
=C<	83.99	92.36	-2.81E+1	2.08 E-1	-3.06 E-4	1.46E-7
=C=	142.14	136.70	2.74E+1	-5.57 E-2	1.01 E-4	-5.02 E-8
≡CH	79.30	77.71	2.45E+1	-2.71E-2	1.11 E-4	-6.78E-8
≡C-	115.51	109.82	7.87	2.01 E-2	-8.33 E-6	1.39E-9

#### 2.1.4 Isomerización.

Los aspectos relevantes de la isomerización de parafinas pueden ser inferidos con el análisis de uno de sus componentes. Tomaremos el caso del octano. El octano posee 18 isómeros estructurales, tal cual se detalla en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.2** Entalpía de formación y capacidad calorífica de isómeros de octano.

Compuesto	Pseudo-componente	$\Delta H_f^0$ , kJ mol <sup>-1</sup>		Cp J mol K <sup>-1</sup> 298 K	
		Exp.	Joback	Exp.	Joback
n-C <sub>8</sub>	normal	-250.3	-208.5	255.7	258.4
2-MC <sub>7</sub>	MR	-255.2	-213.7	252.0	258.2
3- MC <sub>7</sub>	MR	-252.5	-213.7	250.2	258.2
4- MC <sub>7</sub>	MR	-251.8	-217.2	251.1	258.2
2,2-DMC <sub>6</sub>	x,x-DR	-262.0	-219.0	-----	258.1
2,3- DMC <sub>6</sub>	x,y-DR	-252.8	-219.0	-----	257.9
2,4- DMC <sub>6</sub>	x,y-DR	-257.2	-219.0	-----	257.9
2,5- DMC <sub>6</sub>	x,y-DR	-260.5	-217.2	249.2	257.9
3,3- DMC <sub>6</sub>	x,x-DR	-257.7	-219.0	246.6	258.1
3,4- DMC <sub>6</sub>	x,y-DR	-252.0	-219.0	----	257.9
3-EC <sub>6</sub>	MR	-250.5	-213.7	----	258.2
2,2,3-TMC <sub>5</sub>	x,x,y-TR	-257.1	-222.5	----	257.8
2,2,4- TMC <sub>5</sub>	x,x,y-TR	-259.3	-222.5	242.5	257.8
2,3,3- TMC <sub>5</sub>	x,y,y-TR	-253.7	-222.5	245.6	257.8
2,3,4- TMC <sub>5</sub>	x,y,z-TR	-255.0	-224.3	247.3	257.7
2-M-3-EC <sub>5</sub>	x,y-DR	-249.7	-219.0	----	257.9
3-M-3- EC <sub>5</sub>	x,y-DR	-253.0	-218.2	----	258.1
2,2,3,3-TeMC <sub>4</sub>	x,x,y,y -TeR	-269.1	-226.0	232.2	257.7

C<sub>8</sub>: octano; M: meil; MC<sub>7</sub>: metil heptano; DMC<sub>6</sub>: dimetil hexano; EC<sub>6</sub>: etil hexano; TMC<sub>5</sub>: trimetil pentano; EC<sub>5</sub>: etil pentano; TeMC<sub>4</sub>: tetrametil butano. MR: monoramificado; DR: diramificado; TR: tiramificado; TeR: tetraramificado.

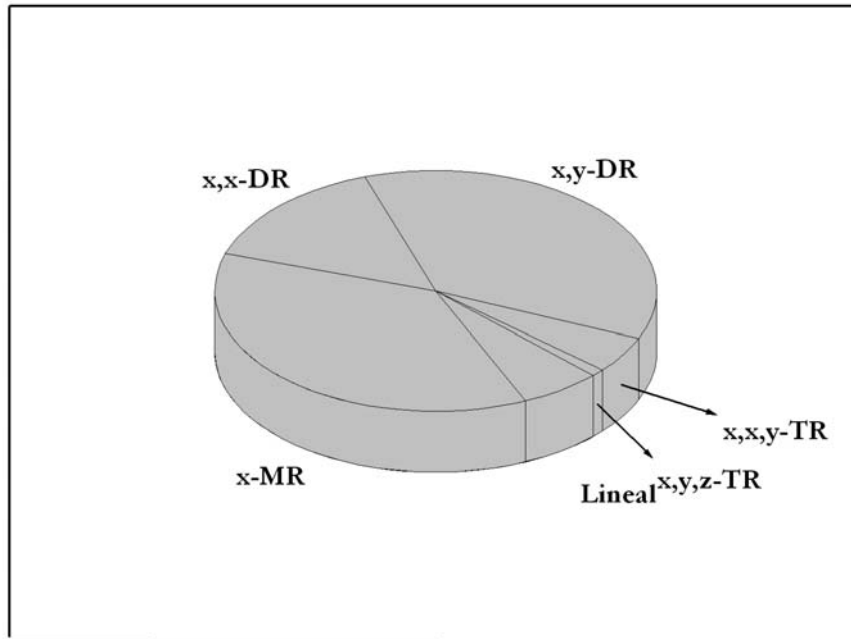
Las propiedades experimentales corresponden mayormente a las referencias [2-3]. Como puede verse solo existen datos disponibles para los

compuestos más simples, de baja ramificación. El dato más accesible es el  $\Delta H_f^0$ . El segundo dato más accesible es el  $C_p$  a varios valores de temperatura. Esto último permite correlacionar las constantes A, B, C y D. Como puede verse cualquiera de las propiedades varía muy poco entre distintos isómeros. La comparación con la predicción del método de Joback muestra que existe una pequeña diferencia entre los valores predichos y los experimentales. Además puede verse que existen familias de isómeros estructurales que poseen la misma estequiometría de grupos constitutivos y que por ende poseen el mismo valor de propiedad estimada. Llamamos a estas familias “pseudocomponentes”. Cada pseudocomponente agrupa a mayor cantidad de isómeros reales cuando menor es la capacidad del método en cuestión para describir la estructura detallada de las moléculas.

Como puede verse, el método de descripción de Joback define en el caso del octano 7 pseudocomponentes. De estos pseudocomponentes los más importantes por el número de miembros son “monoramificados”, “x,x-diramificados”, “x,y-diramificados” y “x,x,y-triramificados”.

Para determinar la composición de equilibrio de la mezcla de octano, es necesario plantear 17 ecuaciones de equilibrio entre los 18 isómeros reales y una ecuación de balance de masa. Este sistema permite la obtención de los 18 avances de reacción y por ende las 18 fracciones molares de equilibrio. La resolución de tal sistema de ecuaciones se presenta en la Figura 2.1. El equilibrio del sistema reaccionante fue resuelto para una temperatura de 200 °C (523 K) y utilizando las constantes estimadas según el método de Joback y las constantes reales. Las diferencias entre ambas son despreciables.

**Figura 2.1** Distribución de equilibrio de los isómeros de octano a 250 °C.



Como puede intuirse, el sistema de ecuaciones que describe el equilibrio de reacción, puede formularse también en términos de pseudocomponentes. Por ejemplo se puede plantear la reacción de equilibrio entre el “normal” y “monoramificados”



Que equivale matemáticamente a:



La enseñanza de esto es que se puede reemplazar una descripción detallada por una descripción con pseudocomponentes pero en este caso la constante de equilibrio debe reflejar el número de isómeros conformacionales. Esto es importante en el caso de las reacciones de parafinas muy largas pues si bien se pueden pensar métodos de descripción para describir en forma

abreviada el innumerable número de isómeros resulta casi imposible enumerar a priori todos los miembros incluidos en cada pseudocomponente cuando el número de carbono es muy grande.

La ecuación (2.34) indica que el valor de la constante de reacción es cercano a 1. Esto se debe a que la energía libre de la isomerización es normalmente muy pequeña, especialmente en el caso de isómeros muy parecidos. Si como aproximación extrema se supusiera que todas las constantes valen 1, todos los isómeros tendrían la misma posibilidad de ocurrencia y la concentración de equilibrio sería:

$$x_j \approx 1 / N_{\text{isómeros}} \quad (2.40)$$

Esto indica que en forma aproximada que para  $N_{\text{isómeros}}$  muy grande, como en el caso del n-octano, o lo que es lo mismo, para números de carbono muy grandes como es el caso de las parafinas largas, la conversión de equilibrio de isomerización es casi completa.

$$X_{\text{eq}} (\%) \approx 100 - 100 / N_{\text{isómeros}} \quad (2.41)$$

En el caso de los sistemas con isomerización-craqueo es probable que las moléculas largas craqueen antes de llegar al equilibrio de isomerización.

La Tabla 2.3 presenta los datos de las constantes de equilibrio de las familias de isómeros estructurales de octano en función de la temperatura. Las reacciones planteadas son exotérmicas por lo que las constantes disminuyen con la temperatura y la isomerización se favorece a bajas temperaturas. Las constantes de equilibrio para la transformación del normal al monoramificado valen cerca de 1 entre 200 y 300 °C. En el caso de los isómeros diramificados, donde los dos metilos se encuentran el mismo carbono, poseen constantes de equilibrios menores que uno y por lo tanto son más difíciles de formar.

**Tabla 2.3** Constantes de equilibrio de isomerización entre familias de isooctanos.

T [K]	R1	R2	R3	R4	R5
284	2.9716	0.1274	2.9716	2.9716	0.1274
340	2.0566	0.1	2.0566	2.0566	0.1
396	1.5795	0.0841	1.5795	1.5795	0.0841
424	1.4209	0.0784	1.4209	1.4209	0.0784
480	1.1932	0.0699	1.1932	1.1932	0.0699
536	1.0393	0.0639	1.0393	1.0393	0.0639
592	0.9292	0.0593	0.9292	0.9292	0.0593
648	0.847	0.0558	0.847	0.847	0.0558
704	0.7835	0.053	0.7835	0.7835	0.053
760	0.7331	0.0508	0.7331	0.7331	0.0508

R1: isomerización del alcano normal (nC8) al isómero monoramificado.

R2: isomerización del isómero monoramif. (x metil) al diramif. (xx dimetil).

R3: isomerización del isómero monoramif. (x metil) al diramif. (xy dimetil).

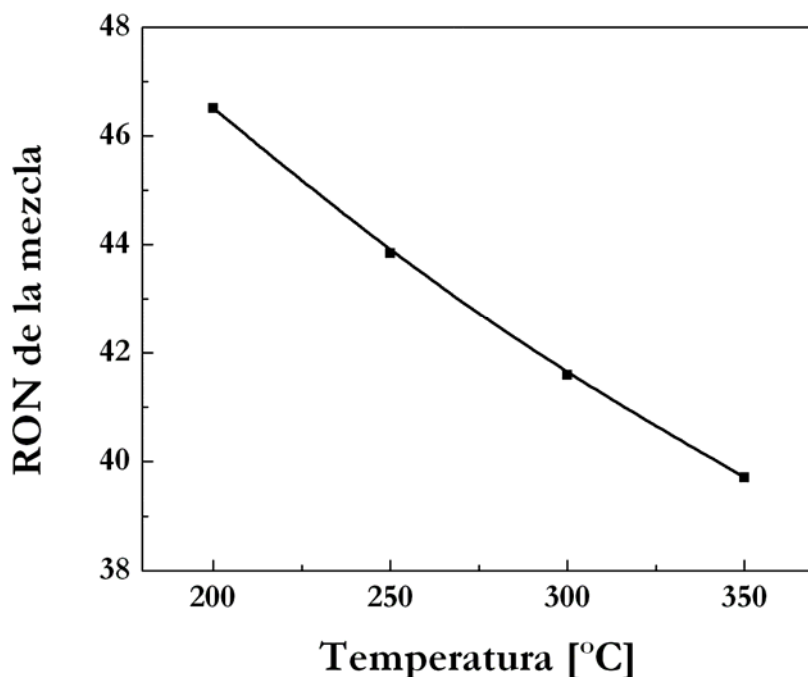
R4: isomerización del isómero diramif. (xx dimetil) al triramif. (xxy trimetil).

R5: isomerización del isómero diramif. (xy dimetil) al triramif. (xxy trimetil).

La Figura 2.2 nos muestra la variación del RON de una mezcla de isooctanos en equilibrio termodinámico en función de la temperatura (para cálculo de RON ver el final de este capítulo). La prevalencia de isómeros ramificados a bajas temperaturas tiene consecuencias importantes para el aumento de octanaje de la nafta virgen en los reactores de isomerización y por eso los reactores son operados a la mínima temperatura posible.

Como la isomerización es una reacción con una energía de activación importante en el caso de las parafinas cortas, especialmente n-pentano y n-butano, el catalizador debe poseer una función isomerizante muy activa a bajas temperaturas. Esta es una de las causas principales del uso de catalizadores con sitios ácidos fuertes, como es el caso de los sitios tipo tricloruro de aluminio de los catalizadores del proceso Penex o los sitios de la sulfato-zirconia.

Figura 2.2 RON de isooctanos en equilibrio termodinámico.



### 2.1.5 Deshidrogenación.

Las características de la deshidrogenación se pueden inferir al analizar la deshidrogenación de las parafinas lineales. Conocer la estabilidad de las olefinas en condiciones propias de reactores de isomerización es importante ya que es conocido que los alquenos son intermediarios clave de los mecanismos de reacción de estos compuestos.

De los datos presentados en la Tabla 2.4 para las constantes de deshidrogenación desde el alcano lineal se infiere que a mayor temperatura se favorece la conversión a olefinas. A pesar de ser intermediarios necesarios, una alta concentración de olefinas es perjudicial para la estabilidad del catalizador pues estas son muy reactivas y pueden participar de reacciones de polimerización que producen depósitos carbonosos.

**Tabla 2.4** Constantes de equilibrio de deshidrogenación de parafinas.

T [°C]	1-C <sub>6</sub> =	2-M-1-C <sub>5</sub> =	2,3-DM-2-C <sub>4</sub> =	1-C <sub>8</sub> =
200	5.924E-8	2.422E-6	2.575E-6	5.685E-8
250	1.356E-6	3.836E-5	3.061E-5	1.302E-6
300	1.820E-5	3.824E-4	2.396E-4	1.747E-5
350	1.627E-4	2.700E-3	1.361E-3	1.560E-4

1-C<sub>6</sub>=: 1-hexeno; 2-M-1-C<sub>5</sub>=: 2-metil-1-penteno, 2,3-DM-2-C<sub>4</sub>=: 2,3-dimetil-2-buteno; 1-C<sub>8</sub>=: 1-octeno.

Como puede verse la estabilidad termodinámica de las olefinas varías fuertemente con la temperatura en el rango utilizado por los procesos de isomerización. En este rango la termodinámica a su vez favorece a las olefinas más ramificadas sobre las más lineales. El largo de la cadena no tiene casi influencia.

### 2.1.6 Hidrocraqueo

El reactor de hidrocraqueo es similar a la unidad de FCC en el sentido de que este proceso rompe catalíticamente moléculas grandes mayormente de gas oils de refinería transformándolas en moléculas pequeñas que hierven en el rango de gasolina, gasolina de avión y combustible diésel. La diferencia fundamental es que las reacciones de hidrocraqueo son llevadas a cabo en un ambiente extremadamente rico en hidrógeno. En hidrocraqueo, dos reacciones diferentes ocurren principalmente. Primero los enlaces C-C se rompen con consumo de calor (reacción endotérmica) y luego ocurre la inserción de hidrógeno con evolución de calor (hidrogenación exotérmica). Los productos del hidrocraqueo son saturados. El efecto neto de la endotermia del craqueo y la exotermia de la hidrogenación es un aumento de la temperatura a lo largo del reactor. Esto es porque se libera más calor en la hidrogenación que el que se consume en el craqueo.



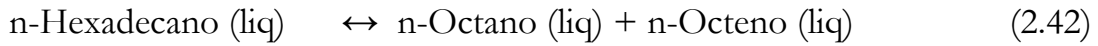
Las alimentaciones típicas del hidrocraqueador son LGO (light gas oil) proveniente de la unidad de FCC, muy insaturado, LGO del coker y otros LGOs generados en otras unidades. Los hidrocraqueadores necesitan una baja concentración de contaminantes (S, N, O) en la alimentación y usualmente la alimentación es previamente hidrotratada. Esto es debido a que los catalizadores utilizados poseen metales nobles en su composición. En este sentido los cortes de parafinas pesadas constituyen un excelente de la alimentación para estos reactores en la mayoría de los casos. Los crudos sintéticos de F-T resultan excelentes pues no poseen prácticamente S, mientras que los cortes provenientes del desparafinado de lubricantes deberían ser hidrotratados.

La nafta pesada producida en un hidrocraqueador clásico es una excelente alimentación para el reformador catalítico debido a la gran concentración de naftenos. También produce excelentes cortes de gasolina de avión y combustible diesel. Dependiendo del número de reactores, la fracción de diésel puede ser reciclada a extinción para maximizar la producción de cortes livianos. Los reactores de hidrocraqueo trabajan típicamente a alta presión (40-100 atm) para proveer el ambiente rico en hidrógeno. Las temperaturas son de 650-800 °F (340-430 °C).

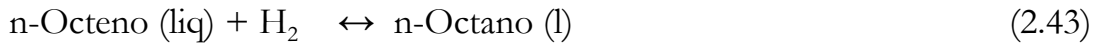
En la mayoría de los países el hidrocraqueador es la unidad preferida para producir destilados medios (kerosene, jet fuel, diesel, heating oil) por craqueo mientras que el FCC lo es para producir gasolinas. La isomerización-craqueo directa a gasolinas desde alimentaciones parafínicas es una posibilidad analizada sólo en los últimos años.

Para el caso del hidrocraqueo de parafinas largas, las condiciones de presión necesarias resultan menos severas que en el hidrocraqueo normal porque no existe la necesidad de hidrogenación de aromáticos, que constituyen un componente más refractario a la hidrogenación que las

olefinas. Revisaremos la termodinámica para el caso especial de las parafinas pesadas analizando el hidrocraqueo de n-hexadecano.



$$\Delta H^\circ = 84 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (endo)} \quad \Delta G^\circ = 43.77 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ = -127 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (exo)} \quad \Delta G^\circ = -127 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f, gas}} = \Delta H^\circ_{\text{f, liq}} + \Delta H^\circ_{\text{vap}} \quad (2.44)$$

Puede verse que el calor neto de la reacción es negativo (exotérmica) y que el cambio de energía libre es negativo. A temperaturas mayores el balance se mantiene pero la hidrogenación es menos favorable y se requieren mayores presiones para desplazar el equilibrio a la derecha. Como la exotermicidad del sistema y el aumento de temperatura conspiran contra la termodinámica de la hidrogenación es normal que los reactores de hidrocraqueo necesiten de esquemas de enfriamiento y quenching intermedios [6].

### 2.1.7 RON de naftas y relación con termodinámica de isomerización-craqueo

Llegados a este punto es conveniente repasar el concepto de calidad de naftas y como son afectadas por la distinta estabilidad termodinámica de los componentes en la mezcla.

La propiedad clave de la gasolina es su octanaje o capacidad antidetonante. El motor de combustión interna es, en términos simples, una bomba de vapor. Cuanto más alta es la presión dentro del cilindro, mayor es el empuje del cilindro y mayor la potencia que transfiere el motor. Esta presión se crea calentando un cilindro lleno de aire. El calentamiento se logra agregando una pequeña cantidad de gasolina al aire y prendiéndola con una chispa. Se desea producir la máxima presión sin crear un quemado incontrolado de la gasolina. La detonación (knocking) ocurre luego que el combustible es prendido por la chispa, pero antes de que el frente de llama

haya atravesado todo el cilindro para quemar toda la mezcla gasolina/aire. No se debe confundir a la detonación con la “preignición” que ocurre cuando el combustible se prende antes de que ocurra la chispa. ¿Por qué ocurre la detonación? Se relaciona con la naturaleza de la gasolina. Algunas de las moléculas de la gasolina se descomponen más fácilmente que otras al ser calentadas bajo presión. Al prender la mezcla gasolina/aire con la chispa el frente de llama comienza a moverse a través del cilindro. Esto incrementa la temperatura y proporcionalmente la presión de la mezcla remanente. Esto puede hacer que parte del remanente comience a descomponerse antes que sea alcanzado por el frente de llama. Esta descomposición puede convertirse en auto ignición y el quemado incontrolado y muy rápido del remanente. Esto produce una onda de presión opuesta en el cilindro. Esto se detecta por el sonido a “golpeteo” del cilindro. El cilindro está recibiendo un “golpe de ariete” violento en lugar de un empuje uniforme. El golpe de ariete continuado termina destruyendo el motor.

Los combustibles de alto octano controlan la descomposición a alta temperatura y presión. Estos compuestos de alto octano se descomponen en productos que no tienen tendencia a la autoignición. El mecanismo es complejo. Los compuestos de alto octanaje de gasolinas de alta calidad, actúan directamente sobre la velocidad de descomposición interfiriéndola o reaccionan con la gasolina en descomposición para disminuir los productos de auto ignición.

Como vemos el octanaje de la nafta se relaciona íntimamente con la potencia entregada por el motor durante la combustión de la gasolina. El mecanismo del fenómeno es complejo y la propiedad antidetonante se mide empíricamente. El parámetro más comúnmente utilizado es el RON (Research Octane Number). En general:

- ❖ El RON mide la capacidad de la gasolina para resistir la detonación.

- ❖ Combustibles con mayor RON permiten operar motores a mayor compresión y obtener más potencia por ciclo.
- ❖ Mayor RON se correlaciona con mayor energía de activación química para la autoignición.
- ❖ El RON es distinto de la potencia por unidad de volumen disponible aunque frecuentemente ambas propiedades están relacionadas. Por ejemplo la mezcla etanol-nafta tiene alto RON y bajo contenido calórico.

El RON depende directamente de la naturaleza química de los compuestos de la gasolina. La Tabla 2.5 permite ver algunas tendencias.

**Tabla 2.5** RON de algunos compuestos de la gasolina.

Compuesto	RON	Compuesto	RON
n-C <sub>5</sub>	62	n-C <sub>7</sub>	0
2-MC <sub>4</sub>	90	2-MC <sub>6</sub>	42.4
CC <sub>5</sub>	85	3-MC <sub>6</sub>	52
n-C <sub>6</sub>	26	3-EC <sub>5</sub>	65
2,2-DMC <sub>4</sub>	93	2,4-DMC <sub>5</sub>	83.1
Bz	> 100	2,3-DMC <sub>5</sub>	91.1
CC <sub>6</sub>	77	2,2-DMC <sub>5</sub>	92.8
n-C <sub>8</sub>	0	3,3-DMC <sub>5</sub>	80.8
2,2,3-TMC <sub>4</sub>	112.1	Nafta liviana de FCC	93
MTBE	118	Nafta de reformado	95
Nafta Virgen	68	Alquilato	99

CC<sub>5</sub>: ciclopentano; CC<sub>6</sub>: ciclohexano; Bz: benceno; MTBE: metil terbutil éter; resto idem Tabla 2.2.

Se puede inferir que el RON depende de la naturaleza química de los compuestos de la siguiente manera:

- ❖ Isoparafinas > n-parafinas
- ❖ Olefinas > n-parafinas
- ❖ Cicloalcanos > n-parafinas
- ❖ Aromáticos > cicloalcanos

En el caso de las isoparafinas una inspección en detalle revela además que [5]:

- (i) El RON aumenta con el número de carbonos cuaternarios y terciarios, o sea, con el número de grupos metilo.
- (ii) El RON disminuye con el número total de átomos de carbono.
- (iii) El RON aumenta a medida que la ramificación se mueve hacia el centro de la cadena más larga de la molécula.

Las implicancias inmediatas para la isomerización-craqueo de parafinas pesadas son que estas deben ser ramificadas al mayor grado posible para mejorar la capacidad antidetonante de la gasolina. Sin embargo, como hemos visto anteriormente, el grado de ramificación de una mezcla de parafinas está limitado termodinámicamente y depende de la temperatura y del tamaño molecular.

¿Cuál es el largo de cadena conveniente en base al RON de la mezcla? La pregunta es capciosa, ya que algunos compuestos de cadena larga muy ramificados, como el 2,2,3-trimetil-pentano poseen números de octano muy altos (RON=100) pero existen en equilibrio termodinámico con otras isoparafinas de RON mucho menor. Por ejemplo el 2-metilheptano tiene un RON de 22 y la mezcla de isoparafinas de carbono ocho tiene un RON promedio ( $\sum x_i \text{RON}_i$ ) de 46-47. El caso del 2-metilheptano es un ejemplo de la regla (ii) más arriba, que indica que para igual grado de ramificación, las moléculas más cortas tienen mayor capacidad antidetonante.

En la Figura 2.1 puede observarse que los compuestos más estables termodinámicamente son los monoramificados y diramificados. Si calculamos

el RON promedio de las mezclas equimolares de isómeros mono y diramificados de igual número de carbono los resultados son:

- ❖ RON isopentanos = 88.9
- ❖ RON isohexanos = 83.0
- ❖ RON isoheptanos = 72.5
- ❖ RON isooctanos = 57.8

El isobutano es un compuesto con RON=102 pero no es un compuesto deseado en la gasolina porque es demasiado volátil y no permanece en la fase líquida de la gasolina sino disuelto en pequeñas cantidades. Es, sin embargo, un componente valioso para la manufactura de aditivos de gasolina, como el alquilato y el MTBE. En definitiva, si la operación de isomerización-craqueo lleva las reacciones de isomerización al equilibrio, es conveniente que las reacciones de craqueo ocurran de tal manera que la mezcla se enriquezca en los isómeros de  $C_5$ - $C_6$ .

Las conclusiones anteriores son aquellas derivadas de la optimización del octanaje de las gasolinas pero deben tomarse como aproximadas más que finales ya que otros aspectos de la calidad de la gasolina deben ser tomados en cuenta. Se revisarán por ello a continuación la volatilidad y el contenido energético.

La volatilidad de la gasolina se mide mediante el test de presión de vapor de Reid (RVP, Reid Vapor Pressure). La volatilidad deseada depende de la temperatura ambiente. En climas cálidos se usan componentes de mayor peso molecular y menor volatilidad. En climas fríos la escasa volatilidad puede resultar en problemas de arranque en frío. En climas cálidos la volatilidad excesiva lleva al fenómeno de "vapor lock" donde la combustión no ocurre pues las cañerías de alimentación al motor se llenan de gasolina en estado gaseoso y la bomba no puede enviar combustible al motor.

El aumento de la volatilidad se efectúa en las refinerías aumentando el contenido de butano, que es una medida que a la vez aumenta la capacidad de

producción de gasolinas. Una volatilidad excesiva puede requerir la eliminación de cierta fracción de isopentanos.

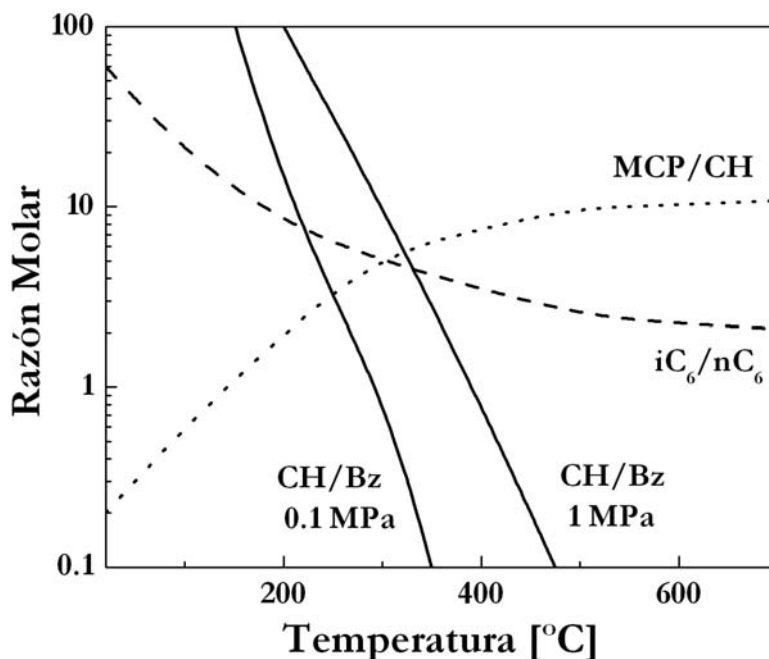
El contenido energético o contenido calórico es la máxima energía teórica disponible desde la combustión de un litro de combustible. Es 18 MJ/litro para el metanol, 23.5 MJ/litro para el etanol, 27 MJ/litro para el LPG (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) y 35 MJ/litro para la gasolina. El contenido energético depende principalmente de la densidad de la mezcla de hidrocarburos. Otras variables son el contenido relativo de C, H y O. El LPG tiene un contenido energético mayor a la gasolina por unidad de masa ya que es un combustible con mayor relación H/C, pero posee una densidad mucho menor.

Luego una gasolina con distribución C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> con fracciones de número de carbono en equilibrio termodinámico podría tener una propiedad final más cercana a la requerida, tanto desde el punto de vista conjunto del RON, volatilidad y contenido energético.

#### 2.1.8 *Dearomatizado.*

El dearomatizado de benceno a ciclohexano se ejemplifica en la Figura 2.3 en comparación con otras reacciones de isomerización de parafinas (iso/n-C<sub>6</sub>) y cicloparafinas (metilciclopentano/ciclohexano). Como puede observarse la isomerización y la contracción de anillo son mucho menos sensibles a la temperatura que el dearomatizado, i.e. la isomerización posee una entalpía de reacción mucho menor.

**Figura 2.3** Relaciones entre concentraciones de equilibrio de algunos compuestos de 6 átomos de carbono. MCP=metilciclopentano, CH=ciclohexano, Bz=benceno,  $C_6$ =hexano.



El dearomatizado es importante porque los aromáticos siempre están presentes en los cortes pesados aún en pequeña cantidad y tienden a adsorberse primero sobre los sitios ácidos del catalizador. Si se desea hidrogenar el anillo aromático el rango de temperatura es restringido pues para una conversión mayor al 90% se requiere una temperatura no mayor de 200°C a 1 atm y no mayor de 300 °C a 10 atm. Esta dependencia con la temperatura se contrapone con los requerimientos de la isomerización. Las temperaturas bajas favorecen la hidrogenación, pero se necesitan temperaturas mayores a 225°C para poder realizar la isomerización de parafinas con actividad apreciable. Esto hace que la única solución posible sea aumentar la presión total del sistema. Vemos que esta restricción termodinámica se elimina al trabajar a 10 atm, pues se puede realizar el dearomatizado en forma casi completa aún a temperaturas de 275-300°C, temperaturas a las cuales los catalizadores ácidos poseen mayor actividad.



## 2.2 Cinética

### 2.2.1 Hidroisomerización e hidrocrqueo de alcanos usando sólidos ácidos.

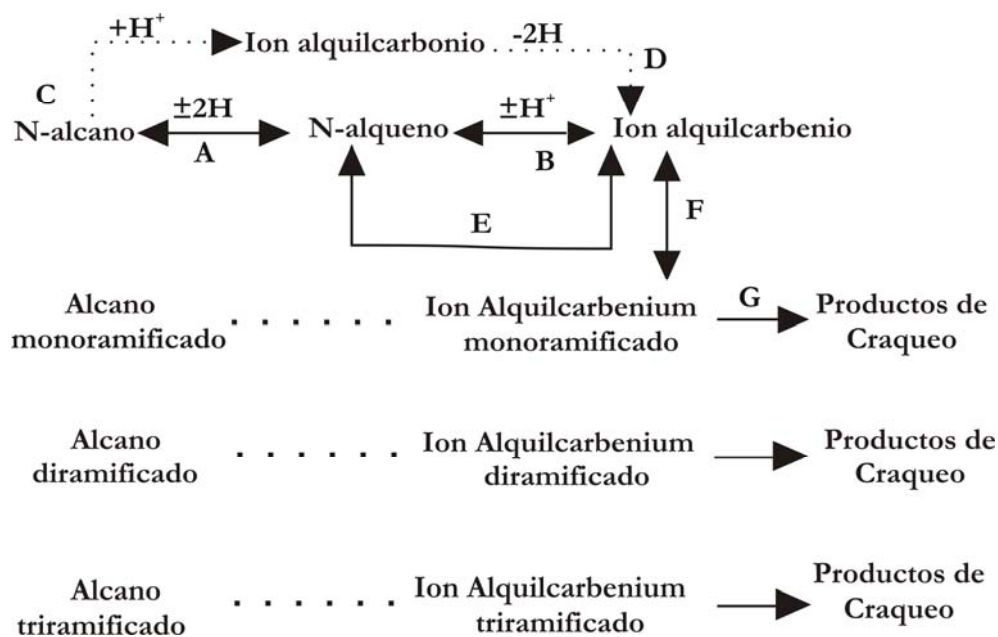
Generalmente la hidroisomerización de parafinas sobre sólidos ácidos sigue un mecanismo bifuncional, donde la deshidrogenación/hidrogenación de la parafina ocurre en el sitio metálico y la isomerización estructural sobre el sitio ácido vía un intermediario ión carbenio [7-13].

En la hidroconversión de n-alcanos, la hidroisomerización e hidrocrqueo ocurren simultáneamente y/o competitivamente. Está establecido que la isomerización de n-parafinas ocurre primero y el craqueo, una reacción consecutiva, esta favorecida para alcanos ramificados. Las parafinas mono ramificadas son menos susceptibles al craqueo que las multi-ramificadas. Así para disminuir las reacciones de craqueo uno debe limitar la multi-ramificación [7,14,15].

De acuerdo al mecanismo de isomerización clásico, la deshidrogenación de parafinas sobre sitios metálicos produce olefinas, las cuales al protonarse en sitios ácidos Bronsted dan el alquilcarbenio correspondiente. Este ión carbenio lleva a un rearrreglo de la estructura y  $\beta$ -escisión seguido por deprotonación e hidrogenación sobre el sitio metálico, dando la parafina correspondiente. Los pasos del mecanismo generalmente son los siguientes (Figura 2.4):

- i. Deshidrogenación sobre el sitio metálico;
- ii. Protonación de las olefinas sobre sitios ácidos Bronsted con formación de un alquilcarbenio secundario;
- iii. Rearreglo del ión carbenio;
- iv. Desprotonación;
- v. Hidrogenación.

**Figura 2.4** Esquema bifuncional de hidroisomerización y craqueo de n-alcenos.



Los alquenos son generados a través de la deshidrogenación de alcanos sobre sitios metálicos (A). Los alcanos pueden también protonarse generando un ion alquilcarbonio sobre sitio ácido (C). El ión carbenio se genera por la protonación de alquenos sobre sitio ácidos (B) o deshidrogenación del ión carbonio (D). La velocidad de formación de ión carbenio vía camino A y B es mucho mas rápido que vía C y D. Por los caminos C y D es bastante difícil obtener alquenos desde alcanos por evolución de hidrógeno desde sitios ácidos solamente. Los alquenos e iones alquilcarbenio sobre sitios ácidos están a su vez en un equilibrio de adsorción-desorción competitiva (E). Los iones alquilcarbenio pueden rearreglarse (F) o craquearse a través de  $\beta$ -escisión (G). Si las funciones ácidas y metálicas se encuentran balanceadas, el reordenamiento de los iones carbenios es el paso limitante de velocidad [9]. Los iones alquilcarbenio liberan olefinas que se hidrogenan dando alcanos sobre sitios metálicos. El craqueo de iones carbenio adsorbidos produce iones carbenios menores y fragmentos de alquenos, los cuales son inmediatamente hidrogenados o son adsorbidos dando otro ion carbenio. Los isómeros

monoramificados pueden convertirse a diramificados y luego los isómeros diramificados en isómeros triramificados. El mecanismo de  $\beta$ -escisión involucra la producción de un ión carbenio primario el cual posee muy alta energía de activación y no es posible en condiciones de reacción suaves. Esto no nos permite explicar resultados experimentales de nuestro sistema reaccionante, tales como baja formación de  $C_1$  y  $C_2$ , alta ramificación en los productos de craqueo y un fuerte aumento en el craqueo con alimentaciones mayores a 7 carbonos (Tabla 2.6).

**Tabla 2.6** Hidroisomerización de n-C<sub>6</sub>, n-C<sub>8</sub> y n-C<sub>10</sub> a 300 °C y 1 atm sobre PtWZ (15% W, 1% Pt). WHSV=4, H<sub>2</sub>/HC] molar =6.

	n-C <sub>6</sub>	n-C <sub>8</sub>	n-C <sub>10</sub>
<b>X [%]</b>	71.6	82.0	99.9
<b>S<sub>C1</sub> [%]</b>	0.0	0.0	0.0
<b>S<sub>C2</sub> [%]</b>	0.1	0.0	0.0
<b>S<sub>ISO</sub> [%]*</b>	0.4	49.8	54.3
<b>S<sub>iCx</sub> [%]**</b>	98.0	32.0	1.0

X: conversión; S: selectividad; ISO: isómeros totales; iCx: isómeros de la n-parafina alimentada.

\*Selectividad a los isómeros de los productos de craqueo.

\*\*Selectividad a isómeros del producto alimentado

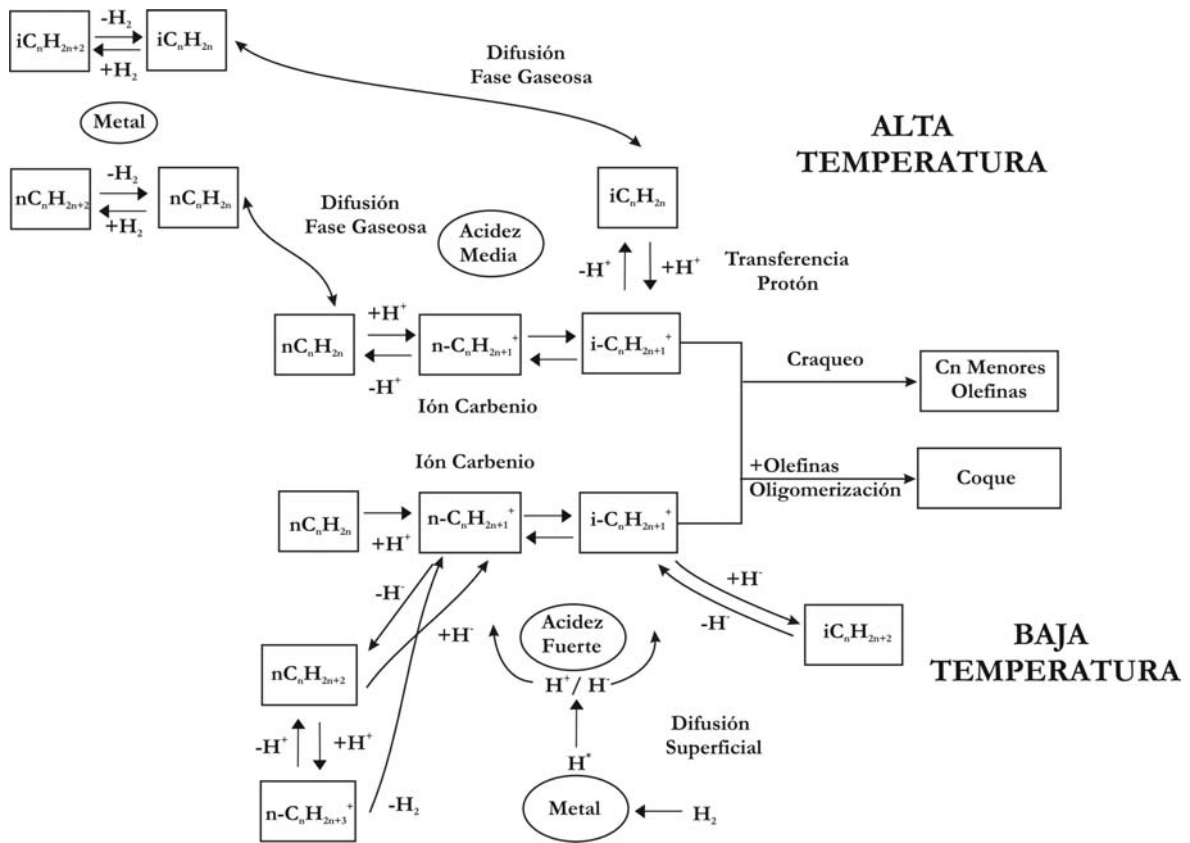
Los resultados se explican mejor considerando la hipótesis de Sie et al. [16,17] quienes proponen un nuevo mecanismo el cual asume que ciclopropano protonado (PCP) es el intermediario de reacción, lo cual evita la necesidad de iones carbenios primarios como intermediarios.

Otros autores encuentran otros reparos al mecanismo bifuncional. Venkatesh [18] encontró que la adición de olefinas en la alimentación de n-heptano u otros hidrocarburos lineales mas pesados, inhiben el hidrocraqueo sobre catalizadores de zirconia con Pt, y lo analizan como un indicador que el mecanismo de reacción no involucra una deshidrogenación catalizada por

metal a olefinas. Ellos sostienen que el hidrocrqueo de n-C<sub>7</sub> y alcanos más pesados se lleva a cabo vía un mecanismo unimolecular y que las olefinas no son precursoras del carbocatión.

Una revisión aún más crítica al mecanismo bifuncional original es la realizada por Hattori et al. [19] y Parera et al. [20]. Estos autores proponen que sobre algunos catalizadores, especialmente el catalizador PtSZ la isomerización procede por un mecanismo bifuncional no clásico.

**Figura 2.5** Esquema bifuncional no clásico de hidroisomerización de n-hexano.



Las bases de esta teoría son: (i) A bajas temperaturas, típicas de algunos procesos de isomerización, la concentración de olefinas es demasiado baja según el equilibrio termodinámico y no puede explicar la magnitud de la velocidad de reacción encontrada. (ii) Sobre ácidos muy fuertes y a bajas temperaturas la velocidad de desorción de los alquenos es muy baja y por ende las olefinas o están adsorbidas o reaccionan en el sitio para dar depósitos

carbonosos. (iii) Sobre catalizadores  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  la función deshidrogenante está inhibida. (iv) El ciclo catalítico que va de ión carbenio adsorbido a isoparafina no ocurre por desprotonación de la olefina e hidrogenación de la olefina sino por transferencia de hidruro desde hidrógeno o desde otra parafina. (v) El ión carbenio puede producirse por abstracción de hidruro sobre un sitio ácido muy fuerte, no solamente por protonación de olefinas. (vi) Mientras que la transferencia entre los sitios metálicos y ácidos es en fase gas en el mecanismo clásico, en el no clásico puede suponerse que ocurre por difusión superficial de especies activadas (hidrógeno atómico). (vii) El hidrógeno juega un rol adicional al incrementar la densidad de sitios Brønsted por reducción de ácidos Lewis superficiales.

### 2.3 *Estructura de catalizadores ácidos*

Debido a legislaciones ambientales más severas destinadas a disminuir los niveles de contaminación el uso de catalizadores sólidos ácidos ha sido promovido desde hace tiempo en las refinerías para reemplazar a la primera generación de catalizadores de isomerización altamente corrosivos, peligrosos y contaminantes, catalizadores del tipo Friedel-Crafts que isomerizaban n-pentano y n-hexano a bajas temperaturas, pero que constituían un riesgo para las instalaciones y el medio ambiente.

El desarrollo de catalizadores bifuncionales llevó a la preparación y uso del catalizador tipo Pt sobre alúmina. Este catalizador tenía poca vida útil debido al envenenamiento del metal noble por contaminantes de la alimentación. Además, dada la baja acidez del soporte, la necesidad de altas temperaturas para activar las parafinas determinaba limitaciones termodinámicas a la conversión y selectividad a isómeros ramificados. Una mejora al catalizador se realizó al promover la acidez del soporte. Los nuevos catalizadores eran catalizadores de Pt sobre alúmina clorada, similares a los primeros utilizados en reformado catalítico, pero con una concentración de

sitios ácidos fuertes mayor. Estos catalizadores poseen gran actividad y selectividad a bajas temperaturas pero los sitios ácidos son lábiles y requieren de una purificación profunda de la alimentación para eliminar agua y oxigenados.

Luego aparecieron los catalizadores zeolíticos bifuncionales. La función ácida es aportada por el soporte y la función hidro/deshidrogenante por el metal noble (Pt o Pd). Los avances en este campo son en busca de catalizadores que conduzcan a una mejor regio y estereo selectividad. Las dimensiones y la geometría de la estructura porosa interna de las zeolitas pueden resultar importantes, favoreciendo ciertas reacciones e impidiendo otras. Por otro lado no sólo importa la fuerza ácida del sólido, sino también el tipo de acidez (Bronsted y Lewis) para mejorar la actividad y selectividad.

El descubrimiento de la superacidez en sólidos ha despertado gran interés. La zirconia modificada con sulfato o tungsteno, son sólidos ácidos cuya actividad para la isomerización y craqueo es atribuida a su superacidez [21]. Otros autores han cuestionado la idea de que estos materiales son realmente superácidos [22-24]. Superácidos son aquellos materiales que poseen una acidez mayor a la del ácido sulfúrico 100% en la escala de Hammett. Entre estos superácidos encontramos materiales líquidos y sólidos como: zeolita H-ZSM-5, resina Nafion-H, ácido fosfomolibdotúngstico (heteropoliácido), zirconia promovida con sulfato, ácidos combinados  $\text{SbF}_5\text{:HF}$ , etc.

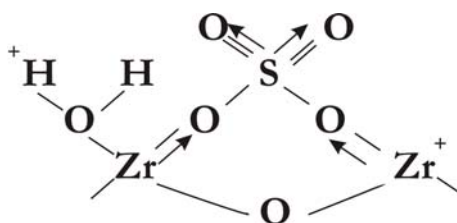
En 1970 Hino y Arata [21,25] observaron que los óxidos metálicos tratados con azufre,  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eran capaces de isomerizar n-butano a bajas temperaturas, como los ácidos fuertes o los superácidos ( $\text{SbF}_5\text{-HF}$  y  $\text{SbF}_5\text{-FSO}_3\text{H}$ ).

Modificaciones de la zirconia con otros aniones, como  $\text{WO}_4^{2-}$  [26], también pueden generar sitios de acidez fuerte sobre la zirconia. A pesar que

la actividad catalítica es menor comparada con los catalizadores de SZ, los catalizadores de WZ son más estables.

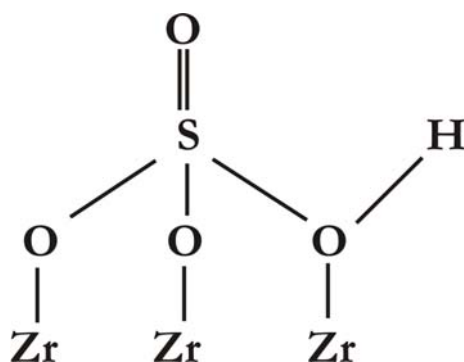
Farcasiu et al. [27] proponen que la función principal de los catalizadores de sulfato zirconia es como agente oxidante. Muestran al sulfato zirconia como aceptor de electrones, parte de los grupos sulfatos se reducen a sulfito y su habilidad como oxidante se incrementa al combinarse con la zirconia. Ellos creen que la generación de iones carbenios es un proceso de oxidación-reducción. Han sugerido también que los grupos sulfatos activos de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  presentan una estructura bidentada puente (esquema 1). De acuerdo con este modelo, la fuerza de los sitios Lewis  $\text{Zr}^{+4}$  aumenta por el efecto inductivo de los grupos sulfatos. Este modelo demuestra también que es posible convertir los sitios Lewis en Brönsted por adsorción de agua.

Esquema 1



Riemer et al. [28] proponen la estructura presentada en el esquema 2. Relacionan el origen de los sitios Brönsted a grupos hidroxilos puente. El espectro MAS NMR del  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  muestra una banda a  $\delta = 5.85$  ppm, 2 ppm menor que la zirconia pura y mayor que la zeolita HZSM-5 (4.3). El cambio químico del H está relacionado con la fuerza ácida de grupos OH. Si no hay formación de enlace H las propiedades ácidas de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solo pueden ser debidas a la alta electronegatividad de  $\text{Zr}^{+4}$ .

## Esquema 2

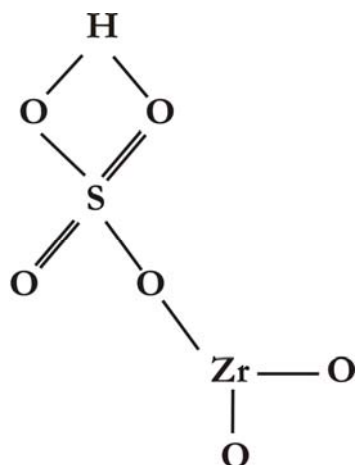


Sin embargo, otros ensayos muestran que la acidez de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  es similar al del ácido sulfúrico, y que  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  no es superácida. Los estudios de la interacción de 4-nitrotolueno y 4-nitrofluorobenceno con  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  usando espectroscopia UV muestran un cambio de color en la titulación Hammett, demostrando que la fuerza ácida del  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  es similar a la del ácido sulfúrico al 100% [29].

Mediante el uso de espectroscopia IR con CO y benceno como moléculas sonda Kustov [30] observó que ambos sitios Brønsted y Lewis de la zirconia aumentan su acidez con la sulfatación. Además, la adsorción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  indica que al modificarse con sulfato la zirconia se debilita su capacidad de polarización. Sin embargo, el cambio del grupo OH después de la adsorción de benceno es menor que para la HZSM-5. De esta manera la fuerza ácida de los sitios Bronsted  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  es mas débil que para H-X-zeolita. El modelo (esquema 3) propuesto por estos autores aumenta su capacidad como aceptor de electrones de la zirconia tricoordinada, la cual es atribuida al efecto inductivo de grupo sulfato o a la interacción directa de la Zr con un átomo de oxígeno del grupo sulfato.

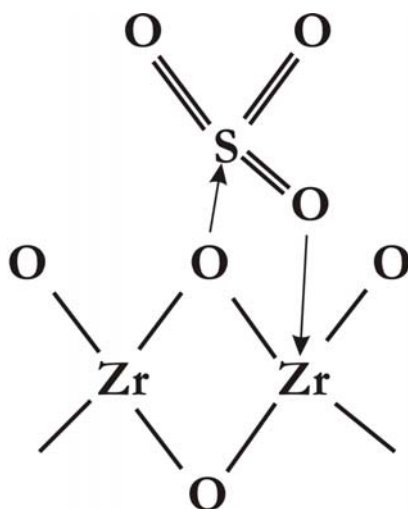


Esquema 3



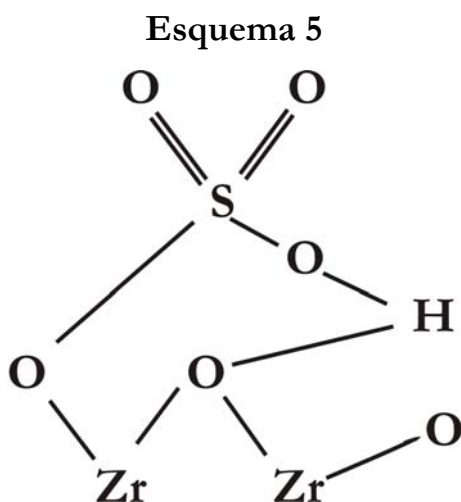
Otra estructura sugerida para los grupos sulfatos es la propuesta por Babou et al. [31] basado en estudios de IR (esquema 4). El catalizador de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  se considera un añadido de ácido sulfúrico en un estado muy sensible a la deshidratación. En altas condiciones de deshidratación,  $\text{SO}_3^{\text{ads}}$  exhibe altísimas propiedades ácidas Lewis; mientras que en condiciones medias de deshidratación,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{HSO}_4^-$  producen acidez Brönsted fuerte, la cual se asemeja a la del ácido sulfúrico.

Esquema 4

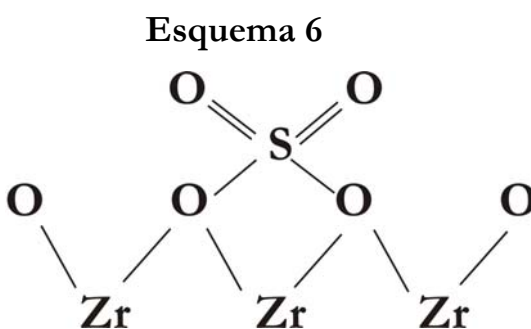


Adeeva et al. [32] basados en mediciones IR y NMR, concluyeron que la acidez Brönsted de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  es mas débil que HZSM-5 y zeolita H-Y y que su acidez Lewis es menor que la de  $\text{Al}^{+3}$  de coordinación trigonal de la alúmina  $\gamma$ . Estos autores atribuyen el cambio químico de la línea NMR del

protón de SZ a un puente de hidrógeno y no a superacidez. Además los autores proponen que la estructura de los grupos OH de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  es similar a la del protón LF de la zeolita H-Y. (Esquema 5).



Yamaguchi [33] postula que los sitios ácidos Lewis de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  son responsables de la activación de los alcanos a baja temperatura, lo cual se confirma por espectroscopía FTIR de piridina. Cuando la piridina es evacuada a 500 °C, solamente se observan sitios Lewis. Los autores sugieren que la estructura catalíticamente activa o las especies responsables de las propiedades ácidas, involucran una estructura orgánica de sulfato con un catión metálico, el cual actúa como ácido Lewis, como muestra el esquema 6.

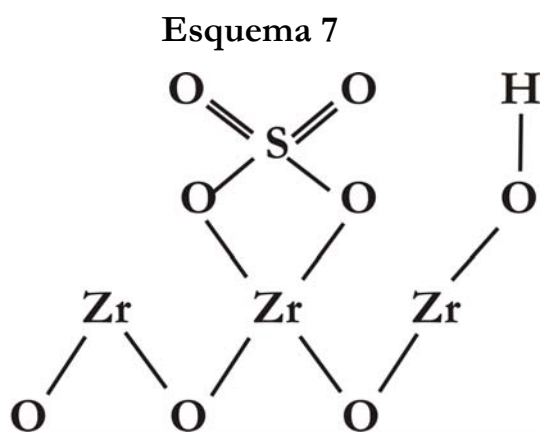


Los sitios Lewis fuertes también son confirmados por IR de CO a 300 K. La conversión de sitios ácidos Lewis en Brønsted por rehidratación de sulfato zirconia activada fue demostrada usando espectroscopia IR de piridina [34,35]. El efecto negativo de la hidratación y adsorción de CO sugiere que los sitios

Lewis  $Zr^{+4}$  de coordinación insaturada insaturada son cruciales para la reacción de alcanos a baja temperatura [34,36].

En la actualidad, existe un consenso sobre sulfato zirconia activa, cuando se evacua a 300 °C-450 °C, no solo posee acidez Lewis sino también acidez Brönsted. Arata et al. [37], señalan la importancia de la acidez Brönsted, ya que la superacidez de la sulfato zirconia fue medida utilizando el indicador de Hammett, el cual es solo válido para fuerza ácida tipo Brönsted. Ward y Ko [38] proponen que la acidez Brönsted de  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  generada de los grupos superficiales OH y de la habilidad de donar protones, se fortalece por el efecto inductivo del grupo funcional S=O, como se muestra en el esquema 7. Adeeva et al. [25] y Kustov et al. [26] atribuyen la acidez Brönsted a las especies bisulfatos en vez de los grupos OH directamente unidos a los átomos de zirconia.

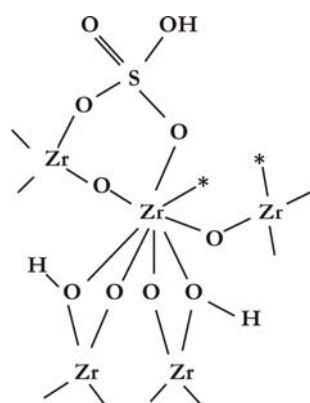
Contrario al efecto negativo de la hidratación [34], Song et al. [40] y Dumesic et al. [41] reportan el efecto promotor de una cantidad mínima de agua sobre la actividad catalítica. La actividad catalítica de un catalizador calcinado *ex situ*, el cual fue hidratado antes de activarse a 250 °C, fue mucho mayor que el de las muestras calcinadas *in situ*.



La conversión directa de alcanos en compuestos que contiene grupos carbonilos en presencia de  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  fue reportada por Stepanov et al. [42]. En este sentido la baja actividad en las reacciones de isomerización podría no ser resultado del bloqueo de sitios ácidos Lewis sino de un cambio en la ruta

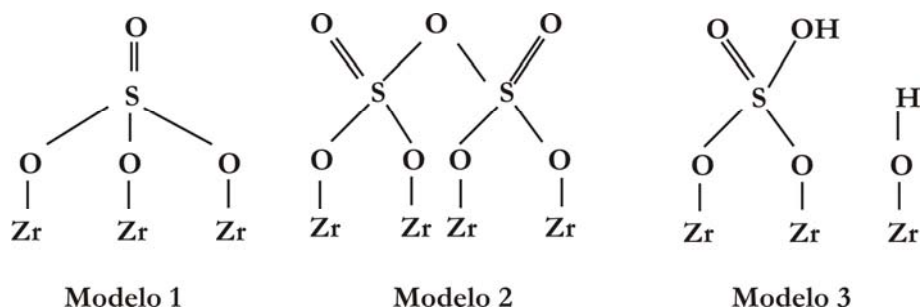
de reacción de isomerización a carbonilación. Además varios autores, han atribuido la actividad catalítica a un efecto sinérgico entre ambos tipos de sitios ácidos. La estructura de sitio activo propuesta por Clearfield et al. [43] (esquema 8) involucra sitios ácidos Brönsted y Lewis. El grupo bisulfato actúa como un sitio ácido Brönsted de acidez fuerte debido al efecto electrónico de la cercanía de los sitios Lewis. Esto es consecuencia de la combinación del bisulfato con un sitio ácido adyacente Lewis, que es responsable de la acidez fuerte. Similarmente Morterra et al. [44] se basan en datos de microcalorimetría e IR para postular el efecto sinérgico de los sitios Brönsted y Lewis para la generación de acidez fuerte de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ .

**Esquema 8**



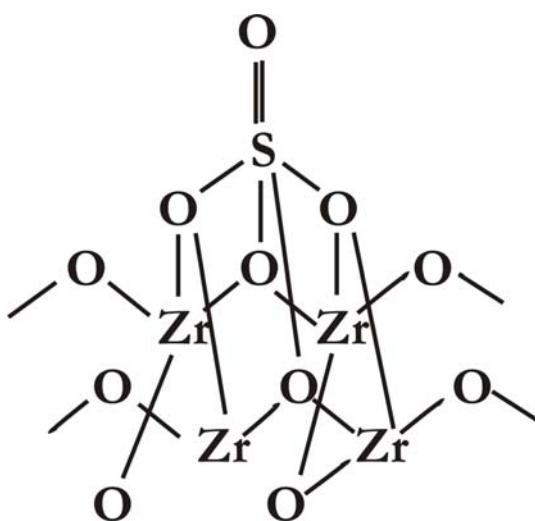
Dado que la acidez fuerte de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  se genera por el agregado de las especies sulfatos, el estado del sulfato es un punto de estudio. Basándose en mediciones de IR Yamaguchi [33] postula que las especies sulfato superficiales después de la hidratación son similares a las especies inorgánicas bidentadas quelantes. Al remover el agua se forma una especie sulfato orgánica con un carácter covalente fuerte del enlace S=O, como se muestra en el esquema 6. El modelo propuesto por Arata [45] también involucra sulfatos bidentados (esquema 1) pero en lugar de átomos de Zr simple quelantes, los sulfatos puentes se encuentran enlazados a dos átomos de Zr.

### Esquema 9



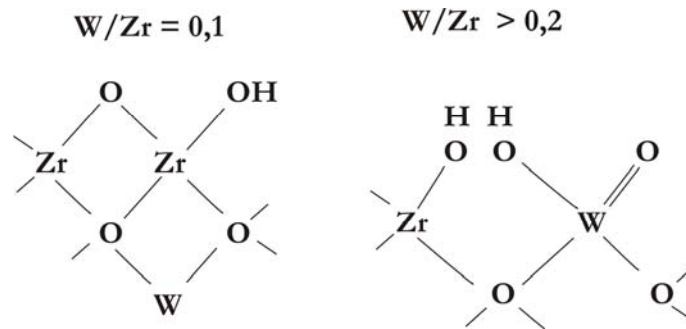
Basándose en experiencias de IR, Lavalley et al. [46] proponen un modelo estructural (esquema 9, modelo 1) de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  con especies tridentadas que contienen solamente un  $\text{S}=\text{O}$ . Los catalizadores de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  con alto contenido de S, forman especies polisulfatos (esquema 9, modelo 2). Sin embargo, en presencia de humedad, la estructura representada en el modelo 1 forma puentes bidentados (modelo 3), que explica el aumento de la acidez Brönsted. Riemer et al. [27] sugieren la existencia de un grupo  $\text{HSO}_4^{-1}$  en la superficie, (banda de estiramiento O-H a  $3650\text{ cm}^{-1}$ ). White et al. [47] proponen una estructura de azufre penta-coordinado en la sulfato zirconia activa (esquema 10).

### Esquema 10



Los óxidos de tungsteno soportados sobre zirconia también muestran superficies fuertemente ácidas. La zirconia sin promover posee sitios de acidez débil ( $H^{\circ}=4.8\sim 1.5$ ), la cual aumenta con el agregado de  $WO_3$ . El W aparece en la superficie del catalizador para  $W/Zr \geq 0.2$  [48]. Para bajos contenidos de W los sitios ácidos son generados por interacción entre  $Zr-OH$  y el ión W del bulk. Con alto contenido de W en la superficie, el grupo funcional  $W-OH$  actúa como sitio ácido. Las medidas de ESR de  $O_2^-$  sugiere que hay dos clases de sitios dadores de electrones que adsorben oxígeno. Estos sitios dadores de electrones involucran una baja valencia de la zirconia y del tungsteno unidos al oxígeno superficial (esquema 11) [49].

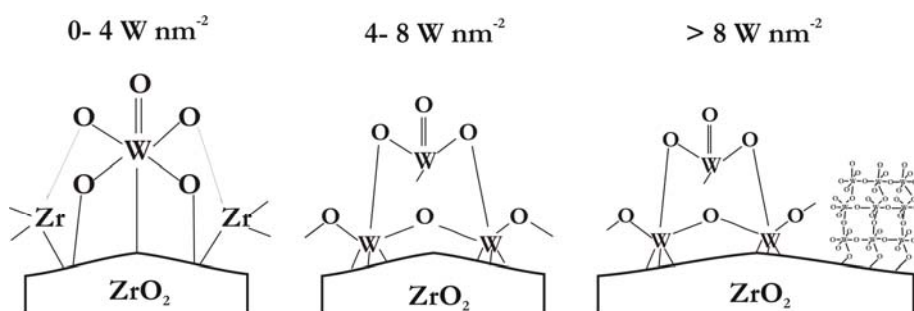
### Esquema 11



Barton et al. [50] mediante espectroscopia UV-vis, quimisorción de  $CO_2$  y espectroscopía Raman estudiaron la estructura de las especies de óxidos de tungsteno presentes. Ellos distinguen tres regiones de cobertura de  $WO_x$  sobre  $ZrO_2$  con el aumento de la densidad superficial de  $WO_x$  (esquema 12): región menor a una monocapa ( $0 - 4 W nm^{-2}$ ), región de politungstatos ( $4 - 8 W nm^{-2}$ ) y región donde coexisten politungstatos y  $WO_3$  cristalino ( $> 8 W nm^{-2}$ ). En la región menor a una monocapa existen especies de  $WO_x$  octaédrica distorsionada bien dispersa sobre la superficie de  $ZrO_2$ . Estas especies muestran un “absorption energy edge” (aee) constante, son difíciles de reducir y contienen pocos sitios ácidos. Para una densidad superficial intermedia  $WO_x$ , la aee disminuye, aumenta el tamaño de  $WO_x$  y las especies son más reducibles. A altas densidades de  $WO_x$ , coexisten una monocapa de poli-

tungstato con cristales de  $\text{WO}_3$ . El crecimiento de cristales de  $\text{WO}_3$  resulta en velocidades bajas de isomerización de o-xileno porque las especies  $\text{WO}_x$  se vuelven inaccesibles a los reactivos. Los autores postulan que los sitios ácidos fuertes superficiales de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  se forman por una reducción leve de los politungstatos dominantes en presencia de  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente. Estos sitios  $\text{H}^{\delta+}$  (acidez Brönsted) se formarían en politungstatos grandes de manera que el electrón abstraído del H se deslocalice en especies octaédricas vecinas.

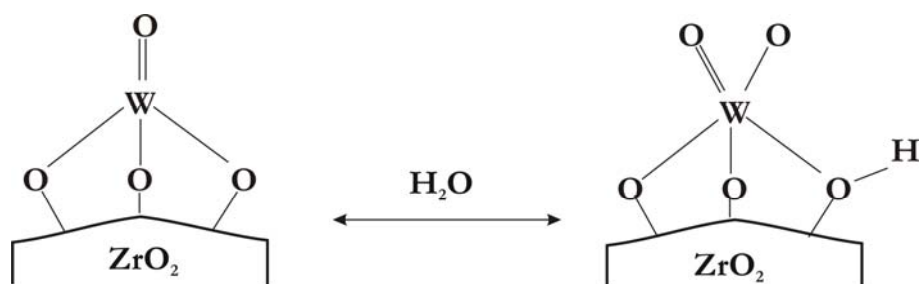
### Esquema 12



Gutierrez et al. [51] estudian los centros de óxidos de tungsteno sobre distintos soportes (alúmina, titania y zirconia). Las especies superficiales  $\text{WO}_x$  presentan en cada caso diferencias en la longitud y fuerza del enlace  $\text{W}=\text{O}$ . Este enlace es más fuerte sobre la alúmina. El aluminio del soporte causa una menor basicidad de los óxidos superficiales aniónicos de este soporte, que se corresponde bien con la alta acidez de sus sitios catiónicos superficiales. La basicidad de los óxidos aniónicos a los cuales se unen las especies tungsteno, determinan la longitud y fuerza de los enlaces  $\text{W}=\text{O}$ . En el caso de la zirconia el enlace  $\text{W}=\text{O}$  es el más débil. La acidez observada de los sitios Lewis indica que existen cationes coordinativamente insaturados de coordinación 4 o 5. En las experiencias de IR, se observa que las especies de óxido de tungsteno promueven la acidez Brönsted. Es posible que esta acidez Brönsted se debe a una deshidratación incompleta de los sitios tungsteno durante el desgasado. Los autores proponen que la acidez Brönsted proviene de centros de tungsteno en la superficie, que están en forma hidratada. Los sitios de acidez

Lewis (forma deshidratada) y acidez Brønsted (forma hidratada) se muestran en el esquema 13.

Esquema 13



Estudios de ESR muestran que el estado electrónico del W difiere de soporte en soporte. La energía de la transición electrónica  $O_2^- \rightarrow W_6^+$  es mayor para la alúmina que para la zirconia. Esta diferencia lleva a un comportamiento químico distinto en reacciones que involucran un camino redox. Se concluye que para  $WO_x/ZrO_2$  existe un balance de acidez y propiedades redox óptimo que puede ser origen de su comportamiento como catalizador en la isomerización estructural de alcanos.

#### 2.4 Rol del Hidrógeno y del Platino en los catalizadores $PtSO_4^{2-}ZrO_2$ y $PtWO_xZrO_2$ .

Los catalizadores de zirconia promovidos con sulfato o tungsteno son activos para la hidroconversión (isomerización y craqueo) de parafinas largas. Los catalizadores de  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  son más activos, menos estables y poseen una mayor actividad craqueante. La isomerización de n-C<sub>8</sub> a i-C<sub>8</sub> y la isomerización-craqueo a i-C<sub>4</sub> e i-C<sub>5</sub> son mayores para el catalizador de  $WO_x/ZrO_2$ . Un agregado de 0.1% de Pt produce un aumento de la actividad catalítica (conversión) y de la estabilidad [52, 53].

Muchos autores proponen que los catalizadores de zirconia promovidos con oxoaniones y Pt siguen un mecanismo bifuncional [54-57]. Sin embargo muchos resultados no se explican con esta teoría y otros autores recurren a



modelos alternativos. Grau et al. [52] consideran que los catalizadores  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  promovidos con Pt muestran un comportamiento diferente de un mecanismo clásico bifuncional. Esta diferencia la adjudican a la fuerte interacción del metal con el soporte; las propiedades metálicas del Pt se encuentran disminuidas debido a esta interacción y no alcanzan para producir la des/hidrogenación de olefinas. La actividad craqueante de estos soportes se encontraría también disminuída por la presencia del metal.

La influencia del platino e hidrógeno sobre la acidez de la zirconia modificada con oxoaniones ha sido extensamente estudiada y se han propuesto varias teorías [58,59]. Shishido y Hattori [60] proponen para los catalizadores de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  que la molécula de hidrógeno es adsorbida por el Pt y que se disocia en dos átomos de H. El átomo de hidrógeno adsorbido sobre el Pt se mueve al soporte y migra a sitios ácidos Lewis donde los átomos de H liberan un electrón convirtiéndose en  $\text{H}^+$ . El  $\text{H}^+$  se estabiliza con un átomo de oxígeno cercano al sitio ácido Lewis y actúa como un sitio activo para las reacciones catalizadas por ácidos. Los sitios ácidos Lewis se debilitan al aceptar un electrón. El segundo átomo de H puede reaccionar con el sitio Lewis aceptando un electrón para formar enlace con un sitio Lewis. Por evacuación de hidrógeno en la fase gas ocurre el proceso inverso, es decir, se restaura el sitio ácido Lewis y se elimina el protón. De esta manera el sitio ácido protonado se genera o se elimina en respuesta a la presión de hidrógeno en la fase gaseosa.

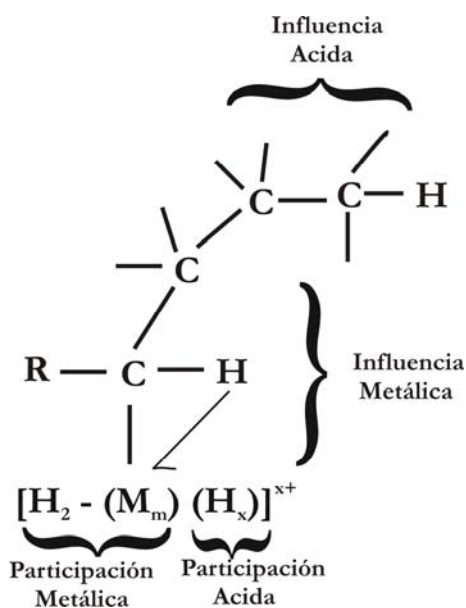
Otro trabajo reportado observa cambios durante la quimisorción de hidrógeno que se acompañan de una pérdida reversible de la actividad en isomerización de pentano. Esta pérdida de actividad ácida en los catalizadores de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  por reducción de las oxoespecies es reversible. La actividad ácida alta puede restaurarse por tratamientos de oxidación en condiciones medias, por ejemplo a  $350^\circ\text{C}$  [57]. Los autores proponen que las oxoespecies presentes en el catalizador (de 16% W) son responsables por la pérdida de

capacidad de quimisorción de hidrógeno. A presión atmosférica los datos de TPR sugieren que estas oxoespecies de tungsteno reducibles a baja temperatura han sido parcialmente reducidas en las condiciones de isomerización del pentano en el caso del catalizador Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Esto no ocurre en el caso del catalizador WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sin Pt. A temperatura ambiente se observa spillover de hidrógeno en los catalizadores de Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> consistente con la presencia de WO<sub>3</sub> observado por ensayos de TPR. Una carga de W mas baja (8.4%) en Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> y Pt/ZrO<sub>2</sub> no produce generación de hidrogeno activado que difunda superficialmente por spillover.

Otra explicación del rol del Pt e hidrógeno es aportado por Demirci [61]. En este reporte se estudiaron las reacciones de nC<sub>7</sub>, nC<sub>8</sub> y nC<sub>9</sub> con catalizadores de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> con distintos metales (Pt, Pd e Ir). En estos catalizadores sólidos ácidos, la longitud de la molécula afecta la reactividad. El n-heptano parece comportarse como una molécula de transición entre los alcanos, que bien se isomerizan preferencialmente como en el caso de nC<sub>4</sub> a nC<sub>6</sub> o que se craquean principalmente, como el caso de los alcanos de más de 7 átomos de carbono.

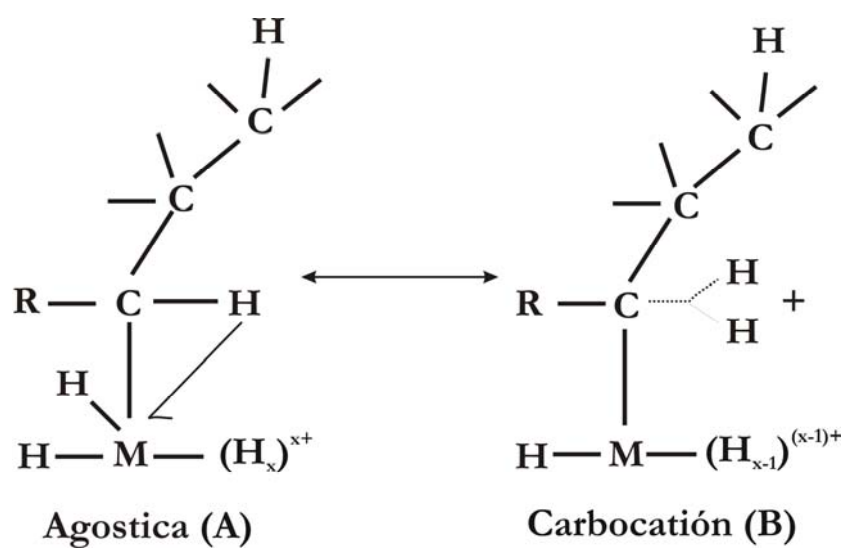
La variación de la actividad de estos catalizadores con la temperatura de reacción esta en contradicción con el mecanismo bifuncional clásico y el paso de adsorción disociativo. Sus resultados son mas bien a favor de un modelo de aducto protón-metal (Figura 2.6), [(H-M<sub>m</sub>) (H<sub>x</sub>)<sup>x+</sup> ] y un paso de adsorción disociativa.

**Figura 2.6** Modelo de aducto protón-metal



Este aducto reúne los sitios metálicos y ácidos. Además, la presencia de una especie agóstica (Fig. 2.7), como las especies adsorbidas, explica la diferencia en la selectividad a isómeros observados por los catalizadores de sulfato zirconia promovidos con metal cuando ambos metales son inactivos en la ruptura de carbono-carbono. De hecho, la interacción  $M^{\delta-}H-C$  parece surgir entre el centro electro deficiente del metal y un enlace de C-H del alquilo.

Figura 2.7 Especie agóstica.



## REFERENCIAS

- [1] E. F. Stull, G. C. Westrum, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969.
- [2] F. D. Rossini, K.S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel; Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. American Petroleum Institute Research Project 44, Pittsburgh, Carnegie Press, 1953.
- [3] NIST Chemistry Webbook.
- [4] R. C. Reid, T. K. Sherwood; *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Co., New York, 1959.
- [5] A. Perdih, F. Perdih, *Acta Chim. Slov.* 53 (2006) 306–315.
- [6] A. Alvarez, J. Ancheyta, J.A.D. Muñoz, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1133–1144.
- [7] J. A. Martens, M. Tielen, P. A. Jacobs, *Stud.Surf. Sci. Catal.* 26 (1989) 239.
- [8] J. Weitkamp, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 550.
- [9] Y. Liu, C. Liu, Z. Tian, L. Lin, *Energy Fuel* 18 (2004) 1266.
- [10] F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, *J. Catal.* 162 (1996) 179.
- [11] J. M. Campelo, F. Lafont, J. M. Marinas, *Appl. Catal. A* 170 (1998) 139.
- [12] M. J. Gigis, Y. P. Tsao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 386.
- [13] J. Walendziewski, B. Pniak, *Appl. Catal. A* 250 (2003) 39.
- [14] J. A. Martens, P. A. Jacobs, J. Weitkamp, *Appl. Catal.* 20 (1986) 239.
- [15] T. S. Chou, N. Y. Chen, G. G. Karsner, C. R. Kennedy, R. B. Lapierre, US Patent 5,419,830 (1996).
- [16] S. T. Sie; *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1881.
- [17] S. T. Sie; *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 403.
- [18] K. R. Venkatesh, J. Hu, W. Wang, G. D. Holder, J. W. Tierney, I. Wendre; *Energy & Fuels* 10 (1996) 1163.
- [19] H. Hattori; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 77 (1993) 69.

- [20] J. C. Parera; *Catalytic Naphtha Reforming*, Marcel Dekker, 2nd Ed., p. 100.
- [21] K. Arata, H. Matsushashi, M. Hino and H. Nakamura; *Catal. Today* 81 (2003) 17.
- [22] T.K. Cheung, B.C. Gates; *Chemtech* 27 (1997) 28.
- [23] B. Umansky, J. Engelhardt, W.K. Hall; *J. Catal.*, 127 (1991) 128.
- [24] D. Farcasiu, A. Ghenciu, J.Q. Li; *J. Catal.* 158 (1996) 116.
- [25] K. Arata; *Appl. Catal. A* 146 (1996) 3.
- [26] K. Arata, M. Hino; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1259.
- [27] D. Facasiu, A. Ghenciu, J. Qi Li; *J. Catal.* 158 (1996) 116–127.
- [28] T. Riemer, D. Spielbauer, M. Hunger, G.A.H. Mekhemer, H. Knozinger; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1994) 1181.
- [29] B. Umansky, W. K. Hall; *J. Catal.* 124 (1990) 97.
- [30] L. M. Kustov, V. B. Kazansky, F. Figueras, D. Tichit; *J. Catal.* 150 (1994) 143.
- [31] F. Babor, G. Coudurier, J.C. Vedrine; *J. Catal.* 152 (1995) 341.
- [32] V. Adeeva, J. W. de Haan, J. Janchen, G. D. Lei, V. Schunemann, L. J. M. van de Ven, W. M. H. Sachtler, R. A. van Santen; *J. Catal.* 151 (1995) 364.
- [33] T. Yamaguchi; *Appl. Catal.* 61 (1990) 1.
- [34] R. A. Comelli, C. R. Vera, J. M. Parera; *J. Catal.* 151 (1995) 96.
- [35] F. Babor, G. Coudurier, J. C. Vedrine; *J. Catal.* 152 (1995) 341.
- [36] C. Monterra, G. Cerrato, S. Di Ciero, M. Signoretto, A. Minesso, F. Pinna, G. Strukul; *Catal. Lett.* 49 (1997) 24.
- [37] K. Arata; *Adv. Catal.* 37 (1990) 165.
- [38] D. A. Ward, E. I. Ko; *J. Catal.* 157 (1994) 321.
- [39] L. M. Kustov, V. B. Kazansky, F. Figueras, D. Tichit; *J. Catal.* 150 (1994) 143.
- [40] S. X. Song, R. A. Kydd ; *J. Chem.Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 1333.

- [41] M. R. Gonzalez, J. M. Kobe, K. B. Fogash, J. A. Dumesic; *J. Catal.* 160 (1996) 290.
- [42] M. V. Luzgin, A. G. Stepanov, V. P. Shmachkova, N. S. Kotsarenko; *J. Cata.* 203 (2001) 273.
- [43] A. Clearfield, G. P. D. Serrete, A.H. Casi-Syed; *Catal. Today* 20 (1994) 295.
- [44] C. Monterra, G. Cerrato, V. Bolis, S. Di Ciero, M. Signoretto; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1179.
- [45] M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata; *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 477.
- [46] M. Bensitel, O. Saur, J. C. Lavalley, B. A. Morrow; *Mater. Chem. Phys.* 19 (1988) 147.
- [47] R. L. White, E. C. Sikabwe, M. A. Coelho, D. E. Resasco; *J. Catal.* 157 (1995) 755.
- [48] S. Hasegawa, T. Tanaka, M. Kudo, H. Mamada, H. Hattori, S. Yoshida; *Catal. Letter* 12 (1992) 255.
- [49] M. Kudo, Y. Yoshinaga, S. Hasegawa; *Studies in Surf. Science and Catal.* 90 (1994) 549.
- [50] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia; *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 630.
- [51] A. Gutiérrez-Alejandre, P. Castillo, J. Ramírez, G. Ramis, G. Busca; *Appl. Catal. A* 216 (2001) 181–194.
- [52] J. M. Grau, J. C. Yori, J. M. Parera; *Appl. Catal. A* 213 (2001) 247–257.
- [53] M.G. Falco, S.A. Canavese, R.A. Comelli, N.S. Fígoli *App. Catal. A* 201 (2000) 37–43.
- [54] H.C. Wu, L.J. Leu, C. Naccache, K.J. Chao; *J. Mol. Catal. A* 127 (1997) 143.
- [55] E. Iglesia, S. L. Soled, G. M. Kramer; *J. Catal.* 144 (1993) 238.
- [56] U.B. Demirci, F. Garin *J. Mol. Catal. A* 188 (2002) 233.

- [57] J.G. Santiesteban, D.C. Calabro, W.S. Borghard, C.D. Chang, J.C. Vartuli, Y.P. Tsao, M.A. Natal-Santiago, R.D. Bastian; *J. Catal.* 183 (1999) 314.
- [58] K. Ebatini, H. Honno, T. Tanaka, H. Hattori; *J. Catal.* 135 (1992) 60.
- [59] K. Ebatini, J. Konishi, H. Hattori; *J. Catal.* 130 (1991) 257.
- [60] T. Shishido, H. Hattori; *Appl. Catal. A* 146 (1996) 157.
- [61] U. B. Demirci, F. Garin; *Catal. Lett.* 76 (2001) 1–2.



# *Capítulo 3*

*Preparación de Catalizadores y  
Técnicas de Caracterización  
Utilizadas*

### 3.1 Preparación de Catalizadores

#### 3.1.1 Objetivo

Parte del objetivo de esta tesis es estudiar la modificación de catalizadores bifuncionales Pt/sulfato-zirconia y Pt/tungstato-zirconia tradicionales, comúnmente usados en la reacción de cortes  $C_5$ - $C_6$ , para adaptarlos a la reacción de moléculas de parafinas pesadas de mucho mayor peso molecular. Estas modificaciones se concentran sobre la textura porosa del catalizador y sobre la naturaleza de la función ácida y resultan en la síntesis de nuevos catalizadores másicos y compuestos. La función metálica se preserva inalterada en su forma estándar, esto es, partículas de Pt presentes en cantidades de 0.5-1.0% y soportadas sobre la superficie. Estudios en nuestro grupo y en otros indican que de los muchos metales de transición con capacidad des/hidrogenante y de activación de hidrógeno, el Pt provee el balance metal/ácido más favorable para el hidrocraqueo de parafinas pesadas cuando este se realiza sobre catalizadores del tipo zirconia modificada con oxoaniones [1].

El desarrollo de nuevos materiales y su comparación con materiales estándar requerirá de la preparación de  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  y  $WO_x/ZrO_2$  por métodos tradicionales y el uso de nuevas técnicas. Los catalizadores a preparar serán del tipo:

i. *Tungsteno-zirconia másica ( $WO_x/ZrO_2$ ) estándar*: tendrá aproximadamente un 15% W y será preparada bien por co-precipitación de hidróxidos de W y Zr a partir de soluciones de oxiclورو de zirconio y metatungstato de amonio, o por impregnación con una solución de tungsteno.

ii. *Sulfato-zirconia másica ( $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ) estándar*: tendrá aproximadamente un 7% de S y será preparado por impregnación a humedad incipiente de ácido sulfúrico diluido (1-2 N) en xerogeles de hidróxido de zirconio.

iii. *Tungsteno-zirconia soportada sobre sílica de poro ancho ( $WO_x-ZrO_2/Si$ )*: se sintetizará la fase activa por hidrólisis controlada de n-propóxido de zirconia

sobre los silanoles (grupos OH) de la sílica. Se producirán catalizadores con contenidos de Zr de 0.5-1.5 monocapas nominales de zirconia.

iv. *Sulfato-zirconia hidrotratada* ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2^{\text{AG}}$ ): la zirconia es preparada de la manera estándar hasta la etapa de precipitación del gel y luego se utiliza un proceso de madurado hidrotérmico que modifica las propiedades texturales del hidróxido precipitado.

v. *Catalizadores compuestos*: se preparan por mezcla de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ . Se busca en este caso producir un catalizador con funcionalidad balanceada (craqueo principalmente sobre  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  e isomerización sobre  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ ). Se prevé que la composición óptima tenga una mayoría de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  (de acidez media) y una pequeña proporción de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  (acidez fuerte).

vi. *Catalizadores promovidos con Pt*: los catalizadores ácidos anteriores serán promovidos con Pt mediante impregnación a humedad incipiente con ácido cloroplatínico para mejorar la estabilidad del catalizador en reacción y promover un mecanismo de reacción bifuncional metal/ácido.

En el caso de los catalizadores másicos estándar (i) y (ii) además de realizar la preparación en laboratorio, se comparará las propiedades de estos materiales con otros similares de disponibilidad comercial. Estas muestras comerciales son fabricadas con un procedimiento similar con condiciones optimizadas para lograr una textura y acidez adecuadas a múltiples reacciones de interés práctico catalizadas por ácido. La disponibilidad de catalizadores másicos adecuados resulta de particular interés para definir los componentes de los catalizadores compuestos.

## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Reactivos

Los reactivos químicos usados en la síntesis de los catalizadores de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  se indican en la Tabla 3.1

**Tabla 3.1** Reactivos químicos utilizados en la preparación de catalizadores.

Reactivo	Marca	Pureza
Oxocloruro de Zirconio $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Strem Chemical	99.9998 % w/w
Hidróxido de amonio $\text{NH}_4\text{OH}$	Merck	5 M
Metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.99 % w/w
Ácido Sulfúrico $\text{H}_2\text{SO}_4$	Merck	2 N
Ácido cloroplatinico, $\text{PtCl}_6\text{H}_2$	Strem Chemicals	99.9 % w/w
Silica de poro ancho	Morton Thiokol	99.9% w/w
n-Proxido de Zr	Fluka	95%, 70% en n- propanol

Los catalizadores comerciales de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  fueron provistos por MEL Chemicals en la forma de polvos de hidróxido de zirconio sulfatado con un contenido de S del 7,6% (N° CAT XZO1249/01) e hidróxido de zirconio promovido con tungsteno con un contenido de W del 16% (N° CAT XZO 1251/01).

### 3.2.2 Síntesis de $\text{Zr}(\text{OH})_4$

El hidróxido de zirconio preparado en laboratorio se obtuvo mediante dos vías de síntesis diferentes:

Método I: síntesis de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  másico estándar.

- i. A la solución de oxiclورو de zirconia (13%) se le agrega gota a gota una solución de hidróxido de amonio hasta obtener un pH 10, mientras se agita fuertemente. El pH se monitorea continuamente.
- ii. El gel precipitado se mantiene 24 horas a temperatura ambiente (madurado).
- iii. Luego se lava con agua destilada desmineralizada hasta que no se detectan cloruros en la solución de lavado. Esto se determina mediante el agregado de  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  al líquido de lavado (test de Volhard-Charpentier).
- iv. Se filtra, se deja secar a temperatura ambiente toda la noche y luego se seca en estufa a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas.

Método II: síntesis de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  másico madurado hidrotérmicamente.

- i. A una solución de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0,4\text{ M Zr}^{4+}$ ) se le agrega una solución de hidróxido de amonio (5 M) en volumen igual al doble de la solución de zirconia inicial y bajo constante agitación.
- ii. El gel precipitado se mantiene 120 horas en un evaporador rotatorio Büchi a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  bajo suave reflujo. La temperatura se estabiliza mediante un baño de aceite. Se realizan luego 15-20 ciclos sucesivos de lavado con agua desmineraliza, decantación y eliminación de fase acuosa.
- iii. Luego el gel se filtra y se seca en estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  toda la noche.

### 3.2.3 Síntesis de Catalizadores $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

Estos catalizadores se prepararon por dos vías diferentes, de acuerdo al agregado de tungsteno. Ambos catalizadores fueron preparados con una concentración final de W del 16%.

Método III: Impregnación de Tungsteno.

- i. El W es agregado al hidróxido de zirconio preparado por el método I, mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente utilizando una solución de metatungstato de amonio.
- ii. El material impregnado se seca en estufa 12 horas a 110°C.
- iii. El sólido seco es calcinado a la temperatura elegida.

Método IV: Co-precipitación de tungsteno y zirconia.

- i. Se añade gota a gota bajo constante agitación una solución de hidróxido de amonio a la solución formada por oxiclورو de zirconia y metatungstato de amonio hasta obtener un pH 10.
- ii. El gel precipitado es madurado por 24 horas a temperatura ambiente.
- iii. Luego es lavado con agua destilada desionizada hasta que no se detecte cloruros en el líquido residual. Los cloruros se detectan mediante el agregado de  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  al líquido de lavado.
- iv. Se filtra, se deja secar a temperatura ambiente toda la noche y luego en estufa a 110°C por 12 horas.
- v. El sólido seco es calcinado a la temperatura elegida.

### 3.2.4 Síntesis de Catalizadores $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$

Se prepararon dos tipos de catalizadores utilizando la zirconia con y sin tratamiento hidrotérmico de madurado. (Z y Z<sup>AG</sup>).

Método V: Impregnación húmeda.

- i. El hidróxido de zirconio (Z y Z<sup>AG</sup>) es sumergido en una solución acuosa de ácido sulfúrico 1 N ( $10 \text{ ml g}^{-1} \text{ Zr}(\text{OH})_4$ ) por 1 hora.
- ii. Se filtra, y luego se seca en estufa a 110°C toda la noche.
- iii. El sólido seco es calcinado a la temperatura elegida.

### 3.2.5 Síntesis de Catalizadores $WO_x/ZrO_2$ soportado en Sílica.

Los catalizadores de tungsteno zirconia soportados sobre sílice y con contenidos de 25, 33 y 39 % de Zr se prepararon a partir de una sílica de  $300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y 7 nm de radio medio de poro y una solución de propóxido de zirconia al 70% en n-propanol.

Las muestras de  $ZrO_2$ -Si se sintetizaron mediante las técnicas de impregnación húmeda con un exceso de solución e impregnación a humedad incipiente (volumen de impregnación igual al volumen de poro), con un contenido de zirconia de 25% en ambos casos. Las muestras se identificaron como  $Zr^{SOL}Si$  (impregnación con solución en exceso) y  $Zr^{INW}Si$  (impregnación a humedad incipiente). La cantidad de Zr depositada (25%) corresponde al contenido equivalente teórico de 1 monocapa de  $ZrO_2$  (también se prepararon muestras con contenidos de 33 y 39 % equivalentes a 1.5 y 2 monocapas respectivamente).

Una monocapa de zirconia es una capa bidimensional de  $ZrO_2$  de un átomo de espesor y una densidad superficial de 8 átomos de Zr por nanómetro cuadrado. Este empacamiento corresponde al más estable termodinámicamente y es aproximadamente el empacamiento de los átomos de Zr en los planos  $\langle 101 \rangle$  o  $\langle 111 \rangle$ .

Antes de la impregnación, la sílica fue llevada a un tamaño de partícula de 35-80 mesh y secada a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  en estufa. La impregnación se realizó con una solución de n-propóxido de Zr en hexano (1:1 vol:vol). Esta solución fue usada para impregnar la sílica con una cantidad igual al volumen de poros. En el caso de la impregnación en exceso se utilizó la misma solución. Una cantidad fue colocada en un frasco y fue disuelta con hexano hasta un volumen de 6 ml de solución por gramo de sílica. La sílica se agrega a la solución agitando suavemente durante 1 hora. Luego la sílica se filtra y ambas muestras  $Zr^{SOL}Si$  y  $Zr^{INW}Si$  son secadas en estufa a  $110^\circ\text{C}$ .

Debido a la naturaleza higroscópica del n-propóxido de Zr y su tendencia a reaccionar con la humedad ambiente, la impregnación del soporte se realiza en una cámara con ambiente controlado (exento de humedad). Luego las muestras secas son calcinadas a distintas temperaturas en una mufla durante 1 hora.

El agregado de W se realizó mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente de los distintos catalizadores. Para ello se utilizó una solución de metatungstato de amonio. El pH de la solución fue ajustado a 10 para prevenir la precipitación de ciertas especies de W [2]. A valores de pH ácido y neutro la formación en la solución de grandes oligómeros de tungsteno es favorecida por la termodinámica. Estos oligómeros tienen mayores dificultades para difundir dentro de los poros o no pueden ingresar al interior de los mismos. Luego de la impregnación los catalizadores son secados a 60 °C en aire estanco. Se prepararon catalizadores con cuatro contenidos de W con respecto a la masa de  $WO_x/ZrO_2$  (5, 7.5, 10 y 15%). Finalmente los catalizadores fueron calcinados a 800 °C, de acuerdo a reportes previos que indican que esta es la temperatura óptima de calcinación de los catalizadores de tungsteno-zirconia y tungsteno-zirconia soportada [3]. Los catalizadores finales fueron identificados como:  $PtW^aZr^bSi$ , en donde “a” indica el porcentaje de W y “b” indica el contenido de zirconia expresado como número de monocapas teóricas.

### *3.3 Técnicas de Caracterización de Catalizadores*

Sobre los soportes y catalizadores obtenidos se realizaron una serie de caracterizaciones a fin de determinar su composición química, características texturales, estructura cristalina, reducibilidad de precursores metálicos, distribución de fuerza ácida y actividad catalítica. Para caracterizar esta última se realizarán reacciones test de la función ácida, de la función metálica soportada o de ambas funciones catalíticas trabajando en forma coordinada,



Luego de estas reacciones se podrá determinar y analizar el depósito carbonoso formado. A continuación se especifica el equipamiento y las condiciones en las que se realizaron estas medidas.

### *3.3.1 Composición Química*

#### *3.3.1.1 Contenido de Azufre y Tungsteno*

El azufre se midió en un analizador de azufre y carbón LECO CS444 usando combustión directa y detección por absorción en el infrarrojo de los productos de combustión ( $\text{CO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , etc). El contenido de tungsteno se determinó por fluorescencia de rayos X (Total Reflection X-ray Fluorescence, TXRF). Las medidas se realizaron en un espectrómetro Seifert Extra-II (Rich Seifert & Co., Ahrensburg, Germany) equipado con una fuente fina de rayos X con ánodo de Molibdeno y un detector de Si (Li).

#### *3.3.1.2 Contenido de platino*

Se determinó por espectroscopia de emisión atómica-plasma (ICP-AES) después de la digestión de las muestras. Esta determinación fue realizada en el Laboratorio de ICP del Centro Constituyentes de la CNEA.

### *3.3.2 Estructura del soporte*

#### *3.3.2.1 Difracción de rayos X.*

La medición se realizó en un difractómetro Shimadzu XD-1 con radiación  $\text{CuK}\alpha$  filtrada con Ni. El espectro fue obtenido en el rango de  $20\text{--}65^\circ 2\theta$  y escaneada a una velocidad de  $1.2^\circ$  por minuto.

#### *3.3.2.2 Propiedades Texturales.*

Fueron medidas en un equipo de adsorción de nitrógeno Belsorp 28 SA. El área específica (Sg) se obtuvo por el método de BET y la distribución de tamaños de poros por el método BJH (Barrett-Joiner- Halenda).

### 3.3.2.3 *Espectroscopía Raman.*

Los espectros Raman Láser se obtuvieron en un equipo Spectramax NEC con láser de ión Ar (514.5 nm) que opera con una potencia de láser de 40-50 mWatt. El detector es un CCD Yobin Yvon HR320 con una línea de base Hg de  $1122.74 \text{ cm}^{-1}$  y una apertura de  $25 \mu\text{m}$ .

### 3.3.2.4 *Espectroscopia Infrarroja (NO-FTIR).*

Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Shimadzu 8101 M. Las muestras se molieron en mortero de agata y se prensaron de manera de obtener una pastilla autosoportada. Todos los espectros fueron registrados luego de una acumulación de 64 barridos y con una resolución de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Las muestras se pretrataron en una celda especial cerrada, con ventanas de cloruro de potasio, 2 horas a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y un vacío de  $10^{-5}$  Torr. Luego a temperatura ambiente se toma en primera instancia un espectro del soporte y luego un segundo espectro que se registra después de adsorber NO a una presión de 3 Torr. La sustracción de ambos registros permite analizar el espectro de las moléculas de NO adsorbidas.

### 3.3.2.5 *Resonancia spin electrónico.*

Para detectar la presencia de  $\text{Zr}^{+3}$ , los experimentos de ESR se llevaron a cabo en un espectrómetro ESP 300 Bruker operando en la banda X (frecuencia de microonda  $\nu=9.4 \text{ GHz}$ ) con un campo magnético aplicado de 2 T. Todas las experiencias se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

## 3.3.3 *Propiedades de las Funciones Catalíticas*

### 3.3.3.1 *Reducibilidad Metálica-Reducción a temperatura programada (TPR).*

La reducción a temperatura programada permite determinar el estado de reducción de las especies soportadas sobre el catalizador y establecer cuales

estarán presentes durante la reacción en atmósfera reductora. El equipo utilizado es un Ohkura TP2002 con un detector de conductividad térmica. Las muestras se calentaron hasta 750 °C a 10 °C min<sup>-1</sup> en una corriente gaseosa reductora (5% H<sub>2</sub> en Aire, 45 ml min<sup>-1</sup>).

### 3.3.3.2 *Acidez del soporte - Desorción a temperatura programada (TPD) y FTIR de Piridina adsorbida.*

La acidez de las muestras fue caracterizada por dos métodos: (i) desorción a temperatura programada de piridina y trimetil piridina. (ii) análisis de la absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de piridina adsorbida.

Los experimentos de desorción a temperatura programada de piridina y trimetil piridina fueron realizados en un reactor de cuarzo que puede calentarse mediante un sistema de horno eléctrico con control de temperatura. Para ello una muestra de 200 mg del catalizador fue sumergido en un vial con piridina (Merck, 99,9%) o trimetil piridina (Merck, 99,9%) por 4 horas. Luego el exceso de la base adsorbida fue removido por evaporación a temperatura ambiente bajo campana. El catalizador impregnado y seco fue estabilizado en un reactor de cuarzo, con un flujo de 40 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> para eliminar la base débilmente adsorbida. Luego la temperatura se incrementa a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 600 °C. La salida del reactor fue directamente conectada a un detector de ionización de llama (FID SRI Instruments montado sobre un chasis 110) para medir la piridina o la trimetil piridina desorbida.

Los espectros FTIR fueron medidos en un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR. Análogamente a lo realizado para registrar el espectro de NO adsorbido, las muestras son molidas y prensadas para formar pastillas autosoportadas del catalizador de 2 cm de diámetro y 50 mg del catalizador. Estas pastillas son tratadas en vacío en una celda con ventanas de KCl. La presión residual fue menor a 1 mTorr. Luego se toma un primer espectro del

soporte limpio. A continuación se adsorbe la piridina (5 Torr, durante 15 min) y se registra un segundo espectro. La sustracción de ambos registros da el espectro de la piridina adsorbida sobre los centro ácidos Brönsted y Lewis.

#### 3.3.4 *Reacciones Test.*

La evaluación de los catalizadores mediante reacciones modelo o test es de fundamental importancia para caracterizar el estado de cada función activa en el catalizador. En el caso de catalizadores bifuncionales es posible evaluar el estado de cada función en forma separada o en forma combinada. Para analizar la actividad ácida de los catalizadores se utilizaron algunos ensayos específicos tales como la reacción de isomerización de n-butano, la reacción de 1-buteno y la isomerización-craqueo de n-octano. Para caracterizar la función metálica soportada se utilizó la reacción de deshidrogenación de ciclohexano. Seguidamente se describen las condiciones en las que se llevaron a cabo estas reacciones.

##### 3.3.4.1 *Isomerización n-butano.*

Antes de la reacción las muestras fueron activadas en un flujo de aire a 620 °C. Luego la temperatura de reacción fue llevada a 300-350 °C en y el flujo de gas fue cambiado a el carrier y estabilizado por 30 min antes de comenzar la reacción. Se utilizó n-butano (99.99%). Cada pulso tiene un volumen de 0.32 ml el cual fue enviado a un microreactor de cuarzo con un caudal de N<sub>2</sub> 10 ml min<sup>-1</sup>. Se utilizaron 150 mg de catalizador.

##### 3.3.4.2 *Isomerización y craqueo de n-octano.*

Una masa de 0.5 gr de sulfato zirconia se utilizó en cada corrida. Condiciones de reacción: 300°C, 1.5 Mpa, WHSV=4 y H<sub>2</sub>/n-C<sub>8</sub>=6 (relación molar). Antes de la reacción el catalizador fue llevado a una temperatura de 300 °C en H<sub>2</sub> y se mantuvo en este valor por una hora.

### 3.3.4.3 *Reacción de 1-buteno.*

La reacción de isomerización de 1-buteno (Matheson, 99.5%) fue llevada a cabo en presencia de hidrógeno en un reactor de pulso de modo de determinar por medio de una reacción simple, catalizada por ácido, la temperatura óptima de calcinación de la fase ácida activa. Para ello 0.18 g de catalizador calcinado a distintas temperaturas y sin platino fueron cargados y estabilizados en flujo de hidrógeno a ( $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) y a  $300^\circ\text{C}$ . Luego pulsos de 0.3 ml de buteno fueron inyectados y los productos analizados por cromatografía de gases y detección en un FID.

### 3.3.4.4 *Deshidrogenación de Ciclohexano.*

La actividad metálica de los catalizadores fue evaluada mediante la reacción test de deshidrogenación de ciclohexano (DCH), en un reactor de lecho fijo a  $300^\circ\text{C}$ , 1 atm,  $\text{WHSV}=12.5 \text{ h}^{-1}$  y relación molar  $\text{H}_2/\text{CH}=14.4$ .

### 3.3.5 *Estabilidad - Oxidación a temperatura programada (TPO).*

Finalmente para analizar la estabilidad de las muestras al ensuciamiento por coque, principal causa de desactivación de estos sistemas catalíticos se realizaron medidas de oxidación a temperatura programada, las que permiten determinar el contenido de coque acumulado durante una reacción y la temperatura de quemado del coque depositado la cual esta en relación con el grado de hidrogenación del depósito. Las pruebas se realizaron en un sistema que cuenta con un reactor de oxidación, un metanador en donde los gases de combustión son hidrogenados selectivamente a metano (hidrogenación sobre Ni/Kieselguhr) y un cromatógrafo con un detector de ionización de llama (FID SRI Instruments) que permite cuantificar el producto. Las muestras de catalizador coqueado son oxidadas a temperatura variable desde temperatura ambiente a  $700^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  en una corriente gaseosa oxidante ( $30 \text{ ml min}^{-1}$  2.3 %  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$ ).

## *REFERENCIAS*

- [1] V. M. Benitez, J. C. Yori, J. M. Grau, C. L. Pieck, C. R. Vera; *Energy & Fuels* 20(2) (2006) 422-426
- [2] J. C. Yori, C. R. Vera, J. M. Parera; *Appl. Catal.* 163 (1997) 165.
- [3] K. Arata, M. Hino; *Proc. 9th Intern. Congr. Catal. (Oxide Catalysts and Catalyst Development)* The Chemical Institute of Canada, Ontario, (1988) 1727.

# *Capítulo 4*

*Variables de Síntesis de los  
Catalizadores Músicos*

#### *4.1 Variables de Síntesis de los Catalizadores Másicos.*

La forma comercial común de las zirconias promovidas con oxoaniones es la de un catalizador másico en su estado hidratado. Las variables de síntesis de estos materiales son generalmente resguardadas bajo patentes y cada proveedor fija y cuida celosamente su método de preparación del precursor de modo de ofrecer un producto estable y de calidad constante. En este Capítulo, se estudia el efecto de algunas variables de activación que pueden ser modificadas en laboratorio y se compara el rendimiento de los precursores obtenidos en laboratorio con el de los materiales comerciales.

A continuación se presentan los datos de caracterización de los catalizadores másicos, de tungsteno zirconia: preparado en laboratorio por impregnación (CATWZI) y por co-precipitación (CATWZII) y el catalizador comercial de MEL (CATWZIII) y los catalizadores de sulfato zirconia: preparado en laboratorio por impregnación (CATSZI) y los del catalizador comercial de MEL (CATSZII).

#### *4.2 Resultados Caracterización*

##### *4.2.1 Propiedades Texturales.*

Para analizar el efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades de los precursores sintetizados y comerciales, las muestras fueron calcinadas en aire estanco a tres temperaturas diferentes 600, 700 y 800°C. El tratamiento se realizó en una mufla en donde las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta la temperatura final de calcinación, a una velocidad de calentamiento de 20 °C por minuto, y mantenidas a la máxima temperatura alcanzada durante 3 horas.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores másicos como función de la temperatura de calcinación y el método de preparación.



**Tabla 4.1** Propiedades físicas de los catalizadores másicos de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  preparados en laboratorio y de las muestras comerciales.

Catalizador	Tc [°C]	S <sub>g</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Dp [nm]	Vp[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
<b>CATWZI</b>	600	90.6	4.1	0.082
	700	51.8	5.7	0.073
	800	29.6	6.5	0.070
<b>CATWZII</b>	600	64.7	7.3	0.084
	700	38.7	8.0	0.077
	800	25.3	9.3	0.074
<b>CATWZIII</b>	600	119.6	5.9	0.160
	700	97.9	6.2	0.152
	800	76.3	6.7	0.150
<b>CATSZI</b>	600	82.1	4.1	0.080
	700	66.0	4.7	0.078
	800	52.6	5.0	0.075
<b>CATSZII</b>	600	119.0	6.0	0.160
	700	103.1	6.2	0.160
	800	86.9	6.4	0.154

Tc: temperatura de calcinación; S<sub>g</sub>: área BET; Dp: diámetro medio de poro; Vp: volumen de poro.

Se puede observar que tanto los catalizadores de WZr como los de SZr preparados en el laboratorio tienen propiedades diferentes respecto de los comerciales. En el caso de los catalizadores promovidos con tungsteno, la diferencia respecto a la muestra comercial, es más acentuada. El catalizador comercial alcanza un valor de área superficial de  $\sim 100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  mientras que el preparado por la técnica de impregnación solo la mitad ( $\sim 52 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). En todos los casos el radio medio de poros se encuentra dentro del rango de los mesoporos. El volumen de poros de estos catalizadores es aproximadamente la mitad respecto del comercial. Comparando las muestras de laboratorio entre los dos métodos de preparación elegidos para los catalizadores de tungsteno, las preparadas por co-precipitado tienen menor área superficial ( $\sim 39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  a 700°C) y poseen un radio medio de poros mayor.

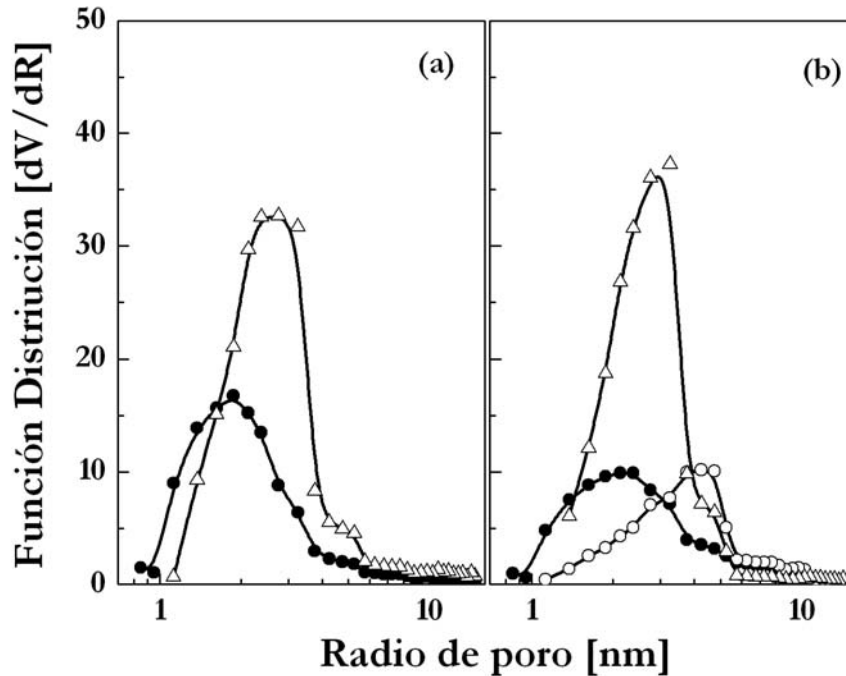
Otro análisis que puede efectuarse es el del efecto de la temperatura de calcinación. En todos los casos se observa una disminución del área superficial

al aumentar la temperatura de calcinación. A medida que aumenta la temperatura de calcinación la velocidad de sinterización de los microporos se incrementa y es difícil lograr un área superficial elevada. Esta sinterización de microporos produce un aumento del radio medio de poros con el incremento de la temperatura de calcinación.

Santesteban et al. [1] analizan los dos métodos de preparación elegidos en este trabajo. En su caso los resultados muestran un área superficial mayor para el catalizador de W/Zr preparado por co-precipitación y calcinado a 800°C,  $\sim 62 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  respecto a los  $\sim 32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  obtenidos por el método de impregnación. La diferencia no es tan importante en el caso reportado por Boyse y Ko [2] donde el co-precipitado tiene un área un 20% mayor. Resultados similares a los encontrados en esta tesis son los presentados por Falco et al. [3]; Estos autores analizan diversos métodos de preparación y presentan valores de propiedades texturales mayores para el método de impregnación.

**Figura 4.1.** Distribución de radio de poro para los catalizadores másico calcinados a 700 °C.

(a) Catalizadores de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ; ( $\Delta$ ) Comercial ( $\bullet$ ) Impregnado; (b) Catalizadores de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , ( $\Delta$ ) Comercial ( $\bullet$ ) Impregnado, ( $\circ$ ) Co-precipitado.



Para ver que efecto tiene el método de preparación sobre la distribución de radio de poro, la Figura 4.1 muestra los catalizadores de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  calcinados a 700°C. El volumen de poros del  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  impregnado es un 5.5 % mas bajo que para el co-precipitado (Tabla 4.1). Esta observación verifica que el cambio en el método de preparación y la ubicación del dopante resulta en un cambio moderado del volumen de poro. Además, en la Figura 4.1 se observa un cambio en la distribución de poros de acuerdo con el método de preparación. La muestra preparada por el método de impregnado posee un radio principal a 2.8 nm y la preparada por el método de co-precipitado el radio principal esta centrado en 4 nm. Este aumento del radio de poro va acompañado por una disminución del área superficial ya que los microporos tienen mayor impacto sobre la superficie específica.

#### 4.2.2 Difracción rayos $\chi$

La zirconia exhibe tres fases cristalográficas, la monoclinica (M), tetragonal (T) y cúbica (C). La fase monoclinica es estable a 1170 °C y luego se transforma a la tetragonal a 2370°. A temperaturas más altas la fase cúbica es la estable. Ambas fases, la cúbica y la tetragonal, son fluoríticas y son difíciles de retener por congelamiento rápido. Sin embargo, pueden obtenerse en condiciones metaestables a menores temperaturas. No se logra hacer una clara identificación entre las fases cúbicas y tetragonales porque son muy similares y en muestras de baja cristalinidad, es mucho más difícil. La fase tetragonal se localiza  $2\Theta=29.8^\circ$  (principal),  $34.8^\circ$ ,  $49.4^\circ$ ,  $50.1^\circ$  y  $59.4^\circ$ . Los picos de la fase cúbica se encuentra en  $2\Theta=30.5^\circ$  (principal),  $35.2^\circ$ ,  $50.6^\circ$  y  $60.3^\circ$  y los picos de la fase monoclinica en  $28.2^\circ$  y  $31.5^\circ$ .

Para la identificación de las fases cristalográficas de los óxidos de tungsteno y zirconia se utilizó la técnica de difracción de rayos X. A temperaturas de activación de 500°C la zirconia pura es frecuentemente tetragonal o metaestable cúbica y revierte a la forma estable monoclinica con una activación a 900°C [4]. Las formas metaestables se forman por precipitación aparentemente por la presencia de otros iones durante la hidrólisis del zirconio. La variable usualmente manejada para obtener una u otra forma cristalina a bajas temperaturas es el pH. Los hidróxidos de zirconia precipitan como amorfos, pero si la solución de reflujo es neutra o levemente ácida se convierte en una mezcla de monoclinica y cúbica. Si la solución es alcalina se forma la zirconia metaestable cúbica. La precipitación de la zirconia desde oxiclورو produce una mezcla de tetragonal y monoclinica; el pH se utiliza como variable para modular el porcentaje de las mismas.

La fracción de la fase tetragonal se calculó de la relación entre las intensidades de los picos (111) tetragonal y (11-1) monoclinico [2]:

$$\% \text{ fase tetragonal} = I(111)_T / \{I(111)_T + 1.6 * I(11-1)_M\} \quad (5.1)$$

El tamaño del cristal de las muestras fue calculado para la especie (111) de la fase tetragonal usando la ecuación de Scherrer:

$$D_{111} = 0,9*\lambda / (B_{111}*\cos\theta) \quad (5.2)$$

donde  $B_{111}$  es el ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima corregida por el efecto espectral [5].

La Tabla 4.2 nos muestra los porcentajes de fase tetragonal de los distintos catalizadores. El comercial de WZr calcinado a 600°C estabiliza totalmente la fase tetragonal, los catalizadores preparados en laboratorio, sin embargo poseen un menor porcentaje de fase tetragonal siendo el preparado por co-precipitación el menos estable con el aumento de la temperatura de calcinación.

**Tabla 4.2** Propiedades físicas de los catalizadores de  $WO_x/ZrO_2$  y  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  preparados en el laboratorio y comerciales.

Catalizador	T [%]			t <sub>c</sub> [nm]		
	600	700	800	600	700	800
<b>CATWZI</b>	77.5	72.1	67.9	22.9	28	27.9
<b>CATWZII</b>	82.2	72.1	8.7	39.2	27.9	12.4
<b>CATWZIII</b>	100	86.1	81.8	10.7	12.6	24.4
<b>CATSZI</b>	81.8	74.5	59.6	16.3	19.4	31.8
<b>CATSZII</b>	77.5	78.3	16.9	15.9	19.8	15.5

T: porcentaje de tetragonalidad; Tc: temperatura de calcinación; t<sub>c</sub>: tamaño de cristal.

Varios autores han investigado el efecto de la incorporación de oxoespecies de tungsteno en contacto con el hidróxido de zirconia para estabilizar a la fase tetragonal [6]. Este efecto de estabilización, así como otros efectos tales como un retraso en el proceso de cristalización del hidróxido de zirconia a la fase tetragonal y la transición fase tetragonal-monoclínica, también han sido reportados por la incorporación de numerosos óxidos

metálicos tales como MgO, CaO, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. [7-10]. Se ha demostrado que la zirconia tetragonal estabiliza con un tamaño de cristal pequeño debido a su baja energía superficial (energía necesaria para el crecimiento de la superficie) respecto a la fase monoclinica [9]. Se podría suponer entonces que la interacción de los aniones de tungsteno con los grupos hidroxilos de la zirconia no solamente retrasa el proceso de cristalización sino que también inhibe el sinterizado de los cristales de zirconia favoreciendo la formación de la fase tetragonal. Por esta razón, los catalizadores de tungsteno son menos cristalinos y tienen un área superficial específica mayor que la zirconia no promovida a la misma temperatura de calcinación. El efecto de estabilización depende de la concentración superficial del tungsteno. Para la misma temperatura de calcinación el área superficial aumenta con la cantidad de tungsteno hasta un valor límite que coincide con el punto de formación de la monocapa de tungsteno [11].

La adición del ión SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> también produce la estabilización de la estructura tetragonal de la zirconia sobre la fase monoclinica a temperaturas mas altas que para el óxido de zirconia [12, 13].

Hay dos interpretaciones diferentes para explicar como los iones sulfatos estabilizan el área superficial y la fase tetragonal de la zirconia. Davis et al. [14] consideran que la transformación de la fase tetragonal a monoclinica ocurre durante el enfriamiento y no durante el calentamiento. Esta transformación es iniciada por la presencia de oxígeno en la fase gas, por ejemplo, puede ocurrir bajo condiciones menos severas de calentamiento en oxígeno que en atmósfera inerte. Además se ha verificado que la superficie de la zirconia tiene sitios que adsorben oxígeno, y el oxígeno efectivo para iniciar la transformación de la fase es adsorbido solamente cuando la temperatura disminuye por debajo de los 200°C. Los grupos sulfatos inhiben la transformación de la fase tetragonal a monoclinica aún en presencia de oxígeno.

Norma et al. [15,16] sugieren que la conversión del hidróxido de zirconia al óxido procede en tres etapas: (1) pérdida del agua débilmente enlazada y de hidróxidos terminales; (2) oxolación de hidroxilos puentes para formar óxido de núcleos embrionarios; (3) crecimiento del núcleo para formar cristales observables. Esto ocurre simultáneamente durante la calcinación, tanto que no se distinguen pasos durante el análisis térmico. El paso limitante es la formación del óxido de núcleo como resultado de la remoción de hidroxilos puentes. Norman propone que en el sulfato zirconia la presencia de sulfatos puentes tiene tres efectos. El primero es mejorar la estabilidad térmica del sulfato sobre los hidroxilos puente. Esto se basa en el enunciado de Aiken et al. [17] que confirma que la estabilidad térmica del sulfato sobre los enlaces de la zirconia es mucho mayor que el de los hidroxilos puentes a través de dos átomos de Zr. La presencia de especies sulfatos, los cuales no son removidos hasta que la temperatura supera los 700°C, retrasan la formación de algunos oxo enlaces, sinterizado y así estabiliza el área superficial. El segundo efecto es el reemplazo de  $\text{SO}_4^{2-}$  por  $\text{OH}^-$  aumentando la separación de Zr-Zr de 3.3-3.7 Å para los hidroxilos puentes a 3.5-4.3 Å para los sulfatos puentes. La formación de núcleos y la cristalización de zirconia bajo estas circunstancias son también retrasadas. El tercer efecto está relacionado al impedimento del proceso difusional debido a la rigidez obtenida por la estructura de los iones sulfato puente.

Los resultados nos indican que el tungsteno como dopante, es más efectivo que el sulfato para estabilizar la fase tetragonal de la zirconia. Esta diferencia se debe a la pérdida de especies sulfatos en la etapa de calcinación [12].

En la literatura se han analizado los diferentes métodos de síntesis de los catalizadores de WZr como en el presente trabajo. La activación de los sitios catalíticos depende principalmente la temperatura de calcinación y del método de síntesis utilizado. Los precursores preparados por métodos como co-

precipitado y sol-gel, requieren mayores temperaturas de calcinación para activar los sitios catalíticos que los preparados por impregnación del hidróxido de zirconia [2,17]. En este último caso, todo el tungsteno se encuentra sobre la superficie, mientras que en co-precipitado y sol-gel se supone que los átomos de tungsteno se incorporan en la red de la  $ZrO_2$ , estabilizando la estructura tetragonal de la zirconia. Ambos métodos requieren altas temperaturas para obtener óxido de tungsteno sobre la superficie de los cristales de zirconia. Esto se debe a que las especies tungsteno atrapadas en el seno de la zirconia deben ser expulsadas hacia la superficie. Algunos trabajos han reportado que soluciones sólidas de óxidos de zirconia y tungsteno, estabilizan a la zirconia en dos fases cristalográficas tetragonales por debajo de los  $800^\circ C$ . Estas fases difieren en la posición del oxígeno principalmente [11].

La Figura 4.2 muestra el patrón de DRX de los catalizadores de WZr calcinados a distintas temperaturas. Los picos principales de  $WO_3$  aparecen a  $2\theta < 26.8^\circ$ . A  $600^\circ C$  no se detectan los picos correspondientes a  $WO_3$ . La segregación del tungsteno en su forma de  $WO_3$  se hace más evidente a  $800^\circ C$  temperatura a la cual comienzan a aparecer los picos principales a  $2\theta = 23.28^\circ$ ,  $23.78^\circ$  y  $24.48^\circ$  [18].

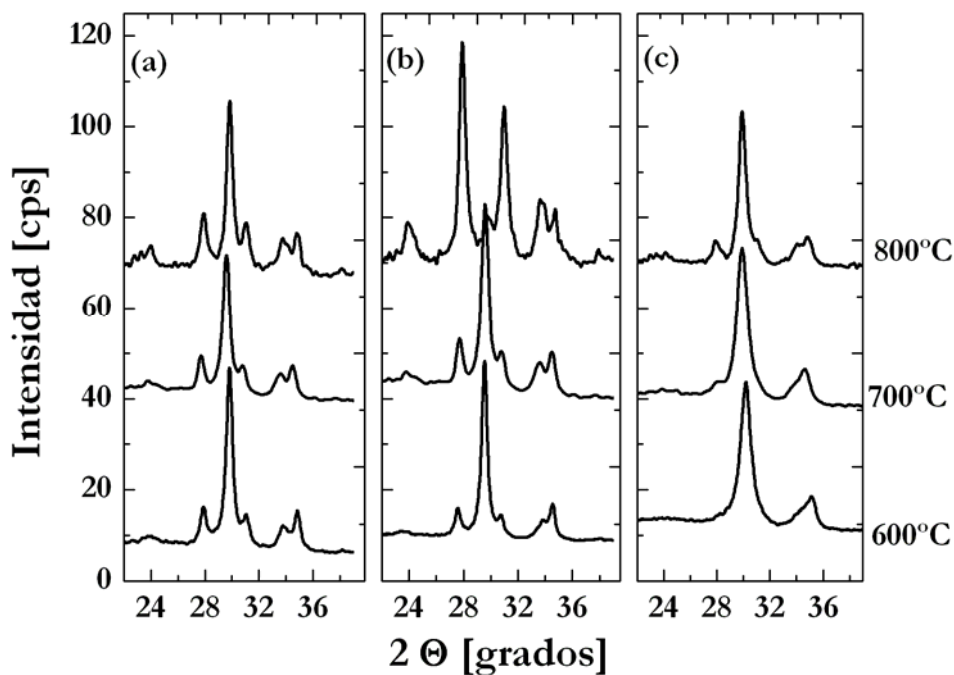
En el espectro (b) de la Figura 4.2, correspondiente a la muestra de WZr obtenido por el método de co-precipitación, hay una evidente transformación de la zirconia tetragonal a monoclinica por el aumento de la temperatura de calcinación de  $700^\circ C$  a  $800^\circ C$ .

En el método de co-precipitación, el tungsteno se encuentra atrapado en el hidróxido amorfo. Durante la calcinación hay una remoción de las diferentes especies y se crea una atmósfera reductora que lleva a  $W^{+5}$  a coexistir con especies no reducidas  $W^{+6}$ . La reducción crea condiciones para que la solución de átomos de tungsteno en la red de zirconia posea muchas vacancias catiónicas; los átomos de tungsteno estabilizan a la fase tetragonal de la zirconia. Cuando las muestras son calcinadas a  $800^\circ C$ , los iones  $W^{+5}$



cercanos a la superficie se oxidan a  $W^{+6}$  haciendo la red inestable y produciendo la migración hacia cristales superficiales de  $WO_3$ . Esta migración causa la transformación de la zirconia tetragonal en monoclinica. [19].

**Figura 4.2** Espectros de DRX de catalizadores vs Temperatura de calcinación. (a) CATWZI; (b) CATWZII; (c) CATWZIII.



Para los catalizadores, preparado por impregnación o el comercial, hay una disminución del porcentaje de zirconia tetragonal que va acompañado con la aparición de los picos de  $WO_3$ . Esta disminución es mucho más importante para el catalizador co-precipitado.

#### 4.2.3 Desorción a Temperatura programada

Los métodos basados en la desorción a temperatura programada de una base adsorbida son usados para caracterizar la fuerza y la cantidad de sitios ácidos de los catalizadores.

En la Tabla 4.3 se observa que, las muestras preparadas por el método de co-precipitación (CATWZII) presentan una acidez total muy baja comparada

con el catalizador de WZr y SZr preparado por impregnación (CATWZI), el cual a su vez poseen una acidez mucho menor que el catalizador comercial. Todos los catalizadores presentan presenta sitios de acidez fuerte, los catalizadores preparados por impreganación (CATWZI y CATSZI) como el co-precipitado (CATWZII) presentan valores de acidez fuerte del mismo orden. Los comerciales poseen una densidad de sitios ácidos fuerte alta. Comparando WZr y SZr comerciales observamos que el catalizador de SZr presenta sitios mayor densidad de acidez fuerte pero la cantidad de sitios ácidos totales es mayor para el WZr, la diferencia corresponden a la gran concentración de sitios de acidez media.

**Tabla 4.3** Acidez de los catalizadores de  $WO_x/ZrO_2$  y  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  calcinados a  $700^\circ C$  preparados en laboratorio y de las muestras comerciales.

Catalizador	Acidez [mmol Py g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> ]			
	Débil	Media	Alta	TOTAL
Td [°C]	< 250	250-400	> 400	
CATWZI	9.5	43.4	13.4	66.3
CATWZII	23.4	5.8	15.8	45
CATWZIII	5.6	93.7	45.6	144.9
CATSZI	16.7	10.7	14.4	41.8
CATSZII	1.7	22.9	91.2	115.8

Td: temperatura de desorción.

El catalizador de WZr preparado por co-precipitación simultánea de tungsteno con la formación de zirconia hidratada posee una densidad de sitios ácidos del orden del catalizador preparado por impregnación. Ambos catalizadores tienen sitios de acidez media muy diferentes, pero el coprecipitado posee mayor cantidad de sitios de acidez débil.

Para poder determinar la relación de acidez Brönsted a acidez Total se realizaron experiencias de desorción utilizando como molécula sonda la trimetilpiridina.

Una acidez total y distribución de fuerza ácida (relación de acidez Brönsted a Total) apropiadas son necesarias para minimizar el craqueo y la formación de gases mientras se produce una buena conversión de isómeros ramificados. Zhang et al [20] encontraron que la acidez aumentaba a mayor carga de tungsteno y que la selectividad a los diferentes isómeros dependía de la concentración relativa de sitios ácidos fuertes, medios y débiles, datos que verificaremos mas adelante con los valores de actividad en la reacción test de n-octano.

**Tabla 4.4** Fracción de sitios Brönsted ( $B/(B+L)=\text{Brönsted}/(\text{Brönsted}+\text{Lewis})$ ) de la población de sitios ácidos totales, ( $B/L=\text{Brönsted}/\text{Lewis}$ ) de la población de sitios ácidos Lewis y de los segmentos de distinta fuerza ácida.

Catalizador	Débil	Media	Fuerte	Bronsted/Total	Bronsted/Lewis
Td [°C]	< 250	250-400	> 400		
CATWZI	0.056	0.023	0.003	0.282	0.39
CATWZII	0.161	0.189	0.003	0.353	0.55
CATWZIII	0.030	0.211	0.019	0.261	0.35
CATSZI	0.149	0.024	0.027	0.200	0.25
CATSZII	0.009	0.019	0.052	0.080	0.09

Td: temperatura de desorción;  $B/(B+L)$ : relación Brönsted/(Brönsted+Lewis);

$B/T$ : relación Brönsted/Totales;  $B/L$ : relación Brönsted/Lewis.

#### 4.2.4 Selección porcentaje platino.

El platino incorporado a catalizadores del tipo zirconia promovida con oxoaniones mejora la estabilidad de los sitios ácidos mediante la hidrogenación de precursores de coque insaturados [21,22]. El PtSZr posee

una buena actividad catalítica para la isomerización y parte de los  $\text{SO}_4^{-2}$  se reduce por presencia de  $\text{H}_2$ . La reducción del sulfato genera  $\text{SH}_2$  que envenena parte del metal y disminuye la actividad hidrogenante del Pt [23,24]. En el caso del  $\text{WO}_4^{-2}$ , el cual presenta un buen rendimiento a la isomerización de alcanos mayores que butano [25,26] este envenenamiento no ocurre. El platino soportado sobre catalizadores superácidos de WZr o SZr se encuentra fuertemente afectado por el soporte perdiendo parte de sus propiedades metálicas. Generalmente se encuentra en un estado electrodeficiente con menor capacidad deshidrogenante y disociativa de  $\text{H}_2$ .

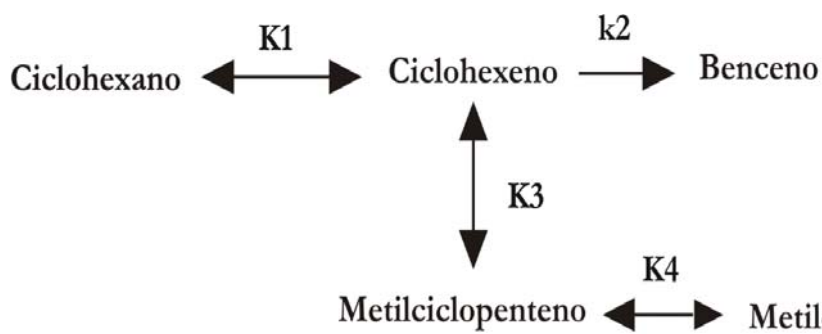
Grau et al. [27], analizaron la variación de la actividad catalítica de los catalizadores WZr y SZr con el contenido de Pt. Observaron que al agregarle un porcentaje de 0.1% de Pt ambos catalizadores aumentaban su actividad catalítica (conversión) y mejoraban notablemente su estabilidad. La acidez fuerte se ve disminuída por el agregado de Pt. Este comportamiento es diferente para los catalizadores bifuncionales clásicos. Por ejemplo, Sinfelt [28] muestra que la isomerización de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta con el agregado de Pt y que para contenidos mayores del 0.1% la conversión se vuelve independiente del contenido de Pt. Un caso similar es el de Pt/zeolita, la actividad de la zeolita aumenta con la adición del Pt [29,30], pero para un cierto valor de la concentración de Pt, la actividad permanece constante.

De acuerdo con los resultados de Grau et al. [30] el porcentaje de Pt seleccionado para incorporar a los catalizadores fue de 0.5%.

#### 4.2.5 *Deshidrogenación de Ciclohexano.*

La reacción de deshidrogenación de ciclohexano es comúnmente usada para caracterizar la fase metálica de un catalizador soportado. La velocidad de reacción esta directamente relacionada con la cantidad de átomos metálicos expuestos por ser esta una reacción no demandante. Cuando el metal se deposita sobre un soporte neutro o de baja acidez, la reacción ocurre sobre la

función metálica (Pt) siendo el benceno el único producto de reacción. En el caso de soportes de mayor acidez, el metal interacciona con los centros ácidos del soporte perdiendo capacidad deshidrogenante y el ciclohexeno adsorbido puede transformarse por contracción de anillo sobre un centro ácido en metilciclopenteno, que finalmente será hidrogenado a metilciclopentano y se desorberá, apareciendo como producto de reacción [31].



Un mayor contacto del ciclohexeno con los centros ácidos aumenta la producción de metilciclopentano. Por el mecanismo metálico solamente, el ciclohexano produce benceno. Por el mecanismo bifuncional los alquilciclopentanos son producidos a partir del intermediario ciclohexeno. Este intermediario no puede desorberse y reacciona sobre un centro ácido o continúa deshidrogenándose sobre un centro metálico. Esto ocurre a pesar que las propiedades metálicas del Pt se encuentren disminuídas debido a la fuerte interacción con el soporte.

La deshidrogenación de ciclohexano es tan rápida que se lleva a cabo sin adsorción apreciable de ciclohexeno. Cuando el Pt es parcialmente desactivado (por ejemplo por la adición de compuestos sulfurados o por deposición de coque), la constante de la segunda reacción disminuye y una cierta cantidad de ciclohexeno puede ser isomerizado a metilciclopenteno, el cual puede ser hidrogenado para dar MCP.

Los resultados se presentan en la Tabla 4.5. Para los catalizadores de WZr se observa que el comercial presenta una selectividad a benceno menor que los catalizadores preparados en laboratorio. Estos datos están relacionados al Pt accesible, el cual es dos veces menor comparado con los

preparados en laboratorio, y a la interacción del Pt con los centros ácidos del soporte. Para los catalizadores de SZr, se observa que ambos catalizadores presentan una selectividad a benceno menor en comparación con los de WZr, pero en este caso el preparado en laboratorio presenta una selectividad menor que el comercial. El Pt interacciona fuertemente con el soporte, oxoespecies de tungsteno y azufre. Esto lleva a una pérdida en la reducibilidad, deshidrogenación de ciclohexano y quimisorción de CO [32]. Al comparar los catalizadores de WZr y SZr se detecta una mayor interacción del soporte con el metal en el caso de las especie sulfato superficiales, lo que produce una notablemente disminución de la selectividad a benceno.

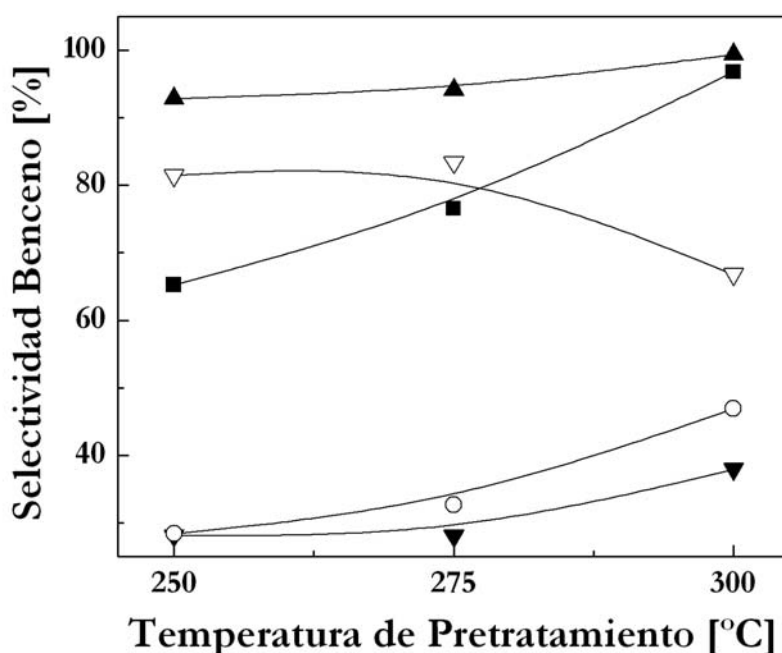
**Tabla 4.5** Deshidrogenación de ciclohexano y dispersión metálica de catalizadores preparados en laboratorio y de las muestras comerciales.

<b>Catalizador</b>	<b>X [%]</b>	<b>S<sub>MCC5</sub> [%]</b>	<b>S<sub>Bz</sub> [%]</b>	<b>D<sub>Pt</sub> [%]</b>
<b>CATWZI</b>	32,3	3.2	96.8	12.3
<b>CATWZII</b>	35,4	0.6	99.3	14.8
<b>CATWZIII</b>	12,3	33	66.7	7.3
<b>CATSZI</b>	22,8	62.1	37.9	9.2
<b>CATSZII</b>	21,2	53.1	46.9	13.2

S<sub>MCC5</sub>: selectividad a metil ciclopentano; S<sub>Bz</sub>: selectividad a benceno; D<sub>Pt</sub>: dispersión metálica.

En la Figura 4.3 se muestran los resultados de selectividad a benceno variando la temperatura de pretratamiento en H<sub>2</sub>. Antes de comenzar la reacción los catalizadores son pretratados una hora en H<sub>2</sub> a distintas temperaturas (250°C, 275°C y 300°C).

**Figura 4.3** Selectividad a Benceno vs temperatura de pre-tratamiento en H<sub>2</sub>. (■) CATWZI (▲) CATWZII (▽) CATWZIII (▼) CATSZI (○) CATSZII.



Los catalizadores de W/Zr son susceptibles a las transformaciones inducidas por hidrógeno. Esto incluye la reducción del metal (Pt y W) en las condiciones de pre-tratamiento y reacción, la generación y “spillover” (migración superficial) de hidrógeno y la fuerte interacción metal-soporte. Todos estos factores afectan la función metálica.

El comportamiento puede ser explicado al considerar la interacción de WO<sub>3</sub> con Pt. De acuerdo a reportes [33,34] la presencia de WO<sub>x</sub> produce cambios en las propiedades electrónicas y geométricas del Pt. Este modelo es similar al propuesto para explicar la interacción metal-soporte fuerte (SMSI) presente en Pt/TiO<sub>2</sub> luego de la reducción en H<sub>2</sub> a altas temperaturas [35]. Se ha encontrado que el Pt disperso en WO<sub>3</sub> en presencia de H<sub>2</sub> forma H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>. Esto se debe a la reducción de WO<sub>3</sub> por “spillover” de H<sub>2</sub>. Hoang-Van y Zegaoui encontraron [36] que en catalizadores de Pt sobre WO<sub>x</sub>, un aumento de la temperatura de reducción disminuye x. La selectividad a la hidrogenación depende de la temperatura de reducción. Estos autores muestran [37] que la

hidrogenólisis disminuye con el aumento de la temperatura de reducción y con el aumento del contenido de Pt sobre las especies  $WO_x$ . Los catalizadores PtWZr sufren una pérdida reversible de la capacidad de quimisorber hidrógeno al aumentar la temperatura de reducción. Esto puede verse solamente en el caso del catalizador de PtWZr comercial. En el resto de los casos al aumentar la temperatura de pretratamiento en hidrógeno aumenta la selectividad a benceno, es decir, los catalizadores poseen una capacidad deshidrogenante mayor.

En el caso de los catalizadores de PtSZr la capacidad deshidrogenante del Pt soportado aumenta con la temperatura de reducción. Según los datos reportados en la bibliografía [38] estos catalizadores no consumen  $H_2$  a bajas temperaturas y el Pt se encuentra reducido. El consumo de hidrógeno comienza a partir de los 300 °C con un máximo a 478 °C el cual se corresponde con la eliminación de  $H_2S$ . Este gas envenena los sitios metálicos produciendo una disminución de la actividad metálica.

#### *4.2.6 Isomerización y Craqueo de n-octano.*

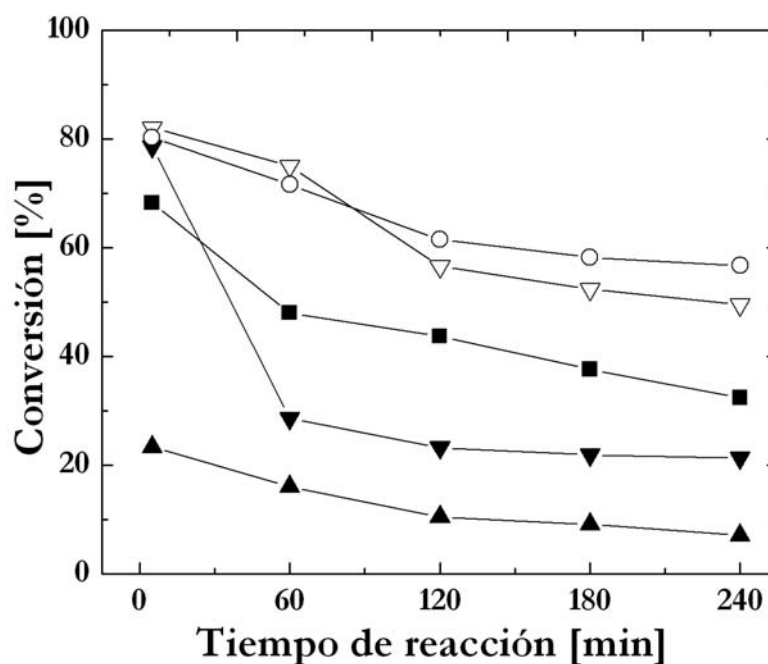
La reacción de isomerización de n-octano demanda sitios activos de menor fuerza ácida para su evolución. Para lograr un producto de aplicación como aditivo en el rango de combustible de la gasolina a partir de normal parafinas largas, el objetivo del desarrollo es obtener un catalizador que maximice el rendimiento líquido, aumentando la selectividad a isómeros multirramificados de importante aporte al octanaje del combustible.

Los catalizadores comerciales de sulfato zirconia y tungsteno zirconia poseen una conversión inicial similar próxima al 80% (Figura 4.4). En la versión preparada en laboratorio por co-precipitación la conversión es la más baja. En todos los casos la conversión se estabiliza a las tres horas de reacción. El catalizador comercial y preparado por el método co-precipitación (CATWZIII Y CATWZII, respectivamente) presentan velocidades de



desactivación similares al inicio de la reacción ( $-0,127 \text{ moles min}^{-1}$  y  $-0,13 \text{ moles min}^{-1}$  respectivamente), mientras que el catalizador preparado por impregnación (CATWZI) posee una velocidad de desactivación del doble ( $-0,367 \text{ moles min}^{-1}$ ). En el caso de los catalizadores de sulfato, la velocidad de desactivación inicial es más elevada. En el catalizador preparado en laboratorio la velocidad de desactivación es casi 10 veces mayor respecto del catalizador comercial.

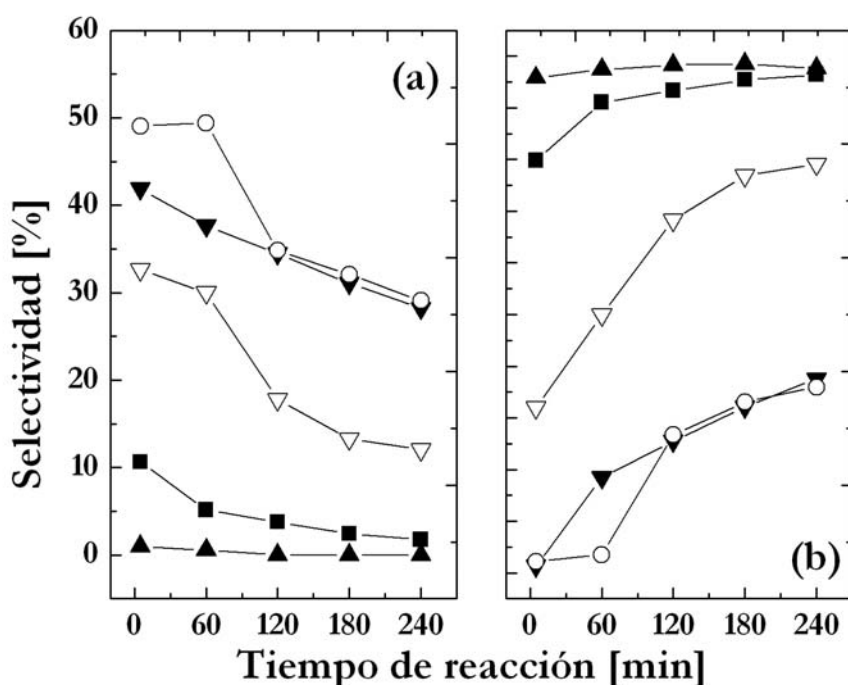
**Figura 4.4** Conversión de n-octano vs tiempo de reacción (■) CATWZI (▲) CATWZII (▽) CATWZIII (▼) CATSZI (○) CATSZII



La Figura 4.5 nos muestra las selectividades a isobutano e isómeros totales de carbono ocho. Para los catalizadores con sulfatos a los 5 min y después de los 120 min de reacción el comportamiento de ambos es muy similar. En el caso de los catalizadores sulfatados su comportamiento a los 5 min y después de los 120 min es similar. El PtSZr comercial se desactiva más lentamente como se observó en la Figura 4.5, es por ello que a los 60 min de reacción el catalizador presenta valores de isomerización a isobutano mayores.

En el caso de los catalizadores de PtWZr, los preparados en laboratorio poseen selectividades a isómeros de octano totales de 80% para el impregnado y del 95 % para el coprecipitado. La gráfica nos muestra que los catalizadores de tungsteno-zirconia poseen una selectividad alta a iso-octanos siendo el producto principal el 2-metil-octano. Productos más livianos que propano no fueron detectados durante la reacción.

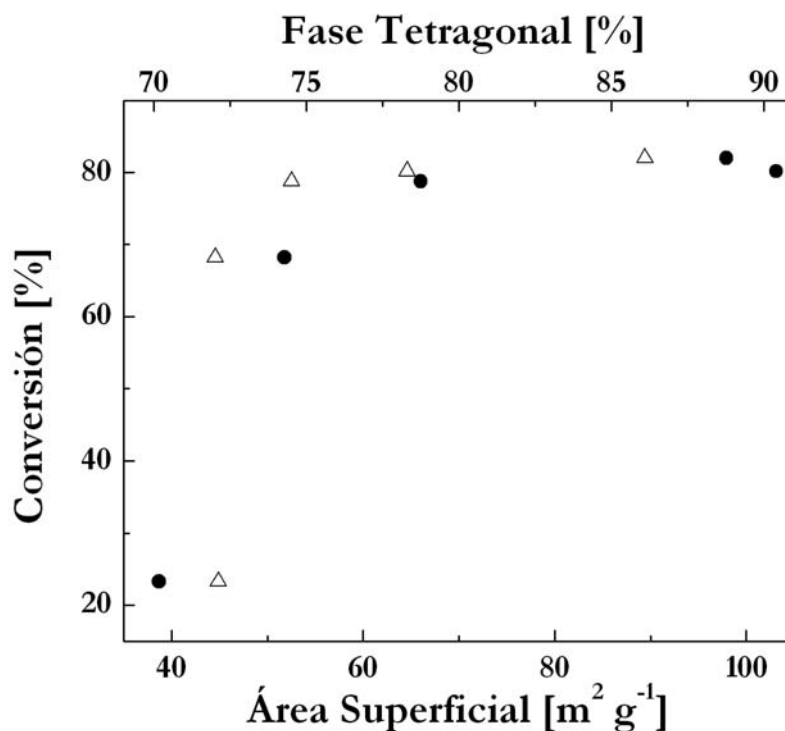
**Figura 4.5** Selectividad a isobutano (a) e isómeros totales de octano (b); (■) CATWZI (▲) CATWZII (▽) CATWZIII (▼) CATSZI (○) CATSZII



Un análisis de la relación entre los resultados de actividad y selectividad y ciertas propiedades estructurales del catalizador es necesario para detectar las relaciones de reactividad-estructura necesarias para la optimización de las propiedades del catalizador. En primera instancia no se encontró grado de correlación apreciable entre la actividad y selectividad a productos y ciertas propiedades comunes como porcentaje de fase tetragonal, cantidad de  $WO_3$  o área superficial, lo que resultaba predecible dada la fuerte dependencia de la reacción de parafinas medias con la acidez superficial del catalizador. En la

Figura 4.6 se detalla a modo ilustrativo la relación entre la conversión de n-octano y el porcentaje de fase tetragonal o con el área específica.

**Figura 4.6** Correlación de diferentes propiedades físicas y la actividad para la reacción de n-octano. (●) Área superficial [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ] y ( $\Delta$ ) Porcentaje de fase Tetragonal de Ziconia.



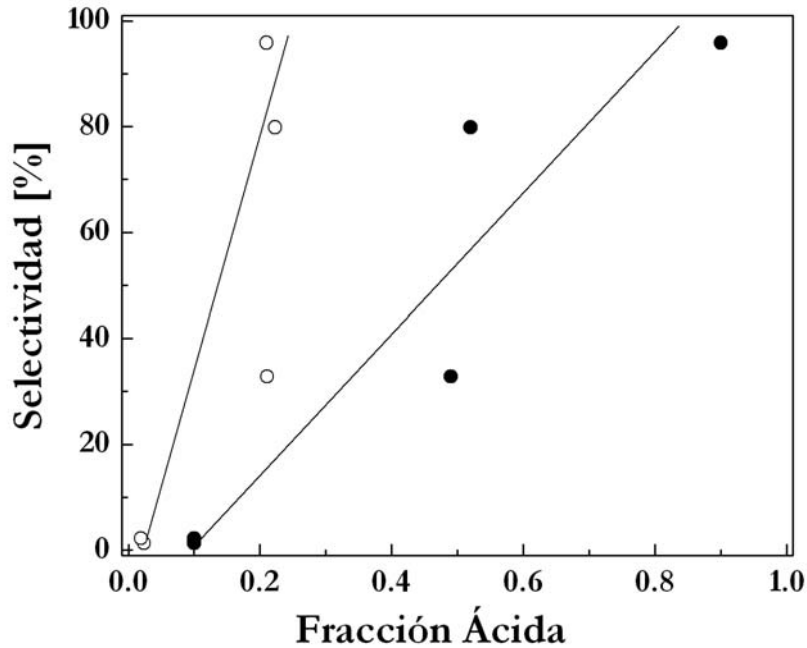
Sería de espera una mejor correlación entre la actividad y la selectividad con la acidez de los catalizadores. Un valor mínimo de acidez total por unidad de masa de catalizador y una distribución apropiada de fuerza ácida y de acidez Brönsted y Lewis son necesarios para obtener la deseada actividad y selectividad. En particular es deseable minimizar el craqueo y la formación de gases y maximizar el rendimiento a isómeros ramificados líquidos. El patrón de acidez necesario en los catalizadores puede deducirse a partir de correlaciones de propiedades a maximizar (RON, rendimiento de isómeros ramificados, rendimiento líquido C5+, etc) en función de la concentración de sitios ácidos de determinado tipo y fuerza. Este análisis nos indica por ejemplo, que no existe una relación entre la selectividad a isómeros de octano y la fracción de sitios Brönsted (Brönsted/Total), la acidez total

(Brönsted+Lewis) o la acidez Lewis (Tabla 4.6). Sin embargo, si graficamos esta selectividad a isooctanos en función de la concentración de sitios de acidez Brönsted moderada (Figura 4.7), vemos que si existe una correspondencia lineal aproximada, independientemente del catalizador utilizado y del grado de ramificación. Luego, un aumento de la ramificación del isomerizado y por ende del RON, necesitaría de una alta concentración de estos sitios de acidez media.

**Tabla 4.6** Selectividad a isómeros de carbono 8 y datos de acidez.

Catalizador	(B+L) [mmol g <sup>-1</sup> ]	B/(B+L)	L/(B+L)	B/L	S <sub>IC4</sub> [%]	S <sub>IC8</sub> [%]
<b>CATWZ</b>	66.3	0.283	0.718	0.393	10.6	79.8
<b>CATWZII</b>	45.0	0.353	0.647	0.546	1.0	95.8
<b>CATWZIII</b>	144.9	0.261	0.739	0.352	32.7	32.8
<b>CATSZI</b>	41.8	0.201	0.799	0.250	41.9	1.3
<b>CATSZII</b>	115.8	0.080	0.920	0.087	47.2	2.2

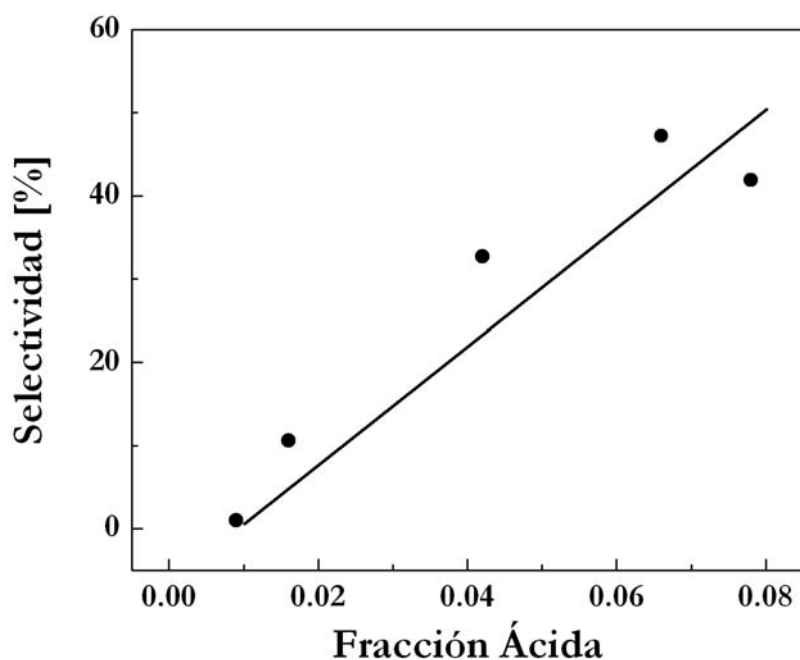
**Figura 4.7** Reacción de n-octano. Selectividad a isooctanos para distintos catalizadores de tungsteno y sulfato zirconia, en función de la relación de: (●) (acidez Brönsted moderada)/(acidez Lewis total); (○) (acidez Brönsted moderada)/(acidez total).



En la Figura 4.5 anterior se mostró la variación de la selectividad a isooctanos totales e isobutano obtenida sobre catalizadores de sulfato zirconia. Se ve que estos catalizadores poseen una selectividad muy baja a isooctanos y una selectividad preferencial hacia la isomerización-craqueo a isobutano.

Un análisis de los resultados de la Tabla 4.6 relacionados a la contribución al craqueo de los catalizadores nos indica que ésta tampoco correlaciona con las magnitudes detalladas esa Tabla. Sí se obtiene una buena correlación de la selectividad al craqueo a isobutano en función de la fracción de sitios ácidos Brönsted fuertes (Figura 4.8) o el rendimiento a productos de craqueo en función de la acidez Brönsted fuerte.

**Figura 4.8** Selectividad a isobutano en función de la relación (acidez Brönsted fuerte/acidez Total)



Los resultados por ende indican que la distribución de fuerza ácida ideal para maximizar la producción de isómeros ramificados es aquella que posee una fracción mayoritaria de sitios Brönsted de acidez media y una fracción despreciable de sitios de acidez Brönsted fuerte.

#### 4.2.7 Isomerización y Craqueo de *n*-hexadecano.

Se analizó el comportamiento de los mismos catalizadores utilizando como molécula test *n*-hexadecano. Las condiciones de reacción fueron: temperatura de reacción, 225°C; presión de hidrógeno, 20 atm; WHSV=18.4; relación molar hidrógeno: hidrocarburo, 10; masa de catalizador, 500 mg.

A diferencia del ensayo de *n*-octano, el cual corresponde a una reacción bifásica, gas-sólido, la reacción del *n*-hexadecano en las condiciones de operación se lleva a cabo en tres fases, hidrógeno:*n*-hexadecano:catalizador. En el Capítulo 7 se demuestra que los ensayos realizados se llevaron a cabo en régimen cinético.

**Tabla 4.7** Conversión (X), Selectividad (S) y ganancia de RON ( $\Delta$ RON) de los productos.

Muestras tomada a los 60 min de reacción.

Catalizador	X [%]	$S_{C_5-C_9}$ [%]	$S_{C_{10}-C_{15}}$ [%]	$S_{iC_{16}}$ [%]	$S_{C_1-C_4}$ [%]	$\Delta$ RON
CATWZI	70.7	83.8	1.4	0.5	14.2	97.4
CATWZII	19.4	81.5	1.6	10.6	6.2	77.1
CATWZIII	95.7	78.6	4.0	0.3	14.7	134.1
CATSZI	36.0	50.6	16.4	8.1	25.0	104
CATSZII	98.3	81.9	1.2	0.04	16.8	119.5

Los resultados se presentan en la Tabla 4.7. Al igual que los resultados presentados de la reacción de n-octano, los catalizadores comerciales son los que poseen mayor actividad, siendo el catalizador de tungsteno zirconia preparado por impregnación en el laboratorio el que más aproxima al comportamiento del catalizador comercial. Se observa que en todos los casos la mayor selectividad es hacia la fracción  $C_5-C_9$ . El catalizador tungsteno-zirconia co-precipitado presenta la mayor selectividad a isómeros de hexadecano, lo cual se relaciona a la muy baja acidez de este catalizador. En el caso de los catalizadores comerciales la ganancia de RON de la fracción líquida es mayor a 100. La mejora de octano es mayor en el caso del catalizador tungsteno-zirconia, posiblemente debido a su mayor cantidad de sitios de acidez media.

En este punto resulta conveniente realizar una comparación de los resultados obtenidos al reaccionar n-octano y n-hexadecano. No sólo existe una reactividad mayor de la parafina más larga, como es esperable, sino que existen diferencias claras de selectividad dependiendo del catalizador. La comparación más importante a nuestros fines es aquella presentada en la Tabla 4.8, que detalla la selectividad total a productos de craqueo y la

selectividad a productos de craqueo ramificados, para los distintos catalizadores utilizados. Puede verse que los catalizadores de tungsteno zirconia producen preferencialmente isooctanos en la reacción de n-octano y preferencialmente productos de craqueo en la reacción de n-hexadecano, para condiciones de severidad similar. Los productos de craqueo son mayoritariamente ramificados, confirmando la secuencialidad de la isomerización-craqueo y la mayor facilidad de craqueo de los isómeros ramificados que se discutiera en el Capítulo 2. De acuerdo a la Tabla 4.7 una parte importante de los productos de craqueo de hexadecano (15%) son gases livianos  $C_1-C_5$ . Suponiendo que estos corresponden a craqueo primario, la fracción restante del balance  $C_{11}-C_{15}$  debería ser importante, pero es despreciable. Esto indica que el craqueo continúa hasta estabilizar la cadena en el largo más estable  $C_5-C_9$ , o que ocurre simultáneamente en dos lugares de la cadena. Como la ausencia de isómeros en la fracción  $C_{10-15}$  ocurre aún a bajas conversiones (catalizador PtWZII) podría pensarse que el craqueo simultáneo es menos probable y que el efecto se deba a la evolución del craqueo en el caso de PtWZ sobre múltiples sitios adyacentes. En la Tabla solo hay datos para un dado valor de WHSV y no puede verificarse que es craqueo sucesivo mediante el análisis de corridas realizadas a menor valor de WHSV. Se podrá volver sobre este punto más adelante.

En cualquier caso este patrón de craqueo sobre PtWZ es indeseable, especialmente porque en condiciones de alta conversión es similar al obtenido sobre PtSZ y produce una contribución elevada de productos de bajo valor como  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  respectivamente. Estos dos últimos son los más abundantes de la fracción  $C_1-C_4$ . La producción de metano es despreciable indicando la ausencia de hidrogenólisis metálica y la gran interacción Pt-soporte.

En el caso de los catalizadores de sulfato zirconia, los resultados de la Tabla 4.8 indican que en igualdad de condiciones de reacción sulfato zirconia produce más productos de craqueo que de isomerización. El craqueo de



hexadecano se produce a tiempos de residencia menores que en el caso de tungsteno zirconia, pues los productos de craqueo tienen menor grado de isomerización. Esto se debe a la mayor fuerza ácida de los sitios de este catalizador. Mientras que tungsteno-zirconia produce poco craqueo de n-octano, el catalizador sulfato zirconia craquea esta molécula en mayor grado.

**Tabla 4.8** Selectividad ( $S$ ) a productos de craqueo totales ( $pc$ ) y productos de craqueo ramificados ( $ipc$ ). Reacciones de n-octano y n-hexadecano. TOS=60 min.

Catalizador	$S_{pc}$ [%]		$S_{ipc}$ [%]	
	$nC_{16}$	$nC_8$	$nC_{16}$	$nC_8$
<b>CATWZI</b>	99.4	3.5	85.6	2.3
<b>CATWZII</b>	89.3	2.3	70.5	0.0
<b>CATWZIII</b>	97.3	31.7	86.9	22.5
<b>CATSZI</b>	92	62.4	79	42.2
<b>CATSZII</b>	99.9	98.4	78.3	64.5

$S_{pc}$ : selectividad a productos de craqueo.

$S_{ipc}$ : selectividad a los isómeros de los productos de craqueo.

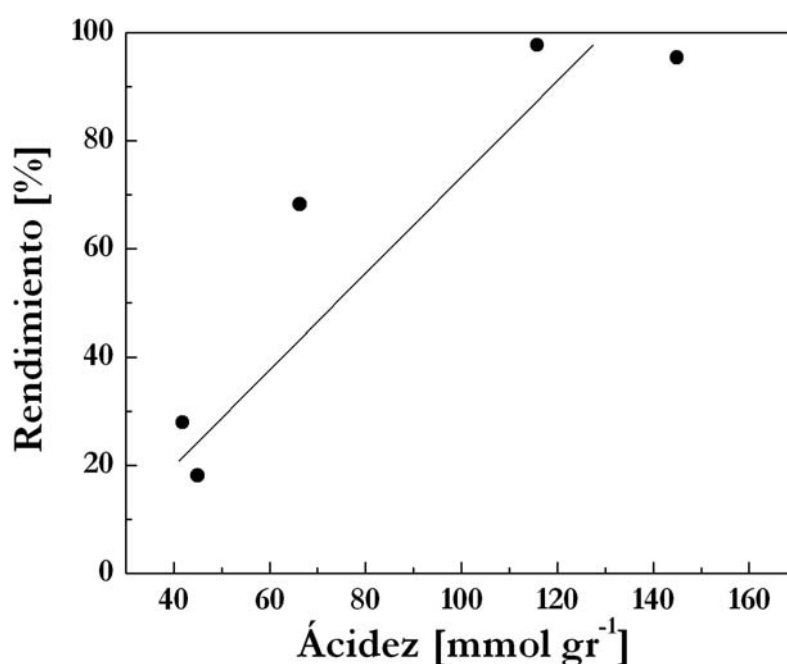
Respecto del craqueo de n-hexadecano la selectividad a  $C_{10-15}$  no es despreciable como en el caso de tungsteno zirconia y en condiciones de baja conversión (PtSZI) la selectividad a estos isómeros es similar a la selectividad a  $C_{1-4}$  indicando que estos últimos son productos de craqueo primario principalmente. El craqueo parece ocurrir en cualquier posición y solo el craqueo a metano y etano parecen estar desfavorecidos.

Un análisis similar al realizado en el caso del n-octano puede realizarse para analizar la influencia de la concentración relativa de ciertas propiedades generales (área, % fase tetragonal, etc.) y propiedades relacionadas a la acidez, sobre los patrones de actividad y selectividad en la reacción de n-hexadecano. Al igual que en el caso de n-octano no se encontró correlación alguna entre

propiedades generales no relacionadas la acidez y la actividad o selectividad catalíticas. Respecto de la acidez se ensayaron distintas gráficas para verificar la posible correlación entre distintos tipos de acidez y el rendimiento a ciertas fracciones.

No se encontró correlación con la mayoría de las combinaciones probadas. Una de las mejores correlaciones se detalla en la Figura 4.9. La relación entre la acidez total y el rendimiento a isómeros ramificados ya ha sido reportada anteriormente [44]. La poca dependencia de la isomerización con cierto tipo de acidez en el caso de n-hexadecano es una consecuencia de la mayor reactividad de las parafinas largas, que pueden reaccionar sobre sitios ácidos débiles y fuertes.

**Figura 4.9** Relación entre la acidez total y el rendimiento a productos de craqueo ramificados. Reacción de n-hexadecano.



Como conclusión del análisis de las relaciones de reactividad-estructura, se podría decir que la única propiedad que aparentemente correlaciona los datos obtenidos es la concentración de sitios ácidos. Los sitios preferencialmente responsables de la isomerización serían los sitios de fuerza

ácida media que son los que predominan en tungsteno zirconia mientras que los sitios responsables del craqueo serían los sitios ácidos fuertes que tienen su mayor concentración en los catalizadores de sulfato zirconia.

### 4.3 Conclusiones

Los catalizadores comerciales poseen una mayor actividad y presentan una buena selectividad a isómeros ramificados por lo que son elegidos para continuar con los estudios, como catalizadores de referencia y en particular para llevar a cabo las experiencias de catalizadores compuestos del Capítulo 7. Estas propiedades mejoradas para las reacciones catalizadas por ácido se supone han sido optimizadas por el proveedor mediante una adecuada manipulación de las variables de manufactura. Los catalizadores comerciales en general se asemejan más a los catalizadores preparados en laboratorio por impregnación del oxoanión.

Las partículas de Pt soportadas, tanto sobre los catalizadores de PtWZr como sobre los de PtSZr, presentan propiedades de quimisorción de CO y deshidrogenación de hidrocarburos muy inferiores a las de otros catalizadores bifuncionales clásicos, como el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta baja quimisorción se debe a una fuerte interacción del Pt con el soporte, que es mayor en el caso del catalizador PtSZr.

Tanto PtSZr como PtWZr poseen una actividad ácida apreciable a bajas temperaturas pero difieren en el nivel de actividad y los patrones de selectividad. La actividad en isomerización es mayor para PtWZr y esta se atribuye al predominio de sitios ácidos de acidez media. La actividad de craqueo es más importante en PtSZr y esta propiedad se ve especialmente durante la reacción de parafinas cortas. PtWZr posee una capacidad muy baja de craqueo de parafinas cortas (C<sub>8</sub>) pero produce rendimientos a gases livianos similares a PtSZr durante el craqueo de parafinas largas. Esta contribución de

craqueo y su patrón de craqueo consecutivo podrían atribuirse a la ocurrencia de adsorción y craqueo simultáneo sobre múltiples sitios ácidos adyacentes.

El largo de cadena de la parafina reaccionante parece tener dos efectos principales. Al aumentar el largo de cadena todos los sitios ácidos pueden contribuir a la isomerización. En el caso del catalizador PtWZ al aumentar el largo de cadena aumenta drásticamente la contribución de craqueo posiblemente debido a la acción de adsorción y craqueo asistido por múltiples sitios adyacentes.

## REFERENCIAS

- [1] B. Q. Xu, W. M. H. Sächtle, J. Catal. 167 (1997) 224
- [2] M.G. Falco, S.A. Canavese y N.S. Fígoli; Catal. Today 107-108 (2005) 778-784.
- [3] D. A. Ward, E. I. Ko; Chem. Mater. 5 (1993) 956.
- [4] M. Occhiuzzi, D. Cordischi, D. Gasoil, M. Valigi, P. Heydorn, Appl. Catal. A 269 (2004) 169.
- [5] K. Arata y M. Hino in “Proceeding, 9th International Congress on Catalysis, Calgary, 1988” (M.J. Phillips and M. Ternan, Eds.), 1727. Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988.
- [6] P.D.L. Mercera, J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf y J.R.H. Ross; Appl. Catal., 78 (1991) 79-96.
- [7] R.G. Silver, C.J. Hou y J.G. Ekerdt; J. Catal. 118, (1989), 400.
- [8] F.F. Lange; J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 240.
- [9] F.F. Lange; J. Mat. Sci. 17 (1982) 255.
- [10] M.A. Cortés, J.A. Toledo, H. Armendáriz, I. Hernández, X. Bokhimi, J. Solid State Chem. 164 (2002) 339.
- [11] R.A. Comelli, C.R. Vera y J.M. Parera ; J. Catal. 151 (1995) 96-101.
- [12] D.A. Ward y E.I. Ko; J. Catal. 150 (1994) 18-33.
- [13] B.H. Davis, R.A. Keogh y R. Srinivasan; Catal. Today 20 (1994) 219.
- [14] C.J. Norman, P.A. Goulding y I. McAlpine; Catal. Today 20 (1994) 313.
- [15] C.J. Norman, P.A. Goulding y P.J. Moles; Stud. Surf. Sci. Catal. 90 (1994) 269.
- [16] B. Aiken, W.P. Hsu y E. Matijevic; J. Mater. Sci. 25 (1990) 1886.
- [17] E. Ogata, Y. Kamiya, N. Otha; J. Catal. 29 (1973) 296.
- [18] M.A. Cortés-Jacome, C. Angeles-Chaveza, X. Bokhimib, J.A. Toledo-Antonio J. Solid State Chem. 179 (2006) 2663–2673.
- [19] J. C. Yori, C. L. Pieck, J. M. Parera; Appl. Catal. A: General 181 (1999) 5-14.

- [20] S. Zhang, Y. Zhang, J. W. Tierney, I. Wender; *Appl. Catal. A* 193 (2000) 155.
- [21] R. A. Comelli, S. A. Canavese, S. R. Vaudagna, N. S. Figoli; *Appl. Catal. A* 135 (1996) 287.
- [22] Yamaguchi; *Appl. Catal.* 61 (1990) 1.
- [23] J. M. Grau, C. R. Vera, J. M. Parera; *Appl. Catal. A* 172 (1998) 311.
- [24] M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* (1987) 1259.
- [25] E. Iglesia, D. G. Barton, S. L. Soled, S. Miseo, J. E. Baumgartner, W. E. Gates, G. A. Fuentes, G. D. Meitzner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 533
- [26] G. Larsen, E. Lotero, S.N. Raghavan, R.D. Parra, C.A. Querini; *Appl. Catal. A* 139 (1996) 201.
- [27] E. Iglesia, D. G. Barton, S. L. Soled, S. Miseo, J. E. Baumgartner, W. E. Gates, G. Fuentes, G. Meitzner; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 533.
- [28] J. M. Grau, J. C. Yori, J. M. Parera; *Appl. Catal. A: General* 213 (2001) 247–257.
- [29] J. H. Sinfelt, H. Hurwitz, J. C. Roher, *J. Catal.* 1 (1962) 481.
- [30] F. Alvarez, G. Giannetto, M. Guisnet, G. Perot, *Appl. Catal.* 34 (1987) 353.
- [31] M.G. Falco, J.M. Grau, N.S. Figoli; *Appl. Catal. A* 264 (2004) 183-192
- [32] F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, *J. Catal.* 162 (1996) 179.
- [33] J.R. Regabulto, T.H. Fleish, E.E. Wolf *J. Catal.* 107 (1987) 114.
- [34] J.L. Contreras, G.A. Fuentes *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 1195.
- [35] B. Sen, M.A. Vannice *J. Catal.* 113 (1988) 52.
- [36] C. Hoang-Van, O. Zegaoui *Appl. Catal. A* 130 (1995) 89.
- [37] C. Hoang-Van, O. Zegaoui *Appl. Catal. A* 164 (1997) 91.
- [38] A. Sayari, A. Dicko *J. Catal.* 145 (1994) 561-564

- [39] K. Arata, M. Hino in "Proceedings, 9th International Congress on Catalysis, Calgary, 1988" (M.J. Phillips and M. Ternan, Eds), 1727, Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988.
- [40] K. Arata "Advances in Catalysis" (D.D. Eley, P.W. Selwood and P.B. Weisz, Eds), Vol 37, p 165. Academic Press, New York, 1990.
- [41] P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse, G. Coudurier, J. Viedrine J. Chem. Soc. Faraday
- [42] J.G. Santiesteban, D.C. Calabro, W.S. Borghard, C.D. Chang, J.C. Vartuli, Y.P. Tsao, M.A. Natal-Santiago, R.D. Bastian J.Catal. 183 (1999) 314-322
- [43] S. R. Vaudagna, S. A. Canavese, R. A. Comelli, N. S. Figoli; Appl. Catal. A 168 (1998).

# *Capítulo 5*

*Optimización de las  
condiciones de preparación del  
catalizador. Tratamiento  
hidrotérmico*



## 5.1 *Introducción*

¿Por qué es necesario mejorar las condiciones de preparación del catalizador de zirconia promovida con oxoaniones para adaptarlo a la isomerización-craqueo de parafinas largas?

En los últimos años ha crecido el interés por el uso de catalizadores de zirconia promovida con oxoaniones, materiales que muestran elevada actividad ácida a bajas temperaturas. Cuanto menor es la temperatura de reacción más se favorece el rendimiento a isómeros ramificados, dado que estos últimos son termodinámicamente más estables en estas condiciones. También una menor temperatura de reacción disminuye las velocidades de craqueo y de formación de coque por lo que el proceso puede ser llevado a cabo a una menor presión parcial de hidrógeno con ahorros substanciales en el costo operativo.

Para el caso de reacciones que involucran moléculas de cadena larga o de radios moleculares elevados es sabido que la eficiencia del catalizador decae rápidamente con el radio medio de poro de su estructura, debido a las limitaciones difusionales de los reactivos y productos dentro de la red porosa del catalizador. Esto hace que solo la superficie externa o las capas más externas de los pellets de catalizador sean accesibles con detrimento para la actividad neta por unidad de volumen de reactor. Pero en el caso de tratamiento de cargas pesadas este no es el único problema. El elevado peso molecular de la alimentación a veces impide vaporizar completamente la carga e impone que los reactores operen en modo trifásico. En estos reactores la fase sólida es el catalizador; la fase líquida la componen los reactivos y la mayoría de los productos; la fase gaseosa es principalmente hidrógeno y productos livianos provenientes de reacciones de craqueo. La difusividad molecular de los líquidos es órdenes de magnitud menor que la difusividad de un gas. En este sentido esta es una resistencia limitante del sistema. Disminuye a altas temperaturas debido a la proporcionalidad de la difusividad con la

temperatura absoluta y la viscosidad  $D_{AB} \propto (T/\mu)$  [1] pero temperaturas muy altas son indeseables por la pérdida de selectividad por cuestiones cinéticas (aumenta craqueo y coqueado) y termodinámicas (disminuye selectividad a isómeros ramificados). Además normalmente la constante cinética aumenta más rápidamente con la temperatura que la difusividad y el sistema se vuelve aún más limitado por la transferencia de masa.

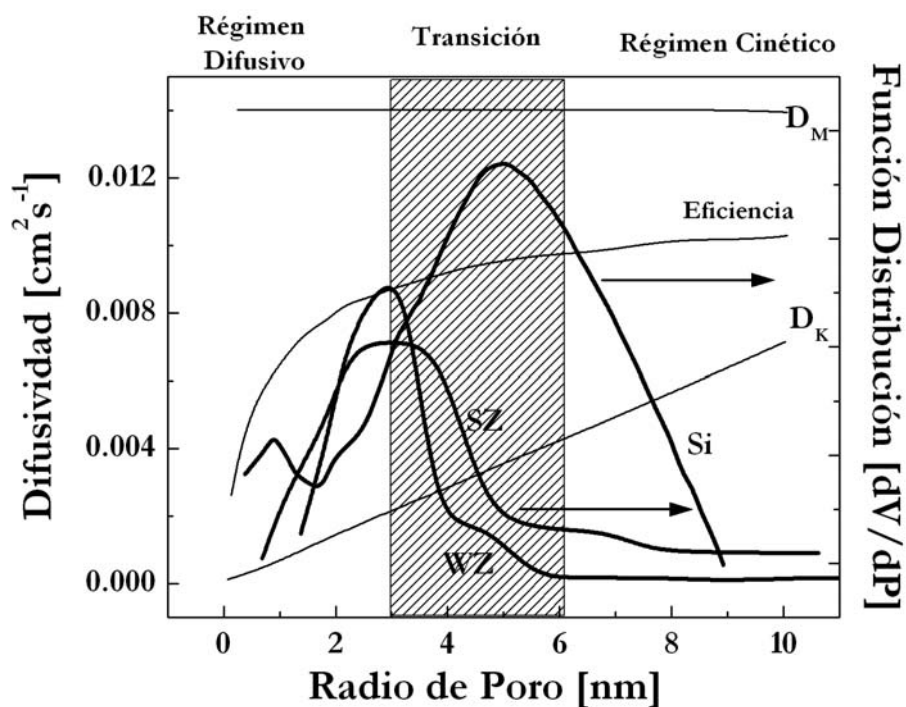
En la Figura 5.1 se muestra en forma esquemática las zonas de régimen cinético, transición y difusivo, en función del radio medio de poros donde también se grafica la eficiencia, la difusividad Knudsen y la difusividad molecular, calculadas desde correlaciones conocidas. La molécula modelo utilizada en los cálculos es el hexadecano. Ahí se muestra también la distribución del tamaño de poros para un catalizador de  $WO_x/ZrO_2$  másico y un soporte como la sílica de poro ancho.

Se observa que los catalizadores másicos como tungsteno zirconia o sulfato zirconia que poseen radios medios de 3 nm tiene una distribución de radio cuyo mayor porcentaje se encuentra dentro de la zona de régimen difusivo. Dependiendo de las condiciones de reacción puede limitarse más aún la difusión dentro de los poros a valores menores que la difusividad líquida.

En este caso un adecuado diseño del catalizador implica aumentar el tamaño medio de poro por encima del radio molecular efectivo de los compuestos más pesados [2]. Existe una imposibilidad manifiesta de hacer esto en sólidos regulares de estructura fija como son las zeolitas y en su caso la única variante es el cambio de una zeolita por otra con distinto tamaño de canales, distribución de acidez y dispersión metálica [3]. Las zeolitas más estudiadas en hidrocraqueo de parafinas pesadas son zeolitas en forma ácida de poros medianos y grandes como las HY, HMo, H-Beta, ZSM-22, etc. La diferente difusividad de alcanos ramificados y lineales debido al mayor tamaño

efectivo de los primeros permite cierta selectividad de forma con reactividad resultante diferente entre micro poros y bocas de poro [4].

**Figura 5.1** Distribución tamaño de poros de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y Si comparada con los valores de difusividad molecular ( $D_M$ ) y Knudsen ( $D_K$ ).



En el caso de  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  ha habido algunos intentos de disminuir la micro porosidad de los mismos y aumentar la meso porosidad para mejorar la reactividad hacia moléculas más voluminosas. Sin embargo estas modificaciones son de las más especializadas, ya que la mayoría de los estudios de promoción textural de estos catalizadores tienen por objeto primario el aumento del área específica y estabilización de la estructura tetragonal de zirconia, considerada como la fase catalíticamente activa [5-9]. El oxoanión superficial es un promotor textural lo suficientemente bueno como para estabilizar el área, aumentar la resistencia al sinterizado y estabilizar la fase tetragonal. En el caso del sulfato este resulta un inhibidor de sinterizado superior a los dopantes catiónicos básicos en el rango inferior a los 600 °C [10]. De los dos,  $\text{WO}_3$  es térmicamente más estable pero necesita de altas

temperaturas de activación, i.e. 800 °C, a las cuales la sinterización de microporos y mesoporos es elevada y es difícil lograr una gran área superficial, con lo cual el catalizador no supera casi nunca los 60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [7,11]. En el caso del sulfato la temperatura óptima de activación está en el rango de 600-650 °C para las reacciones de interés catalizadas por centros ácidos [4-6]. La descomposición térmica del mismo ocurre en el mismo rango de temperatura tanto en el estado soportado como en el caso másico y corresponde a la ruptura del enlace entre el Zr y el oxígeno del sulfato, con formación de SO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, tal cual se puede ver en estudios de descomposición térmica de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> [12]. La descomposición térmica lleva a la desestabilización de la estructura tetragonal y a una rápida sinterización con pérdida del área específica [8,13] desde 100-200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a valores muchos menores. Algunos autores asocian esta transición a la liberación de vacancias superficiales de oxígeno ocupadas por el oxoanion [14,15], siendo estas vacancias el factor termodinámico fundamental para la estabilización de la estructura tetragonal [16]. Se ha postulado que dichas vacancias de oxígeno son cruciales para la actividad catalítica de estos catalizadores [14].

Volviendo al caso del catalizador WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> habíamos dicho que este es un catalizador de menor área y mayor estabilidad térmica que se activa a 750-800 °C. En este rango ocurre la formación de una capa de cubrimiento total de WO<sub>x</sub> sobre cristales de ZrO<sub>2</sub> tetragonal por la concurrencia de procesos de oxolación del gel de Zr(OH)<sub>4</sub>, transición amorfa-cristalina, y mojado de ZrO<sub>2</sub> por WO<sub>3</sub> debido a la diferencia de tensión superficial ( $\gamma_{\text{ZrO}_2} < \gamma_{\text{WO}_3}$ ) [17, 18]. Los sitios activos en WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> han sido atribuidos a la presencia de especies WO<sub>x</sub> altamente distorsionadas [19] y coordinadas octahédricamente [20, 21]. La presencia de tungsteno estabiliza al igual que en el caso del sulfato la fase tetragonal y limita la sinterización térmica. WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> es un catalizador más robusto que sulfato-zirconia pues no se descompone térmicamente en ningún tipo de atmósfera al contrario de sulfato-zirconia que puede descomponerse

rápida en atmósfera reductora a relativamente bajas temperaturas con formación de  $\text{SO}_2$  y S elemental [22, 23]. Por encima de 900 °C se produce el sinterizado de la capa dispersa de  $\text{WO}_x$ , la formación de  $\text{WO}_3$  másico y la cristalización de  $\text{ZrO}_2$  en cristales monoclinicos. El problema de la baja área de  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  ha sido abordado por numerosos autores y una de las soluciones sugeridas es la utilización de secado supercrítico del gel recién impregnado, técnica también ensayada para sulfato-zirconia [24-26]. Los resultados indican que existe una mejoría a temperaturas medias de calcinación pero a altas temperaturas la estructura micro porosa producida por la preservación del volumen de microporo gracias al secado supercrítico colapsa y el sinterizado lleva a valores similares o sólo apenas superiores a los producidos por el secado convencional. Otros estudios han investigado la etapa de impregnación, que resulta compleja por la gran cantidad de especies  $\text{W}^{6+}$  que pueden existir en solución con un grado variable de oligomerización [27, 28].

Respecto de la modulación de la mesoporosidad en catalizadores tungsteno-zirconia y sulfato-zirconia, los acercamientos al problema han sido múltiples. Zirconias mesoporosas producidas por co-gelación con “templates” moleculares se han sintetizado y producen estructuras ordenadas a bajas temperaturas [29,30] pero son estructuras frágiles que colapsan por sinterizado a las temperaturas de activación de los catalizadores promovidos.

En esta Tesis se buscó preparar catalizadores mediante la técnica de madurado hidrotérmico de geles de hidróxido de zirconia para lograr un refinamiento de la estructura porosa, para así lograr mesoporos y catalizadores más resistentes al sinterizado.

Otra solución que fue analizada por varios autores y también analizada en este trabajo de Tesis (Capítulo 6) es la dispersión del material activo sobre soportes de propiedades texturales mejoradas, como sílice y alúmina, que pueden aportar resistencia al sinterizado, gran superficie específica y

mesoporosidad mejorada [31-34]. Mientras que el madurado hidrotérmico se estudia en este capítulo la dispersión sobre sílica se estudia en el capítulo 6.

## 5.2 *Catalizadores con hidrotatamiento térmico.*

La influencia del tratamiento hidrotérmico sobre el área superficial de la zirconia ha sido estudiada por Chuah et al. [35]. Estos autores analizaron parámetros como el pH de la solución, el tiempo y temperatura de digestión y la temperatura de calcinación. Observaron que la precipitación de la zirconia en un medio básico produce un gel que puede ser convertido en zirconia con alta área superficial. La zirconia obtenida tiene un área superficial similar que las dopadas (máscica o superficialmente). El tiempo, la temperatura de digestión y el pH del medio son factores además muy importantes los cuales determinan el área superficial. Sus resultados indican que se puede obtener una zirconia puramente tetragonal con alta estabilidad térmica al digerir el material a 100 °C por 24 hs.

A partir de estos resultados se decidió preparar zirconia madurada por el método de reflujo a temperatura para obtener catalizadores de sulfato zirconia con mejor rendimiento en la isomerización de parafinas cortas e isomerización y craqueo de parafinas largas.

## 5.3 *Resultados y discusión.*

### 5.3.1 *Composición química y propiedades texturales.*

La Tabla 5.1 muestra los resultados de la zirconia madurada con reflujo ( $Zr^{AG}$ ) después de secarla a 110°C y calcinarla a 600 °C. En  $Zr^{AG}$  se encuentran presentes una gran cantidad de especies nitrógeno, las cuales deben estar presentes en forma de catión amonio, el cual debe encontrarse adsorbido sobre la superficie porque su inclusión en la red tiene impedimento estérico (radio ionico:  $O^{2-}=0.124$  nm,  $Zr^{4+}=0.098$  nm,  $OH^{-}=0.118$  nm,  $NH_4^{+}=0.163$  nm [36]).

**Tabla 5.1** Composición química y propiedades texturales.

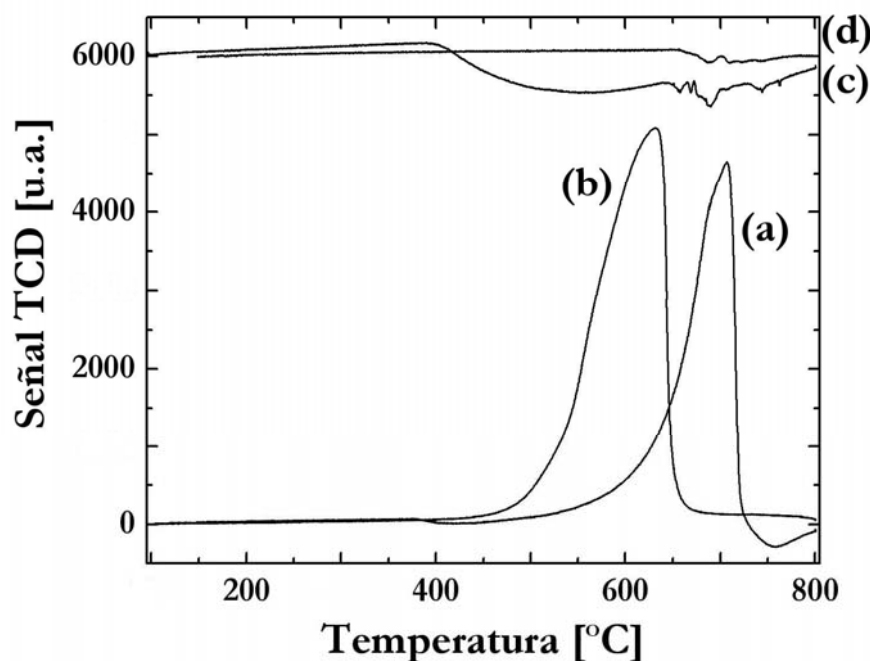
Catalizador	Tc [°C]	N <sub>2</sub> [%]	S [%]	I <sup>M</sup> /I <sup>T</sup> (1)	Sg [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Constante BET	S <sub>sup</sub> [g nm <sup>-2</sup> ]
Zr	110 <sup>(2)</sup>	0.58	-----	-----	254.0	2087.1	-----
Zr	600	-----	-----	0.67	45.0	-----	-----
Zr	800	----	-----	∞	5.7	-----	-----
Zr <sup>AG</sup>	110 <sup>(2)</sup>	2.60	-----	-----	416.37	422.55	-----
Zr <sup>AG</sup>	600	0.004	-----	0.00	96.85	261.46	-----
Zr <sup>AG</sup>	800	0.001	-----	0.11	73.52	94.95	-----
SZr <sup>AG</sup>	600	0.001	1.58	0.00	220.16	-----	1.35
SZr	600	----	0.87	0.17	71.49	-----	2.30

Tc: temperatura de calcinación; N<sub>2</sub>: nitrógeno; S: azufre; Sg: área BET; S<sub>sup</sub>: azufre superficial.

(1) I<sup>M</sup>/I<sup>T</sup>, relación de la intensidad de picos de las fases monoclinica (M) a tetragonal (I) a 2θ=28,2 ° y 30,8 °) (2) temperatura de secado gel.

El contenido de nitrógeno se reduce drásticamente después de la reducción a 600°C. Respecto al azufre, en las muestras maduras (SZr<sup>AG</sup>) y no maduras (SZr), hay una clara diferencia entre el contenido en el seno del material (bulk) y en su superficie. El contenido en el bulk para SZr<sup>AG</sup> es de 1.58% y para el SZr de un 0.87%. En contraste, el contenido de azufre superficial en SZr es de 2.3 S nm<sup>-2</sup> mientras que en SZr<sup>AG</sup> es de 1.35 S nm<sup>-2</sup>. Este último valor es mas bajo que el valor de media monocapa, 2 S nm<sup>-2</sup> [37, 38] o el valor de monocapa encontrado en algunos casos [39]. En el caso del catalizador de sulfato zirconia no madurado, SZr, la densidad superficial de azufre fue cercana al valor de media monocapa, 2.3 S nm<sup>-2</sup>. Estos valores permiten verificar que el proceso de madurado reduce la capacidad de retención de azufre después de la calcinación a 600°C. Los resultados de los experimentos de TPO y TPR de ambos catalizadores, madurado y no madurado, calcinados a 600°C pueden observarse en la Figura 5.2.

**Figura 5.2** TPR y TPO de los catalizadores de SZ. (a) TPR de SZr, (b) TPR de SZr<sup>AG</sup>, (c) TPO de SZr<sup>AG</sup> y (d) TPO de SZr.



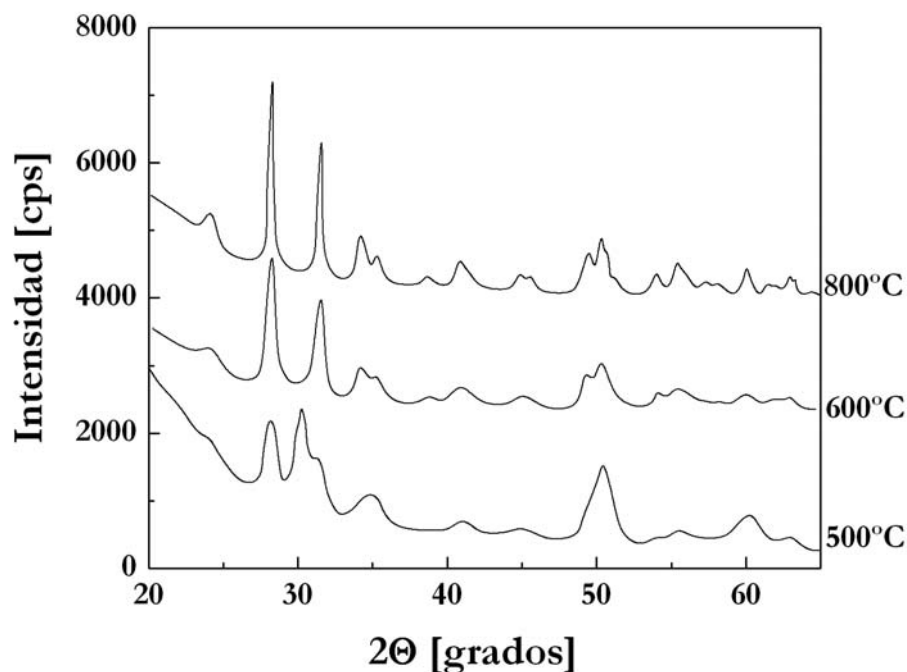
El área total de la señal del TCD es proporcional al contenido de azufre de cada muestra. Se puede observar que a pesar que las áreas son bastante similares en los perfiles de TPR, los rangos de temperatura de descomposición son diferentes. El sulfato sobre el material madurado se pierde a menor temperatura. Esto podría indicar una reducibilidad mayor de las especies de sulfato sobre el material madurado debido a la baja interacción con el soporte. En el caso de los perfiles de TPO la interpretación resulta menos clara, debido a la envolvente que se observa en el caso del material madurado y que se superpone con los picos a alta temperatura. Cabe recordar que la muestra SZr<sup>AG</sup> utilizada en este ensayo ya ha sido calcinada y el contenido de azufre ya está estabilizado por descomposición térmica de los S lábiles. Los picos a altas temperatura en estas muestras (SZr<sup>AG</sup>) comienzan cerca de los 600 °C (antes que para SZr). La presencia de la envolvente a temperaturas más bajas también indica también que los sulfatos son más lábiles en SZr<sup>AG</sup>.



### 5.3.2 Estructura del cristal.

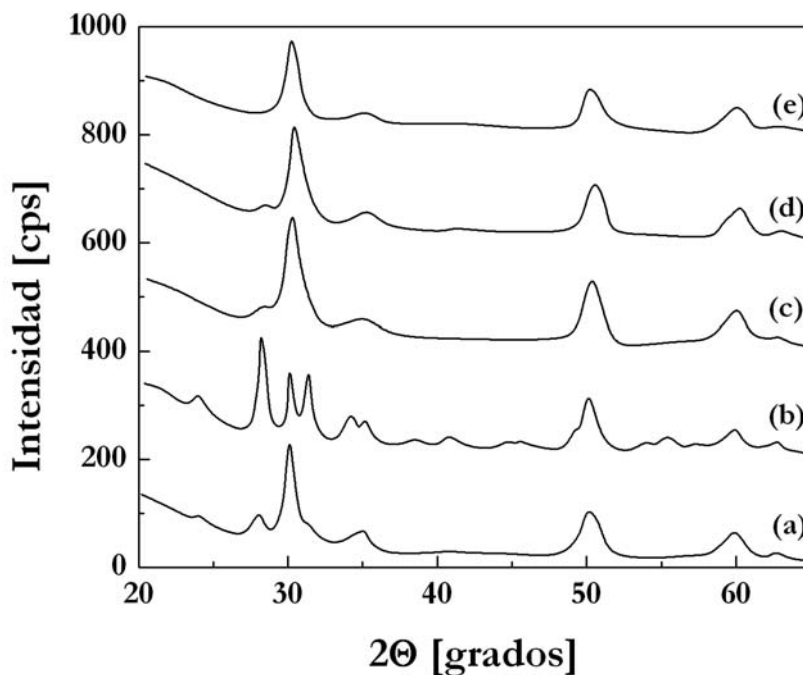
La zirconia cristalina exhibe tres formas bien definidas, la fase monoclinica (M), tetragonal (T) y cúbica (C). La fase monoclinica es estable hasta 1170 °C y luego se transforma en tetragonal la cual es estable hasta 2370 °C. A temperaturas más altas la fase cúbica es la más estable. Ambas fases, la cúbica y tetragonal, son fluoriticas y no pueden ser obtenidas por “templado” (enfriamiento brusco desde altas temperaturas). Sin embargo pueden ser obtenidas bajo condiciones metaestables a bajas temperaturas. Es difícil determinar una clara distinción entre la fase tetragonal y cúbica mediante la técnica de difracción de rayos X, porque las diferencias son muy pequeñas para muestras de baja cristalinidad. Los picos de la fase tetragonal son localizados a  $2\theta = 29.88^\circ$  (ppal),  $34.08^\circ$ ,  $34.88^\circ$ ,  $49.48^\circ$ ,  $50.18^\circ$  y  $59.48^\circ$ . Los picos de la fase cúbica  $2\theta = 30.58^\circ$  (ppal),  $35.28^\circ$ ,  $50.68^\circ$  y  $60.38^\circ$ . Los picos principales de la fase monoclinica estan ubicados a  $28.28^\circ$  y  $31.58^\circ$ .

**Figura 5.3** Espectros de DRX de catalizadores de SZr calcinados a distintas temperaturas.



El espectro de las muestras a diferentes temperaturas puede verse en la Figura 5.3 Para los catalizadores de SZr, a bajas temperaturas de calcinación (500 °C) la estructura cristalina obtenida fue una mezcla de fase tetragonal y monoclinica. A temperaturas mayores de 600 °C la estructura tetragonal desaparece y solamente se observan picos correspondientes a la fase monoclinica. En la Figura 5.4, se muestran los espectros de SZr y SZr<sup>AG</sup> calcinadas a 600 °C y 800 °C. Se puede observar que las muestras preparadas por reflujo a temperatura (maduradas) se estabilizan en la estructura fluoritica. De los datos de DRX no pueden distinguirse si las estructuras fluoriticas corresponden a la fase tetragonal o cúbica.

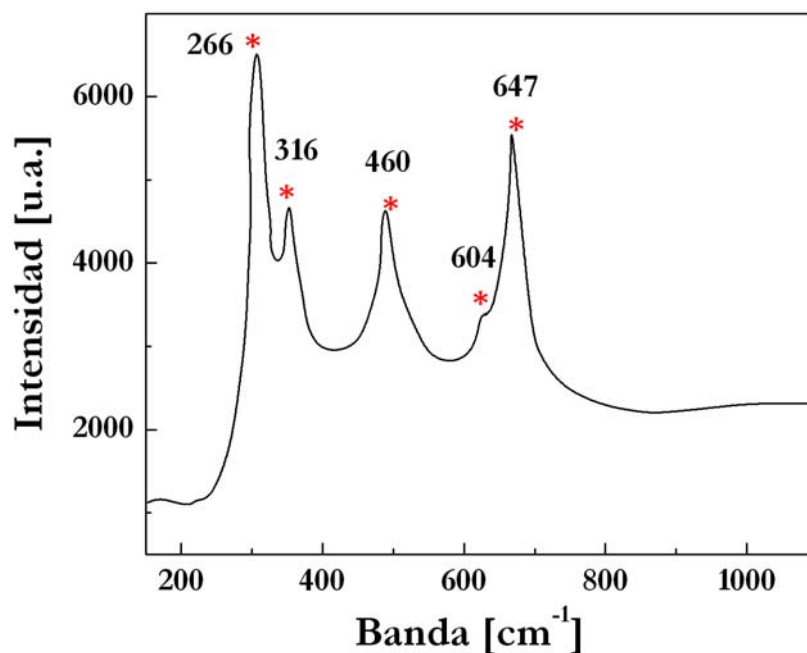
**Figura 5.4** Espectros de DRX de las muestras sulfatas de zirconia madurada y no madurada; (a) SZr calcinada a 600°C; (b) SZr calcinada a 800°C; (c) Zr<sup>AG</sup> calcinada a 600°C; (d) Zr<sup>AG</sup> calcinada a 800°C; (e) SZr<sup>AG</sup> calcinada a 600°C.



Analizando el espectro RAMAN de la muestra de Zr madurada se puede identificar las especies fluoriticas, cúbicas y tetragonal (Figura 5.5) presentes. Las bandas presentes son 266, 315, 459, 600 y 644  $\text{cm}^{-1}$ . La zirconia cúbica tiene señal a 259  $\text{cm}^{-1}$  [16, 40] y la fase tetragonal tiene cuatro bandas a 263,

472, 608 y 640  $\text{cm}^{-1}$  [41]. La Figura 5.3 muestra que para los catalizadores de SZ al aumentar la temperatura de calcinación de 600 °C a 800 °C se produce un aumento de la fase monoclinica. La estabilización en la fase tetragonal de los materiales por madurado o sulfatación fue similar a 600 °C. A 800 °C la estabilización de la fase tetragonal por madurado fue más efectiva ya que se produce remoción de azufre superficial [8]. El catalizador de SZ calcinado a 800 °C fue principalmente monoclinico y la descomposición del sulfato fue detectada en los experimentos de TPO en el rango de 650 °C a 750 °C. El material tetragonal madurado, con y sin sulfato, es apenas afectado en su estructura. Los valores de la relación de intensidad de fase monoclinica a tetragonal están incluidos en la Tabla 5.1. Estos valores se encuentran entre 0 para la muestra sulfatada madurada calcinada a 600 °C y 1 en el caso del catalizador de SZ calcinada a 800 °C. En cambio los materiales madurados, con y sin sulfato apenas fueron afectados. En el caso de los materiales sulfatados, se conoce que el azufre cambia la temperatura de cristalización y el crecimiento del cristal [6]. Para los catalizadores de SZ<sup>AG</sup> la cristalinidad fue más baja. Esto se correlaciona con los valores de área superficial del material, la cual es mayor.

Figura 5.5 Espectro Raman de Zr<sup>AG</sup>



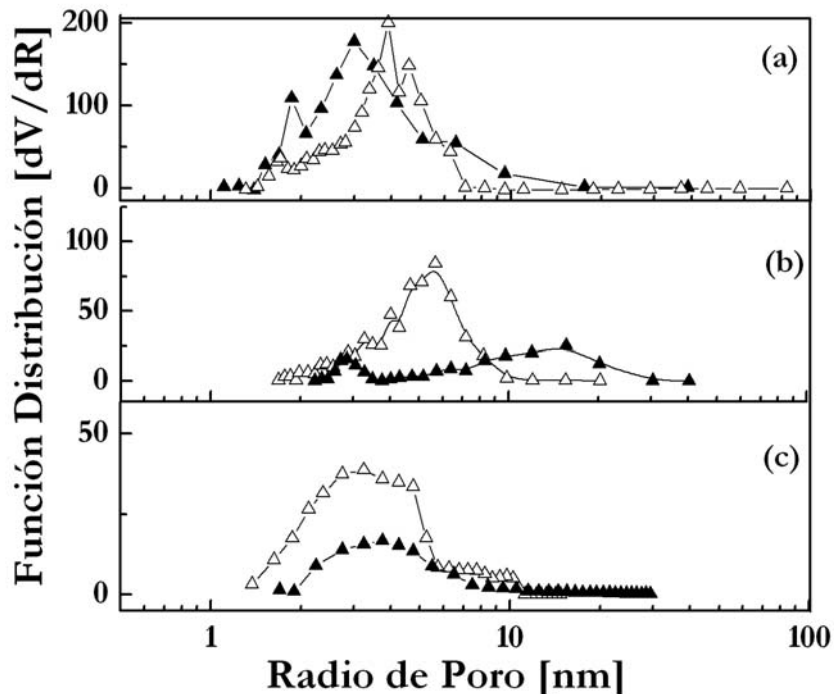
### 5.3.3 Área Superficial.

Los resultados de las propiedades texturales de las muestras, madurada y no madurada, se presentan en la Tabla 5.1. La calcinación de las muestras no maduras, no sulfatadas y ZrH (gel seco) reduce drásticamente el área a valores despreciables, produciendo un crecimiento de la fase monoclinica. Las muestras maduras fueron más resistentes a la sinterización manteniendo un área aproximada de 100 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> cuando son calcinadas a 600 °C y de 70 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> cuando son calcinadas a 800 °C. Después de calcinar a 600 °C las áreas del material madurado sin sulfato fueron aún más altas que las áreas de los geles sulfatados calcinados. La proporción de la fase tetragonal también fue mayor. Esto indica que la promoción textural por madurado del material es mucho más fuerte que la lograda por el dopado con sulfatos. Cuando la sulfatación y el madurado son combinados (SZ<sup>AG</sup>) la resistencia al sinterizado fue mucho mayor. Un valor de área notable se obtuvo en las muestras maduras sulfatadas (220 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>). Los datos reportados para los geles de sulfato

zirconia a esta temperatura son siempre menores a  $220 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$ , aun con secado supercrítico de los aerogeles de SZ [42].

En la Figura 5.6 se muestran los resultados de las medidas de distribución tamaño de poros por el método de D-H aplicado a la isoterma de desorción de nitrógeno. Cuando son comparadas las muestras de Z y  $Z^{\text{AG}}$  secadas a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 5.6a) podemos ver en ambas muestras una distribución mesoporosa con mayor proporción de microporos en la zirconia no madurada. La máxima distribución se centra entre 3.5 y 4.5 nm para  $Z^{\text{AG}}$ . La zirconia estándar, Z, tiene dos máximos, uno entre 1.5 y 1.8 y el otro a 2.8 nm. La zirconia madurada,  $Z^{\text{AG}}$ , no tiene prácticamente poros mayores a 10 nm (macroporos) mientras que las no maduras presentan poros mayores a 10 nm.

**Figura 5.6** Distribución radio de poro. ( $\Delta$ )  $Z^{\text{AG}}$ ; ( $\blacktriangle$ ) Z; (a) Secada a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) Calcinada a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c) Sulfatada y calcinada a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .



El tratamiento de madurado reduce la expansión de la distribución de poros del gel zirconia y concentra su porosidad entre 3.5 y 4.5 nm. La Figura

5.6b contiene las curvas de distribución de tamaño de poros de los geles madurados y no madurados calcinados a 800 °C. Después de la calcinación a 800 °C la distribución de poros de la muestra Zr<sup>AG</sup> original se vuelve menor y cambia 5-6 nm, mientras mantiene un perfil estrecho. En el caso de la muestra Zr el volumen de poros total colapsa y la distribución se vuelve más amplia, aplanada y centrada en 12-20 nm. Para esta muestra el proceso de crecimiento de poros es acompañado por un marcado decrecimiento del área superficial debido a un colapso de micro y mesoporos. Los microporos tienen un área superficial mayor por unidad de volumen que los mesoporos y su pérdida tiene mayor impacto en el área superficial. A 800°C la mayor parte del área esta relacionada a la superficie externa. En el caso de las zirconia madurada la preservación del área esta relacionada con la generación de una resistencia al sinterizado de la estructura mesoporosa. La variación en promedio del radio de poros para esta estructura fue de solo 1.5 nm.

En la Figura 5.6c se observa la distribución de tamaños de poros de las muestras sulfatadas, maduradas y no maduradas, calcinadas a 600 °C. El efecto de la calcinación puede ser evaluado en forma similar por comparación con las curvas de la Figura 5.5a ya que la sulfatación no cambia la forma de esta distribución. Para las muestras sulfatadas no maduradas el efecto de la calcinación es la modificación del centro de la distribución del tamaño de poros de 3 a 4 nm y la disminución del volumen de poros total. La distribución se vuelve monomodal y los poros con un radio menor a 2 nm son eliminados. En el caso de las muestras maduradas sulfatadas, la calcinación no produce un cambio en la distribución. El volumen de poro total es disminuído pero los poros de radio menores a 3 nm son menos afectados que los de mayor radio. La variación del valor de la constante C de BET para las muestras maduradas Zr<sup>AG</sup> y no maduradas Zr (Tabla 5.1), podrían deberse a que existe un proceso de refinación superficial producido por el equilibrio de la precipitación-disolución bajo condiciones de reflujo. La constante se reduce

5 veces en igual proporción en la que se reduce el calor de adsorción. Esto indica que son eliminadas muchas imperfecciones superficiales de alta energía y la energía superficial promedio disminuye. Una reducción mayor en la constante también se observa por efecto de la calcinación.

Stefanic et al. [43] han reportado que a temperaturas entre 90 y 120 °C la cristalización hidrotérmica de  $\text{HfO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  procede vía un mecanismo precipitación-disolución en el rango completo de pH. La disolución se refiere a la entrada del catión en la solución y la precipitación a la unión del monómero u oligómero de la solución en la superficie de la partícula. A nivel molecular este proceso corresponde a las reacciones de hidrólisis y policondensación y la temperatura y el pH son las variables primarias involucradas. Estas variables también afectan la estabilidad y el valor de la velocidad de disolución de la fase sólida involucrada [43]. La aparición de un mecanismo de precipitación-disolución es generalmente acompañada por el crecimiento de estructuras tipo “cuello” entre partículas [43]. Los microporos tienen un diámetro efectivo entre 0.3 y 2.0 nm. El diámetro de los mesoporos está entre 2.0 y 50.0 nm. Los resultados mostrados en la Figura 5.6a dan evidencia experimental de un aumento de la mesoporosidad y una disminución de la microporosidad bajo madurado hidrotérmico del gel de zirconia. Este comportamiento ha sido observado para muchos otros óxidos madurados hidrotérmicamente. En el caso de  $\text{TiO}_2$  no solo los mesoporos son favorecidos sino que a altas temperaturas de madurado aumenta el diámetro promedio de poros [44]. Los microporos se transforman en mesoporos por disolución del material de las paredes. Los microporos adyacentes pueden también colapsar en el proceso si se encuentran lo suficientemente cerca.

#### 5.3.4 Acidez.

La acidez de las muestras calcinadas y sulfatadas, con y sin tratamiento hidrotérmico, se evaluó por espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida Py-FTIR. La Figura 5.7 muestra la relación de sitios Bronsted/Lewis, evaluados a partir del área de la señal correspondiente a Py adsorbida sobre cada sitio, que aparece en el espectro IR. Las muestras SZ<sup>AG</sup> calcinadas a 600 °C tiene una cantidad mayor de sitios tipo Lewis (69%) que de Bronsted (31%). La mayor concentración de sitios ácidos Lewis en la muestra SZ<sup>AG</sup> se debe a que a la temperatura de calcinación (600 °C), los sitios Brönsted presentes en la superficie hidratada a temperatura ambiente, se transforman en sitios Lewis por deshidratación. De acuerdo al rango de temperatura en el que se desorbe la piridina, se puede cuantificar la fuerza ácida en acidez débil (desorción a temperatura < 250 °C), media (desorción entre 250 y 400 °C) y fuerte (desorción a temperatura > 400 °C). En la Figura 5.7 se observa que la cantidad de sitios ácidos débiles y medios de la SZ<sup>AG</sup> es levemente superior a la cantidad de sitios de acidez fuerte. La acidez de SZ no madurado fue de 118 mmol gr<sup>-1</sup>. La distribución comprende un 82% de sitios ácidos Lewis y un 18% de Brönsted. Los sitios ácidos fuertes desorben a temperaturas más altas de 400°C y corresponden a 25 mmol gr<sup>-1</sup>. En SZ la cantidad de sitios de acidez media fue mayor que los sitios de acidez débil y mucho mayor que los sitios fuertes. Al hacer una comparación entre SZ<sup>AG</sup> y SZ se puede concluir que el catalizador madurado tiene una concentración relativa mayor de sitios de acidez fuerte y una mayor relación Brönsted/Lewis.

Estos resultados fueron comparados con los obtenidos por desorción a temperatura programada de la misma molécula sonda, perfil que se ha representado en la Figura 5.8. Esta técnica mide ambos sitios ácidos Brönsted y Lewis sin discriminarlos. Los resultados confirman lo observado por Py-FTIR. Ambos perfiles de TPD poseen picos en posiciones comunes. Sitios de acidez débil desorben piridina con un máximo localizado entre 180 y 200°C.



Este pico es algo mayor para SZ<sup>AG</sup> y mucho menos pronunciado en SZ. Los sitios de acidez media podrían aparecer en una amplia envolvente entre 250 y 500°C. Esta envolvente es mucho mayor para SZ. Finalmente los tres picos localizados a 530-550 °C, 580 °C y 650 °C corresponderían a sitios de acidez fuerte con diferente fuerza ácida. Como en el caso del estudio por FTIR, la muestra SZ<sup>AG</sup> tiene mayor concentración de sitios ácidos totales y de sitios fuertes. Una comparación de la acidez total de ambas muestras por unidad de masa puede ser errónea porque el área superficial total de SZ<sup>AG</sup> (220 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>) es mucho mayor que la de SZ (71,5 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>). Si se calcula la acidez por unidad de área el orden relativo de acidez cambia: SZ<sup>AG</sup> (0,82 mmol m<sup>-2</sup>) < SZ (1,65 mmol m<sup>-2</sup>). La mayor densidad ácida superficial de SZ se correlaciona con la mayor densidad superficial de azufre (SZ<sup>AG</sup> = 1,35 S nm<sup>-2</sup>, SZ = 2,3 S nm<sup>-2</sup>).

**Figura 5.7** Medida de acidez por FTIR de piridina adsorbida. (□) Sitios Bronsted; (■) Sitios Lewis.

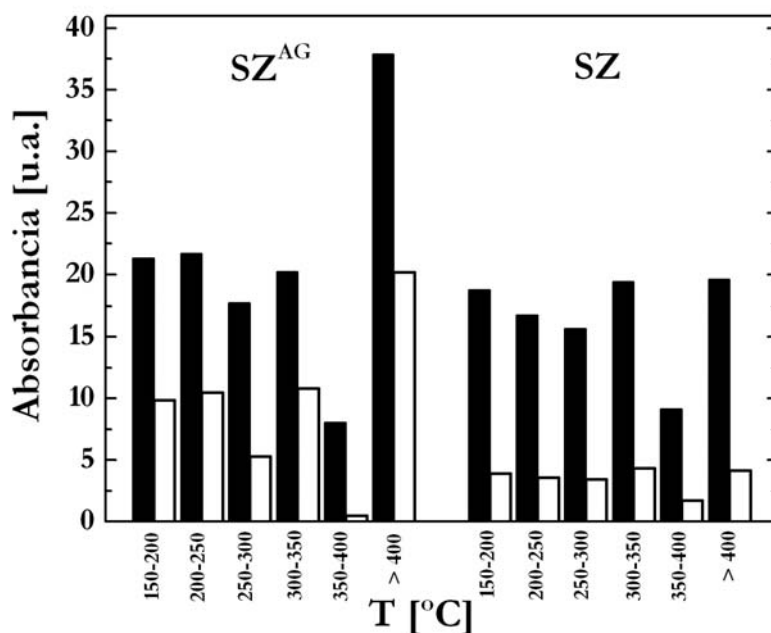
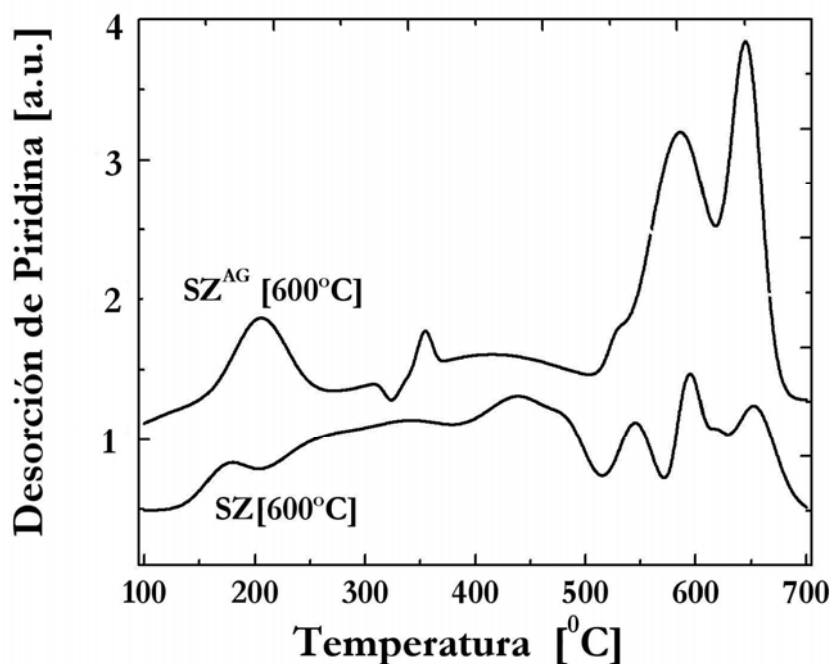


Figura 5.8 Acidez medida por desorción de piridina a temperatura programada.



### 5.3.5 Actividad Catalítica

Como la distribución de productos varía de acuerdo al número de carbonos de la alimentación, en este inciso se analizará la actividad de los catalizadores de sulfato zirconia madurado y no madurado utilizando reacciones test de butano, octano y hexadecano.

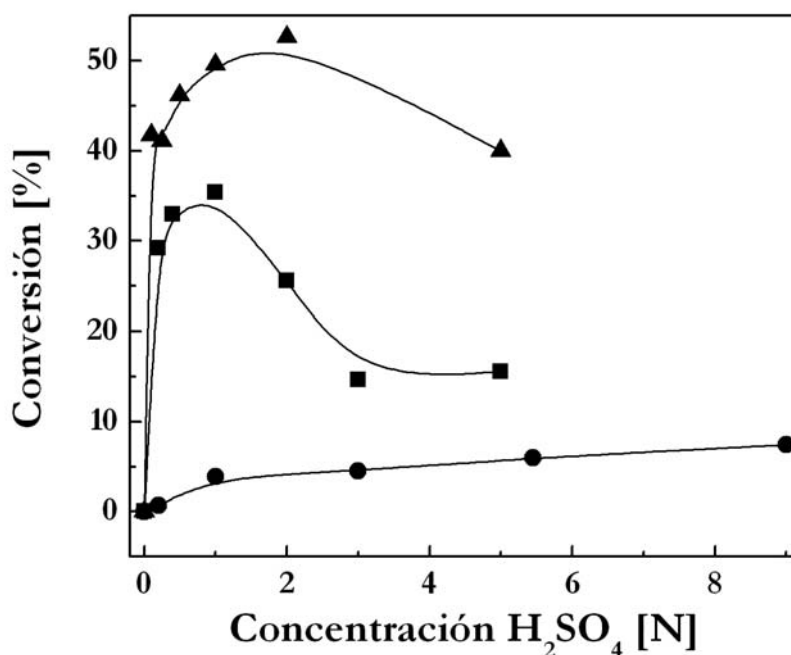
Los resultados de actividad catalítica inicial en función de la concentración de ácido sulfúrico se incluyen en la Figura 5.9. Las curvas experimentales correspondientes a SZ y SZ<sup>AG</sup> fueron graficadas con los datos de D'Amato et al [45]. Estos resultados corresponden a experimentos con geles no madurados y han sido incluidos para confirmar el patrón de actividad en los catalizadores por sulfatación del precipitado fresco de geles no madurados.

La grafica de actividad en función de la concentración de la solución de sulfatación para el gel sulfatado y madurado es contundente (Figura 5.9). Los catalizadores de sulfato zirconia preparados por sulfatación de geles no

madurados siempre muestran una curva en forma de volcán, como se ha reportado en otros trabajos para la isomerización de n-butano [45,46]. La curva tipo volcán puede ser dividida en tres regiones de distinto comportamiento:

(1) 0-0.2 N: en esta zona, mediante un tratamiento con soluciones relativamente diluidas, ocurre un fuerte aumento de la actividad catalítica. A 0.2 N se puede obtener entre un 80-90 % de actividad. Este comportamiento ha sido atribuído, en trabajos anteriores de SZ, a la deposición de especies sulfato sobre sitios superficiales defectuosos, los cuales serían ocupados selectivamente [47]. Los defectos superficiales indicados en la Ref. [47] son vacancias aniónicas. También en la Ref. [48] los defectos superficiales son vacancias aniónicas, pero estos son inducidos en el “bulk” y la superficie por dopado másico con  $Y_2O_3$ ; Los autores [48] utilizan  $SO_3$  gaseoso para “titular” estequiométricamente las vacancias superficiales inducidas y correlacionar su presencia con la actividad catalítica en isosíntesis. En experimentos de deposición de sulfato controlado por impregnación a humedad incipiente, Yori et al. [49] reportan que en el catalizadores de sulfato zirconia los primeros sitios formados (menos del 10% de los grupos sulfatos totales) proveen casi toda la actividad en la isomerización de n-butano. Morterra et al. [50] reportan que los grupos sulfatos en bordes, vértices u otra imperfección superficial son los primeros en ser sulfatados, son muy estables durante la calcinación y son sitios ácidos Lewis fuertes.

**Figura 5.9** Conversión inicial en los catalizadores de SZ. (■) SZ no madurado [45] (●) SZ madurada. (▲) SZ no madurada (tesis)

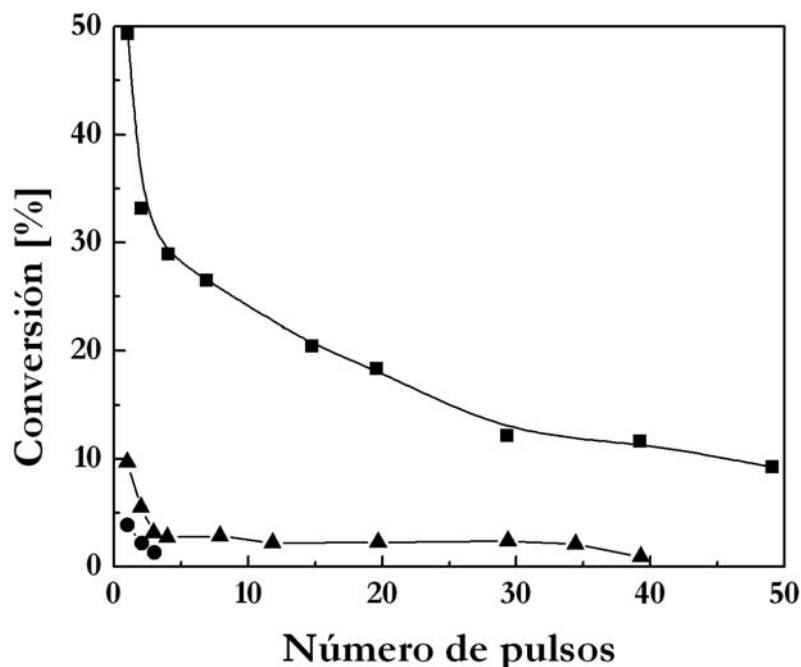


(2) 0.2-2 N: en este rango la actividad aumenta ligeramente y logra un valor máximo. En esta zona el uso de la solución de impregnación con concentraciones de ácido sulfúrico mayores logran obtener un contenido final de sulfato mayor en el gel sulfatado [45] pero el contenido de sulfato final después de la calcinación entre 550-600 °C no es nunca mayor al valor de media monocapa ( $2 \text{ S nm}^{-2}$ ) y el resto se descompone [49,50]. Los grupos sulfatos se unen a los planos regulares de la zirconia y la promoción textural logra mejores resultados, las muestras en este rango muestran valores de área superficial específica mayor.

(3) 2-10 N: esta es una zona de disminución neta de la actividad catalítica. Se ha alcanzado una meseta en la densidad final de sitios sulfato y solo es afectada por la destrucción de la estructura del gel por lixiviación ácida. El área superficial final es mucho menor que en la zona (2). En el caso del material madurado no se obtuvo una curva en forma de volcán y solo se observa un leve aumento de la conversión de n-butano con la concentración

de ácido sulfúrico. Las muestras sulfatadas maduras con ácido sulfúrico 1 N y calcinadas a 600 °C, de área superficial 220 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>, contiene 1.58 % de azufre (1.35 nm<sup>2</sup>) y una conversión inicial de 3.86 %. La muestra sulfatada con ácido sulfúrico 9 N tiene un área de 60 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> con un contenido de azufre de 0.62 % (1.91 nm<sup>2</sup>) y una conversión de 7.43 %. Este comportamiento de aumento de la actividad con disminución del área superficial no concuerda con los resultados de otros autores con sulfato zirconia no madurada. Como se discutió en el párrafo anterior normalmente en el rango de disminución del área (2-10 N) la actividad catalítica ha logrado el máximo valor [45,46] y la conversión de n-butano disminuye. Por otra parte, la única característica que se correlaciona con el aumento de la actividad catalítica es el aumento de la densidad de azufre superficial. Puede lograrse un aumento del valor cercano al valor de media monocapa. El leve aumento de la actividad catalítica da un patrón similar a la zona (2) de la curva de madurado. Sin embargo la zona (2) para los catalizadores no madurados ocurre con una pequeña variación del área superficial específica mientras que en el caso del madurado esta disminuye drásticamente. Los resultados de actividad en función del tiempo para la reacción de n-butano pueden verse en la Figura 5.10.

**Figura 5.10** Conversión en función del tiempo de reacción (nº pulso de n-butano) para catalizadores con distintos contenidos de azufre. (■) SZ con 1 N SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. (▲) SZ<sup>AG</sup> con 9 N SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. (●) SZ<sup>AG</sup> con 1 N SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.



La actividad del catalizador no madurado es mucho mayor que la actividad de cualquiera de los geles sulfatados y madurados a todos los tiempos de reacción (número de pulsos). Los valores de selectividad para los dos catalizadores se presentan en la Tabla 5.2. Se encontró una disminución monótona en todos los catalizadores. La selectividad a isobutano aumentó con el tiempo como es común encontrar en estos catalizadores. Los valores de selectividad de la Tabla 5.2 corresponden al primer y quinto pulso. Para este último, la conversión ha caído casi a la mitad. La selectividad a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> se toma como el grado de craqueo. Los productos de craqueo son importantes en el primer pulso pero disminuyen con el tiempo. En el quinto pulso la selectividad a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> es baja y la selectividad a isobutano aumenta. Las reacciones de craqueo son menos importantes en el caso de los catalizadores madurados y la selectividad a isobutano es la más alta.

**Tabla 5.2** Reacción con n-butano. Conversión (X) y selectividad (S) de los catalizadores de sulfato zirconia en el 1° y 5° pulso.

Catalizador	1° pulso			5° pulso		
	X	S <sub>C1-C3</sub>	S <sub>I-C4</sub>	X	S <sub>C1-C3</sub>	S <sub>I-C4</sub>
SZ	50.1	51.6	42.8	21.5	24.3	67.5
SZ <sup>AG</sup>	9.8	23	69.4	4.1	13.2	76.3

Los resultados de la reacción de isomerización y craqueo de n-octano están incluidos en la Tabla 5.3 Esta reacción demanda sitios activos de menor fuerza ácida para llevarse a cabo. En reportes de la literatura científica la isomerización y craqueo de n-octano ha sido tomada como reacción modelo de cortes parafínicos largos para evaluar la reactividad de los catalizadores. Desde un punto de vista aplicado se trata de transformar parafinas largas en parafinas más cortas, en el rango de la gasolina, maximizando el rendimiento líquido y la selectividad a isómeros ramificados. Los productos líquidos preferidos son las parafinas multiramificadas por su menor impacto ambiental comparadas con los hidrocarburos aromáticos y con altos valores de RON, mientras que en los gases livianos el de mayor valor es el isobutano. En la Tabla 5.3 la desactivación de ambos catalizadores está reflejada por la disminución en la conversión a 240 min respecto del valor inicial de 30 min. A 240 min de reacción se ha logrado un pseudo estado estacionario. El análisis de los valores iniciales y finales de conversión y rendimiento de los catalizadores no madurado y madurado revelan las mismas diferencias. La conversión total del catalizador madurado es mucho más baja. Ambos catalizadores muestran un actividad de hidrogenólisis nula (no hay formación de metano) y esto puede atribuirse a la elevada interacción del Pt con el soporte. Los catalizadores madurados tienen una importante actividad craqueante con isobutano como principal producto.

**Tabla 5.3** Reacción con n-octano. Conversión (X) y selectividad para los distintos productos ( $S_i$ ) a dos tiempos de reacción (TOS). Catalizadores calcinados a 600 °C.

Catalizador	TOS [min]	X [%]	$S_{C1-C4}$ [%]	$S_{iC4}$ [%]	$S_{iC5-iC8}$ [%]	$S_{iC8}$ [%]	$\Delta RON$
PtSZ <sup>AG</sup>	30	6.2	40.8	19.7	48.5	42.4	20.2
	240	4.6	33.3	15.7	67.4	56.8	20.1
PtSZ	30	18.5	6.7	2.0	90.1	88.9	24.6
	240	14.3	6.2	1.6	90.8	90.0	22.8

El rendimiento líquido de PtSZ<sup>AG</sup> es también bajo y esto se correlaciona tanto con la baja conversión como con la alta selectividad al craqueo. Estos resultados pueden explicarse recordando la distribución de sitios ácidos. En los catalizadores madurados abundan sitios de acidez fuerte. En el caso de los catalizadores no madurados casi la totalidad de sus sitios activos poseen acidez media. Estos catalizadores son los que muestran mejores valores de rendimiento hacia los productos deseados. Especialmente son importantes el rendimiento líquido y el rendimiento a isómeros ramificados C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, el cual es 4 veces mayor que el rendimiento obtenido con los catalizadores madurados.

**Tabla 5.4** Reacción con n-hexadecano. Conversión (X) y selectividad (S) a 60 min de reacción. Catalizadores calcinados a 600 °C.  $m_{cat}= 500$  mg;  $P_T=20$  atm;  $T=225^\circ C$ ;  $WHSV=18.4$ ;  $H_2/nC_{16}]_{molar}=10$ . Pt=0,5%. Reactor de goteo detallado en el Capítulo 7.

Catalizador	X [%]	$S_{C1-C4}$ [%]	$S_{C5-C9}$ [%]	$S_{C10-C15}$ [%]	$S_{iC16}$ [%]	$\Delta RON$
PtSZ <sup>AG</sup>	19.8	46.4	11.8	5.9	35.9	77.4
PtSZ	45.9	60.6	14.2	6	19.2	80.8



En la Tabla 5.4 se presentan los resultados de isomerización y craqueo del n-hexadecano sobre los catalizadores madurado y no madurado. El catalizador madurado repite la baja actividad relativa respecto del catalizador no madurado encontrada para el caso de n-C<sub>4</sub> y n-C<sub>8</sub>. Los valores de RON del isomerizado son similares en ambos casos. Sin embargo, el catalizador madurado tiene una selectividad a gases mayor, lo cual está relacionado con la distribución de sitios ácidos que presenta este catalizador. En este punto conviene aclarar que si bien un catalizador puede poseer una baja conversión por paso, si su selectividad al producto deseado es muy alta, la baja conversión puede solucionarse aumentando el tiempo de residencia (W/F) o incluyendo un reciclo de las parafinas no transformadas hasta su extinción. Esto sin embargo no es posible en el caso del catalizador madurado pues a pesar de ofrecer valores atractivos de RON de isomerizado, la selectividad a gases livianos de bajo valor es demasiado alta.

### *5.3.6 Evaluación de defectos superficiales por ESR y FTIR de NO adsorbido*

El madurado del gel antes de la sulfatación fue claramente negativo si tenemos en cuenta el rendimiento catalítico. Extrañamente esto ocurre a pesar de que las propiedades texturales fueron mejoradas notablemente. Esto confirma que el mejoramiento de la actividad catalítica no puede ser explicado por un simple modelo de sitios ácidos porque la actividad en la isomerización de n-butano no se correlaciona con el área, contenido de azufre, densidad de azufre, acidez total o concentración de sitios ácidos. Una explicación alternativa podría ser que los sitios de isomerización en el catalizador de sulfato zirconia están relacionados con los sitios “irregulares” más que con los cationes Zr o grupos sulfatos en los planos regulares de la zirconia, especialmente en el caso de los sitios activos necesarios para la isomerización de n-butano. Esta hipótesis ha sido formulada en estudios anteriores de los

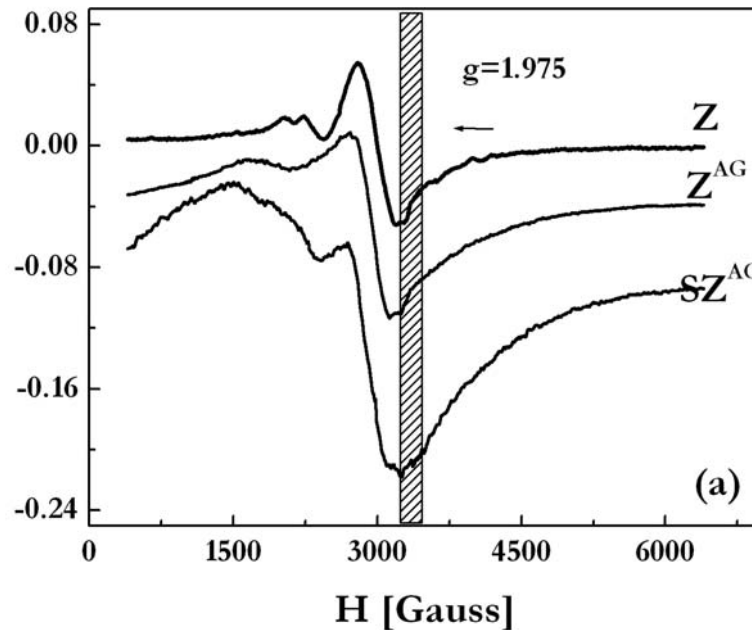
catalizadores de sulfato zirconia. Basado en datos de IR, Yamaguchi propone que los sitios Lewis son responsables de la activación de alcanos a baja temperatura. La importancia de los sitios de coordinación insaturada fue también demostrada, indicando que estos sitios activos aparecen en bordes o vértices de la superficie de óxidos metálicos [51]. Vera et al. [14] postulan que las vacancias de oxígeno en los catalizadores de sulfato zirconia podrían jugar un rol importante en la estabilización de la carga de ión carbenio y por lo tanto un papel fundamental en la actividad de los catalizadores.

Siguiendo esta línea de razonamiento puede suponerse que el proceso hidrotérmico remueve defectos superficiales del gel y por eso produce un material cristalino con pocas imperfecciones después de la calcinación. Por ejemplo el madurado de la alúmina disminuye la concentración de aluminio pentacoordinado en los catalizadores de alúmina sulfatada [52]. En nuestro caso, la presencia de una superficie más regular en los geles madurados fue demostrada indirectamente con los resultados de adsorción de  $N_2$ . En las muestras  $Z^{AG}$  secadas el valor de la constante BET es mucho más baja que para la muestra Z (disminuye el calor de adsorción del nitrógeno). Ensayos adicionales de ESR y FTIR de NO adsorbido se realizaron para ver las imperfecciones superficiales que de hecho se eliminaron por hidrotratamiento térmico llevando a la desaparición de sitios activos en el catalizador final.

La Fig. 5.11 muestra los espectros ESR. El ensayo de ESR fue hecho para chequear la presencia de especies  $Zr^{+3}$ . En trabajos previos [53] se observa que muestras policristalinas tienen asociadas la especie  $Zr^{+3}$  a una línea estrecha y anisotrópica con un valor del factor  $g_{\perp}=1,975$  y  $g_{\parallel}=1,957$ . Las especies  $Zr^{+3}$  están asociadas generalmente a la presencia de vacancias de oxígeno porque el electrón remanente dejado por el oxígeno perdido es compartido por cationes Zr cercanos y se forma un centro paramagnético  $Zr^{+3}$ . El espectro de la Fig 5.11 corresponde al gel no calcinado e indica que las muestras son altamente paramagnéticas. Sin embargo no se detectó  $Zr^{+3}$ .

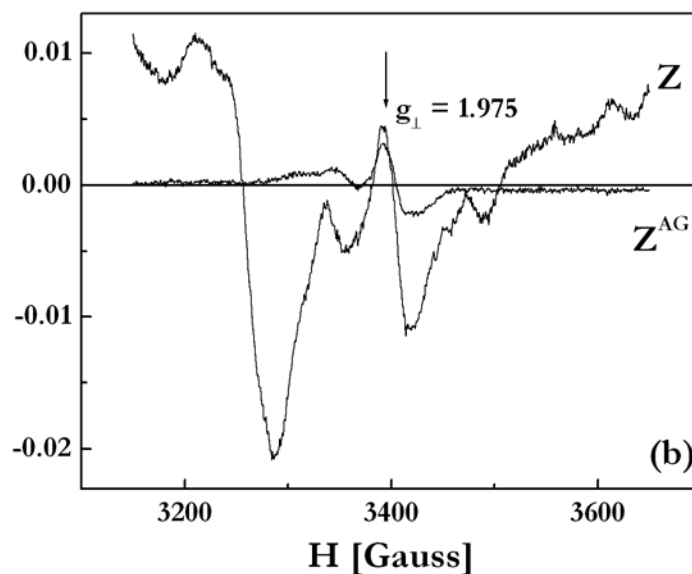
La concentración de especies paramagnéticas es mayor en las muestras maduras.

**Figura 5.11** Espectro ESR de muestras de zirconia (Z) y sulfato zirconia (SZ), madurada (AG) y no madurada, secadas a 110°C.

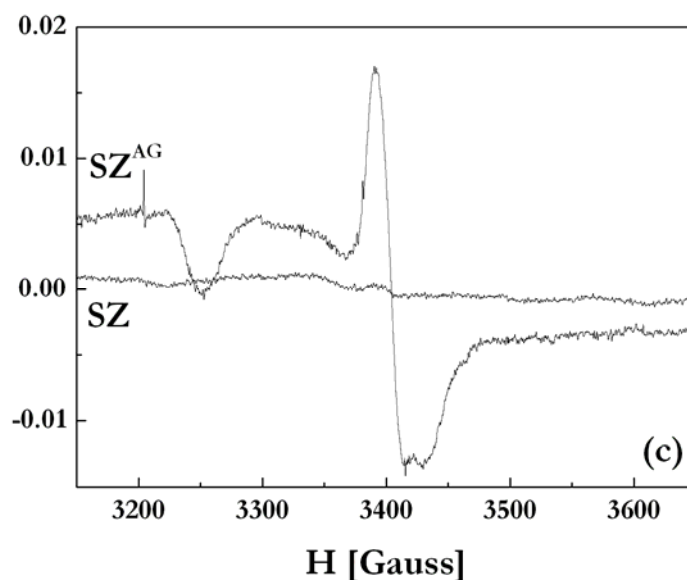


El espectro de ESR de las muestras calcinadas se muestra en las Figuras 5.12 y 5.13. En ellas la señal debido a  $Zr^{+3}$  se encontró a  $g = 1,975$ . En el caso de las muestras no sulfatadas con hidrot ratamiento térmico y calcinación, estas poseen una concentración de aproximadamente la mitad de las especies  $Zr^{+3}$  en comparación con las muestras no maduras. En el caso de las muestras sulfatadas la tendencia se revierte drásticamente. Las muestras SZ calcinadas a 600 °C tienen una menor concentración de especies  $Zr^{+3}$ . Su espectro muestra que ya no hay señal de especies paramagnéticas. Las muestras SZ<sup>AG</sup> calcinadas tienen una concentración mucho mayor de especies  $Zr^{+3}$ . Esta concentración es también más alta que la correspondiente muestra Z<sup>AG</sup> sin sulfato.

**Figura 5.12** Espectro ESR de zirconia (Z), madurada (AG) y no madurada, calcinadas a 600°C.



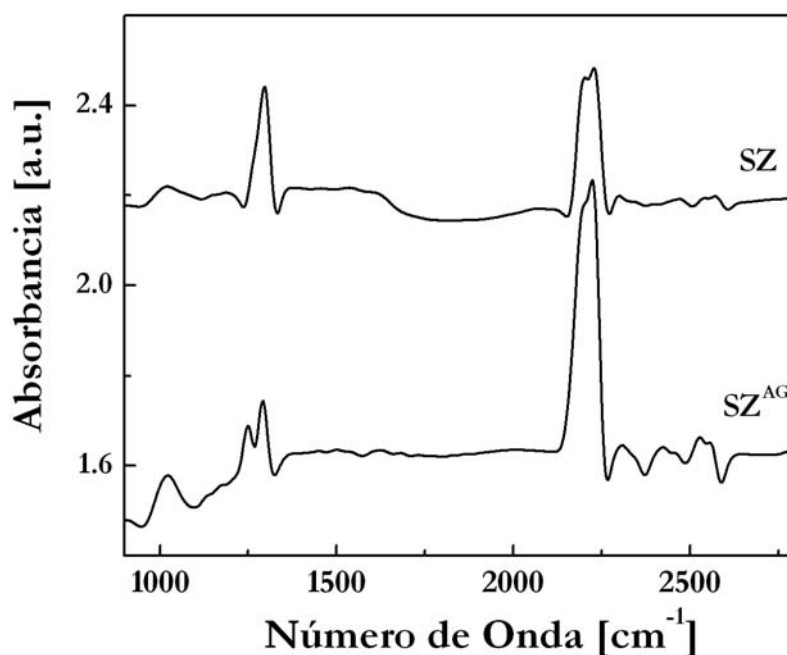
**Figura 5.13** Espectro ESR de muestras de sulfato zirconia (SZ), madurada (AG) y no madurada, calcinadas a 600°C.



Los datos de ESR no ayudan a dilucidar el rol real de las vacancias aniónicas, si lo hubiese, porque no hay una correlación clara entre la concentración de especies  $Zr^{+3}$  y la actividad catalítica observada. También hay que tomar en cuenta que en materiales con baja conductividad eléctrica, y

consecuentemente una alta penetración, como es el caso de la  $\text{ZrO}_2$ , las especies del seno (bulk) y de la superficie de la muestra contribuyen a la adsorción de ESR observada.

**Figura 5.14** Espectro FTIR de NO adsorbido en muestras de sulfato zirconia (SZ), madurada (AG) y no madurada, calcinadas a  $600^\circ\text{C}$ .



Los espectros FTIR de NO adsorbido se muestran en la Figura 5.14. Solamente se muestra la región del espectro relevante. Las bandas de adsorción del  $\text{N}_2\text{O}$  se encuentran a  $2243$  y  $1226$   $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas aparecen en ambas muestras, sulfatadas y no sulfatadas (no se muestra). Estas bandas son comúnmente atribuidas a los modos vibración  $\nu(\text{N-N})$  y  $\nu(\text{N-O})$  de la especie  $\text{N}_2\text{O}$  adsorbida [54]. El sobretono  $2\nu(\text{N-O})$  se localiza a  $2450$   $\text{cm}^{-1}$  y podría no ser detectado en ensayos simples. Las señales de  $\nu(\text{N-O})$  y  $2\nu(\text{N-O})$  se encuentran a frecuencias mas bajas ( $1233$   $\text{cm}^{-1}$  y  $2466$   $\text{cm}^{-1}$ ) y esto se debe a la alta acidez de las muestras sulfatadas [54].

Existe una banda a  $1900\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la especie  $\text{Zr}^{+4}(\text{NO}_3^-)\text{-NO}$  [54] no observada en el espectro. Esta banda usualmente aparece en el espectro de  $\text{ZrO}_2$  cuando  $\text{O}_2$  esta presente en la celda de adsorción. Una banda negativa débil a  $1380\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$  se encontró en el caso de los sulfatos simples, que coincide con reportes previos de especies adsorbidas  $\text{N}_2\text{O}$  sobre sitios adyacentes a grupos sulfatos [55]. Esta banda es típica de grupos sulfatos y se desplaza a frecuencias mas bajas bajo interacción con la especie adsorbida.

No se detecto la banda de oxidación del  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ . Las bandas asociadas a la reducción del  $\text{NO}$  se encuentran a  $2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  y están asociadas a la absorbanca de los centros  $\text{NO}^+$  que donan electrones a los cationes  $\pi$  a los cationes superficiales. La banda a  $1226\text{ cm}^{-1}$  es un caso particular de la banda genérica de especies N sobre el óxido metálico de transición parcialmente oxidado por  $\text{NO}$ , el cual se encuentra a frecuencias menores que  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

La integración de las bandas a  $1226\text{ cm}^{-1}$  y  $2200\text{ cm}^{-1}$  y el cálculo de la razón de áreas para ambas muestras arroja los siguientes resultados:  $(\text{SZ}^{\text{AG}}/\text{SZ})_{1126} \approx 1$  y  $(\text{SZ}^{\text{AG}}/\text{SZ})_{2200} = 2,17$ . Una mayor concentración de sitios tomadores de oxígenos superficiales, por ejemplo sitios que reducen el  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2\text{O}$ , se encuentra sobre  $\text{Z}^{\text{AG}}$ . Esto se contradice con la suposición que las vacancias aniónicas y los cationes coordinativamente insaturados son menos abundantes para los materiales madurados hidrotérmicamente.

Basado en los datos de ESR y adsorción de  $\text{NO}$  la hipótesis de una posible relación entre la concentración de vacancias aniónicas y la actividad isomerizante es desechada. Por eliminación, la hipótesis más probable es por ende aquella postulada por Yamaguchi [51] y Morterra et al. [50] que indican que sobre los geles de zirconia precipitada, los sitios relacionados a vértices, bordes y escalones de planos cristalográficos son los primeros en ser sulfatados, volviéndose más estables y muy activos después de un tratamiento

de calcinación. La remoción de estos sitios por madurado hidrotérmico podría ser causa de la drástica disminución en la actividad.

#### 5.4 Conclusiones

El madurado hidrotérmico mejora las propiedades texturales de los catalizadores de zirconia promovida con oxoaniones. El área superficial, la resistencia al sinterizado y la relación de fase tetragonal/monoclínica son mayores en las muestras maduras que en aquellas que no fueron tratadas. Mejora particularmente el área, la cual se estabilizó en valores de  $220 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$  después de la calcinación a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . La estabilización de la estructura tetragonal fue prácticamente completa en el rango de temperaturas de trabajo y es probable que esté relacionada a un efecto de energía superficial. Con interés para la reacción que nos ocupa principalmente, la isomerización-craqueo de parafinas pesadas, la distribución de poros se desplaza hacia la zona de mesoporos. La nueva estructura porosa presentaría menos restricciones difusionales para estas moléculas de elevado peso molecular.

El patrón de actividad es inusual para la zirconia sulfatada madurada hidrotérmicamente. El madurado es claramente negativo para la actividad catalítica en reacciones catalizadas por ácido, especialmente, en isomerización de n-butano. Para esta reacción se encontraron valores bajos en todas las condiciones de sulfatación y un aumento monótono de la conversión con la concentración de ácido sulfúrico a pesar de una disminución drástica del área superficial. En el caso de la reacción de n-octano, el mayor largo de la cadena no logra una mejora en la actividad específica del catalizador, el cual posee una actividad bastante menor en relación al catalizador no madurado.

La baja actividad en las reacciones de n-butano es atribuida a la pérdida de sitios de acidez media, en particular los relacionados a los sulfatos en defectos del cristal, los cuales fueron removidos por el procedimiento de madurado.

Comparando los resultados del isocraqueo de n-octano y del isocraqueo de n-hexadecano no solo se observa una baja conversión sobre los catalizadores madurados sino una mayor actividad craqueante a gases livianos. El aumento de la actividad craqueante está relacionado a la alta concentración de sitios ácidos fuertes encontrados en el catalizador madurado.



## REFERENCIAS

- [1] Reid y Sherwood, The properties of gases and liquids.
- [2] G. D. Yadav, M.S. Krishnan; Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 4189-4197
- [3] K. C. Park, S. K. Ihm; Appl. Catal. A 203 (2000) 201–209.
- [4] C. S. Laxmi Narasimhan, J. W. Thybaut, G. B. Marin, J. F. Denayer, G. V. Baron, J. A. Martens, P.A. Jacobs; Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4765 – 4772
- [5] J. M. Parera; Catal. Today 15 (1992) 481
- [6] R. A. Comelli, C. R. Vera, J. M. Parera; J. Catal. 151 (1995) 96
- [7] J. C. Yori, C. R. Vera, J. M. Parera; Appl. Catal. A 163 (1997) 165
- [8] F. R. Chen, G. Coudurier, J. F. Joly, J. C. Vedrine; J. Catal. 143 (1993) 616
- [9] R. A. Comelli, C. R. Vera, J. M. Parera; Latin American Appl. Research 24 (1994) 227-234
- [10] F. C. Wu, S. C. Yu; J. Cry. Gr. 96 (1989) 96
- [11] V. M. Benítez, J. C. Yori, C. R. Vera, C. L. Pieck, J. M. Grau, J. M. Parera; I&EC Res 44 (2005) 1716
- [12] F. G. R. Gimblett, A. Hussain, K. S. W. Sing; J. Thermal Anal. 34 (1988) 100
- [13] C. R. Vera, J. C. Yori, C. L. Pieck, J. M. Parera; Appl. Catal. A 240 (2003) 161
- [14] C. R. Vera, C. L. Pieck, K. Shimizu, J. M. Parera, Appl. Catal. A 230 (2002) 137
- [15] C. R. Vera, C. L. Pieck, K. Shimizu, J. M. Parera; Proceedings Sapporo Post-Conference of TOCAT 3, Sapporo, Japan”, July 27-28, 1998, p. S1
- [16] P. Li, I. W. Chen, J. E. Penner-Hann; J. Am. Ceram. Soc. 77(1) (1994) 118
- [17] J. Leyrer, R. Margraf, K. Taglauer, H. Knözinger; Surf. Sci. 201 (1998) 603
- [18] S. H. Overbury, P. A. Bertrand, G. A. Somorjai; Chem. Rev. 75(5) (1975) 547

- [19] R. D. Wilson, D. G. Barton, C. D. Baertsch, E. Iglesia; *J. Catal.* 194 (2000)175-187
- [20] E. Iglesia, D. G. Barton, S. L. Soled, S. Miseo, J. E. Baumgartner, W. E. Gates, G. A. Fuentes, G. D. Meitzner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 533
- [21] J. G. Santiesteban, J. C. Vartuli, S. Han, R. D. Bastian, C. D. Chang, *J. Catal.* 168 (1997) 431
- [22] B. Q. Xu, W. M. H. Sächtle, *J. Catal.* 167 (1997) 224
- [23] C. R. Vera, C. L. Pieck, K. Shimizu, J. C. Yori, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 232 (2002) 169-180
- [24] R. A. Keogh, D. Sparks, J. Hu, I. Wender, J. W. Tierney, W. Wang, B. H. Davis; *Energy & Fuels* 8 (1994) 755
- [25] M. Y. Wen, I. Wender, J. W. Tierney; *Energy & Fuels* 4 (1990) 372
- [26] J. Walendziewski, B. Pniak, B. Malinowska; *J. Eng. Chem* 95 (2003) 113
- [27] L. Karakonstantis, K. Bourikas, A. Lycourghiotis; *J. Catal.* 162 (1996) 295–305
- [28] J. C. Yori J. M. Parera; *React. Kinet. Catal. Lett.* 64 (1998) 295-300
- [29] S. J. Reddy, A. Sayari; *Catal. Lett.* 38 (1996) 219
- [30] P. Liu, J. S. Reddy, A. Adnot, A. Sayari; *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 431, April 8-11, 1996, San Francisco, California, USA, p. 101*
- [31] J. R. Sohn, D. H. Seo; *Catal. Today* 87 (2003) 219–226
- [32] T. Li, S. T. Wong, M. C. Chao, H. P. Lin, C. Y. Mou, S. Cheng; *App. Catal. A* 261 (2004) 211–219
- [33] V. M. Benítez, C. R. Vera, C. L. Pieck, F. G. Lacamoire, J. C. Yori, J. M. Grau, J. M. Parera; *Catal. Today* 107-108 (2005) 651
- [34] C. R. Vera, C. L. Pieck, K. Shimizu, J. M. Parera; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 118 (1998) 369.

- [35] G. K. Chuah, S. Jaenick, S. A. Cheong, K. S. Chan; *Appl. Catal.* 145 (1996) 267-284.
- [36] H. H. Kung, E. I. Ko; *J. Ing. Chem.* 64 (1996) 203-214.
- [37] J. C. Yori, C. R. Vera, J. M. Parera; *Appl. Catal.* 163 (1997) 165.
- [38] K. Arata, M. Hino; *Proc. 9th Intern. Congr. Catal. (Oxide Catalysts and Catalyst Development)* The Chemical Institute of Canada, Ontario, **1988**, 1727.
- [39] M.T. Tran, N.S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet, *Appl. Catal. A* 207 (1998) 171.
- [40] C.M. Phillippi, K.S. Mazdiasni, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 254.
- [41] S.R. Vaudagna, R.A. Comelli, N.S. Figoli, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 265
- [42] D.A. Ward, E.I. Ko, *J. Catal.* 150 (1994) 18.
- [43] G. Stefanic , S. Music , K. Molcanov, *J. Alloys Compd.* 387 (2005) 300.
- [44] J. Yu, G. Wang, B. Cheng, M. Zhou, *Appl. Catal. B: Environ.* 69 (2007) 171.
- [45] M. D'Amato, G. Costa, C.R. Vera, J.M. Parera, A. Escribano, R. Brizzi, *Actas VII Jornadas Argentinas Catálisis*, Mar del Plata, Argentina, September 1991, vol. I, p. 131.
- [46] K. Mukaida, T. Miyoshi, T. Satoh, In: K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanaka (Eds.), *Acid-Base Catalysis, Proceedings of the International Symposium on Acid-Base Catalysis*, Tokyo, 1988, p. 363.
- [47] T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Mater. Chem. Phys.* 16 (1986) 67.
- [48] R. Silver, C.J. Hou, J.G. Ekerdt, *J. Catal.* 118 (1989) 400.
- [49] J.C. Yori, J.M. Parera, *Appl. Catal. A* L151 (1995) 129.
- [50] C. Morterra, G. Cerrato, C. Emanuel, V. Bolis, *J. Catal.* 142 (1993) 349.
- [51] T. Yamaguchi, *Appl. Catal.* 61 (1990) 1.
- [52] M.L. Guzmán-Castillo, E. López-Salinas, J.J. Fripiat, J. Sánchez-Valente, F. Hernández-Beltrán, A. Rodríguez-Hernández, J. Navarrete-Bolaños, *J. Catal.* 220 (2003) 317.

- [53] W. Khaodee, B. Jongsomjit, P. Praserttham, S. Goto, S. Assabumrungrat, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 280 (2008) 35.
- [54] K. Hadjiivanov, V. Avreyska, D. Klissurski, T.S. Marinova, *Langmuir* 18 (2002) 1619.
- [55] B. Tsyntsarski, V. Avreyska, H. Kolev, T.S. Marinova, D. Klissurski, K. Hadjiivanov, *J. Mol. Catal. A* 193 (2003) 139.

# *Capítulo 6*

*Optimización de las  
condiciones de operación.  
Catalizadores soportados*

## 6.1. *Introducción.*

Para adaptar la textura de la zirconia a nuevos sistemas reaccionantes se pueden utilizar técnicas especiales de síntesis. Generalmente ocurre con estas técnicas que si bien se pueden obtener superficies y radios de poro medio mejorados, la calidad del material se degrada a las altas temperaturas necesarias para activar el catalizador. Por ejemplo, se ha sintetizado con éxito zirconia mesoporosa uniforme por medio del gelación en presencia de surfactantes, pero la estructura colapsa durante la calcinación a temperaturas relativamente suaves [1] o no tiene una superficie específica superior que la zirconia promovida con oxoaniones sintetizada por los métodos comunes [2]. La síntesis de catalizadores a partir de aerogeles de zirconia ha despertado un reciente interés [3, 4]. No obstante tanto la elevada superficie inicial como el volumen de poros decrecen a los valores obtenidos mediante los métodos de síntesis comunes, después de la calcinación. El madurado hidrotérmico, como se ha visto en el capítulo anterior, puede alterar negativamente la estructura del sitio activo de los catalizadores de zirconia promovida con oxoaniones.

Un método frecuentemente utilizado para incrementar las propiedades texturales de una fase catalíticamente activa es la dispersión de dicha fase sobre otro soporte (generalmente inerte) de mejores propiedades texturales, tal como  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta es una técnica robusta en lo que se refiere a estabilidad térmica del catalizador resultante. En este sentido en los últimos años han sido sintetizados y testados en reacciones catalizadas por ácido, catalizadores de SZ soportados sobre sílice o alúmina [5-7]. En el caso de WZ, no se han encontrado datos bibliográficos sobre la síntesis y utilización de catalizadores soportados WZ/Si para reacción de alcanos.

El objetivo de este capítulo de Tesis es estudiar métodos de dispersión de zirconia sobre sílice, promoción de la acidez de la zirconia soportada con tungstato y adición de una fase metálica hidrogenante de platino para obtener

un catalizador de PtWZ/Si, apto para la hidroisomerización y craqueo de alcanos pesados.

## 6.2. Resultados

Para sintetizar un material compuesto de tungsteno zirconia soportado sobre sílice catalíticamente activo se deben superar varios desafíos. En primer lugar se deben evitar pérdidas de superficie específica disponible por taponamiento de poros y aglomeración durante la deposición de la zirconia o durante el proceso de cristalización de la fase dispersa. Para ello es deseable obtener un alto valor de dispersión inicial [8]. En segundo lugar se debe lograr una muy buena interacción entre el hidróxido de zirconia y el oxoanión tungstato, ambos soportados. La actividad está relacionada con la formación de cristales de zirconia tetragonal cubiertos por una monocapa de  $WO_x$  [9]. En tungsteno-zirconia, estas estructuras solo pueden obtenerse a temperaturas muy altas, 700-800 °C. La cristalización de la zirconia pura ocurre a 350 °C pero se desplaza a temperaturas mayores en tungsteno-zirconia. Este fenómeno es debido a la diferente movilidad iónica que poseen los aniones superficiales y máscicos. En el caso del hidróxido de zirconio soportado sobre sílica de poro ancho (ZOHSi) necesitamos un alto valor de dispersión inicial de la capa de  $Zr(OH)_4$  para evitar la sinterización prematura antes de que sean alcanzadas las altas temperaturas necesarias para la activación de  $WO_x$ - $ZrO_2$ .

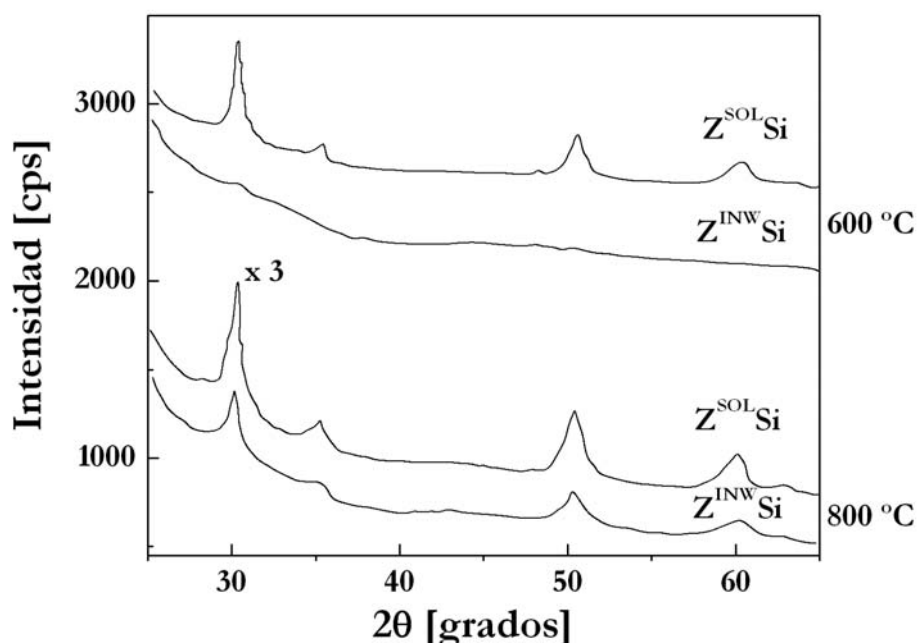
### 6.2.1 Muestras de ZSi

Los detalles de preparación de esta serie de catalizadores se describieron en el Capítulo 3 de esta Tesis (item 3.2.5.). La muestras se identificaron como  $Z^{SOI}Si$  (impregnación con solución en exceso) y  $Z^{INW}Si$  (impregnación a humedad incipiente).

La Figura 6.1 muestra espectros de DRX de los catalizadores  $Z^{INW}Si$  y  $Z^{SOI}Si$  a las dos temperaturas de calcinación analizadas, 600 y 800°C. Para

poder detectar un pico de DRX se debe formar un cristal de al menos diez planos cristalinos. Puede verse que a 600 °C el crecimiento de cristales ya ha comenzado en  $Z^{SOL}Si$  mientras que en  $Z^{INW}Si$  esto no ocurre. A 800 °C el crecimiento de cristales ya ha comenzado en  $Z^{INW}Si$  mientras que en  $Z^{SOL}Si$  ya han sido fuertemente sinterizados. Estos resultados indican que la impregnación con exceso de solución no puede producir una capa dispersa de zirconia con alta interacción con la sílice soporte, que pueda resistir la sinterización térmica. Por esta razón se selecciona el método de impregnación a humedad incipiente para introducir una capa de zirconia de alta dispersión e interacción con la superficie de la sílice soporte, para todas las preparaciones de zirconia soportada en sílice.

**Figura 6.1** Espectros DRX de zirconia soportada en sílice siguiendo metodologías de impregnación diferente. Muestras calcinadas a 600 °C y 800 °C. El espectro de la muestra  $Z^{SOL}Si$  calcinada a 800 °C ha sido multiplicado por un factor de escala de 3.



La razón de esta temprana cristalización de la muestra  $Z^{SOL}Si$  puede deberse a la aglomeración de partículas de  $Zr(OH)_4$  durante la impregnación. Probablemente la agitación de la solución durante 1 h pueda producir la



hidratación a partir de la humedad ambiente. La hidrólisis parcial del n-propóxido de zirconio en solución podría conducir a la formación e incorporación de oligómeros sobre los grupos silanoles de la sílice en vez de ser incorporadas moléculas individuales. Esta hipótesis puede confirmarse con los datos de sortometría que se adjuntan en la Tabla 6.1.

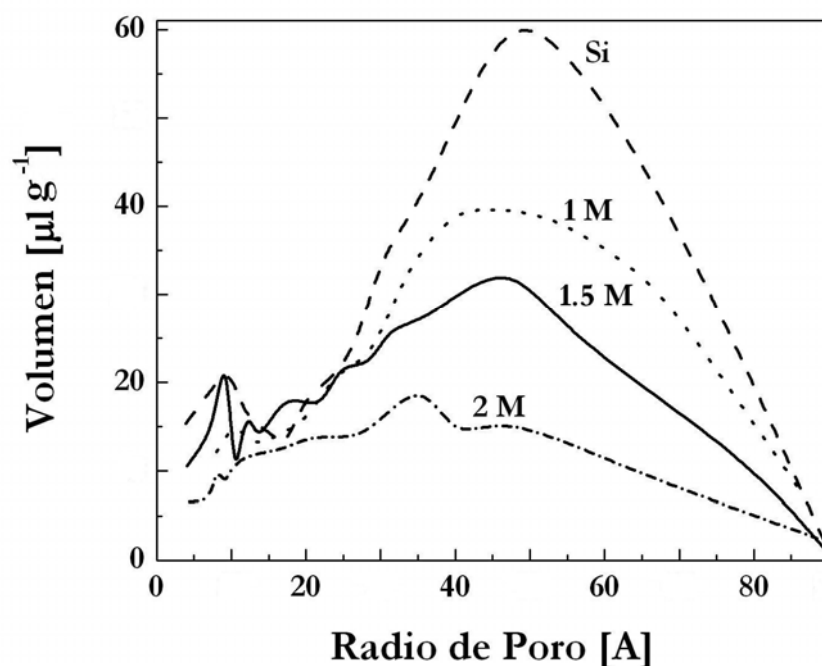
**Tabla 6.1** Propiedades de la sílica gel y de las muestras de ZSi soportadas. Fases observadas por DRX: A: amorfa; M: monoclinica; T: tetragonal

Catalizador	T <sub>c</sub> [°C]	V <sub>g</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	S <sub>g</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Fase
ZOH	110	--	157	A
Z	800	--	12	M++/ T-
WZ	800	--	36	T++/M-
Si	110	--	285	A
Z <sup>SOL</sup> Si	110	--	95	A
Z <sup>SOL</sup> Si	800	--	78	T
Z <sup>1.0</sup> Si	110	1.19	321	A
Z <sup>1.5</sup> Si	110	0.95	314	A
Z <sup>2.0</sup> Si	110	0.75	354	A
Z <sup>1.0</sup> Si	800	--	222	T
Z <sup>2.0</sup> Si	800	--	253	T
W <sup>7.5</sup> Z <sup>1.0</sup> Si	800	0.34	137	--
W <sup>10</sup> Z <sup>1.0</sup> Si	800	0.26	107	--
W <sup>15</sup> Z <sup>1.0</sup> Si	800	0.20	94	--

T<sub>c</sub>: temperatura de calcinación; V<sub>p</sub>: volumen de poro; S<sub>g</sub>: área BET.

La Tabla 6.1 contiene datos de superficie específica, volumen de poro y fases cristalinas observadas por DRX. La muestra  $Z^{SOI}Si$  tiene un área muy baja aún sin el tratamiento de calcinación indicando que se han tapado las bocas de poro que llevan a la estructura interna de la sílice. En el caso de las muestras preparadas por impregnación a humedad incipiente (IWI) el rápido llenado de los poros de la sílice evita la hidrólisis prematura del n-propóxido de Zr el cual es altamente reactivo. Esta reacción puede ocurrir entonces luego sobre los grupos silanoles superficiales. La bondad de esta metodología de incorporación de la zirconia puede ser verificada analizando la distribución de poros obtenida por el método BJH que se muestra en la Figura 6.2.

**Figura 6.2** Distribución BJH de tamaño de poros de sílice y zirconias soportadas preparadas por impregnación a humedad incipiente, sin calcinar y con diferentes contenidos de zirconia.



La técnica BJH es bastante apropiada para la caracterización de tamaño de poros en la región de mesoporos y algo inexacta en la región de microporos. Debido a esto los resultados correspondientes a la región de microporos deben ser considerados en forma comparativa y no absoluta. Los

resultados indican que hay solo un decrecimiento gradual en el volumen de poro total (igual al área de la curva) cuando se carga la sílice con la zirconia. Como era esperado el centro de la curva de distribución se desplaza hacia menores radios de poro cuando el contenido de zirconia aumenta. En la Tabla 6.1 también puede verse que las muestras preparadas por IWI tienen valores de superficie específica superiores a la sílice. Esto está relacionado con la creación de estructura microporosa por “pillaring” (formación de pilares) con zirconia en los poros de sílice más pequeños, como puede verse en la región de microporos de la Figura 6.2. Estas estructuras son aparentemente frágiles y se pierden durante la calcinación a altas temperaturas, cayendo los valores de superficie en el orden de  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  después de la calcinación a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , probablemente debido a un taponamiento de los microporos por crecimiento del tamaño del cristal de zirconia. Respecto a la estructura de los cristales, la Figura 6.1 claramente indica que los cristales de zirconia soportada en sílice son tetragonales, con un pico característico de esta estructura a  $30.5^\circ$ . No se observan picos a  $28^\circ$  característicos de la fase monoclinica. Precisamente la fase tetragonal formada es la asociada a la actividad catalítica de los catalizadores de zirconia promovidos por oxoaniones en reacciones catalizadas por ácido [10]. La aparición de esta fase tetragonal fuera de su rango de estabilidad termodinámica es debida a la interacción de los pequeños cristales con la superficie de la sílice. Ha sido demostrado por investigadores que trabajan en el área de desarrollo de materiales que la zirconia monoclinica tiene mayor energía superficial que la zirconia tetragonal y por esta razón los pequeños cristales de zirconia dispersos sobre la sílice son estabilizados con una estructura tetragonal metaestable. La interacción con la superficie de la sílice provee una estabilidad adicional a estos cristales que retarda la transición de fases de tetragonal a monoclinica.

### 6.2.2 Muestras de WZSi

Evitar la aglomeración y lograr una alta dispersión inicial son también requisitos para el agregado de las especies tungstato. La deposición de tungsteno a partir de sales de tungstato es complicada debido a las múltiples especies presentes en el equilibrio en solución acuosa y bajo diferentes condiciones de pH. Especies aniónicas oligoméricas de 12 átomos ( $W_{12}O_{41}^{10-}$ ) se estabilizan en solución acuosa a pH neutro. La formación de estas especies debe ser evitada ya que estas macromoléculas tienen diámetros del orden de los 2 nm por lo que tienen una velocidad de difusión muy baja y pueden obstruir por taponamiento la boca de los poros. Otro factor importante a tener en cuenta durante la impregnación del tungstato es la carga superficial del soporte. En condiciones de  $pH > 9$  en las cuales se estabilizan las especies de tungsteno de menor diámetro la superficie de muchos óxidos (sílice y zirconia entre ellos) se polarizan negativamente y existe una fuerza de repulsión por igualdad de carga con los aniones que están presentes en la solución (por ejemplo,  $WO_4^{2-}$ ). La sílice posee un punto isoeléctrico de 2-4 mientras que la zirconia posee un punto isoeléctrico de 7-8. El valor para la zirconia soportada es de 4 (medido experimentalmente). No obstante este efecto de repulsión es minimizado cuando la impregnación se realiza por el método de humedad incipiente debido a que no hay forma de que el soluto pueda quedar fuera de los poros de las partículas de sólido, como podría ser el caso de la impregnación con exceso de solución, en el que el sólido está inmerso en el líquido.

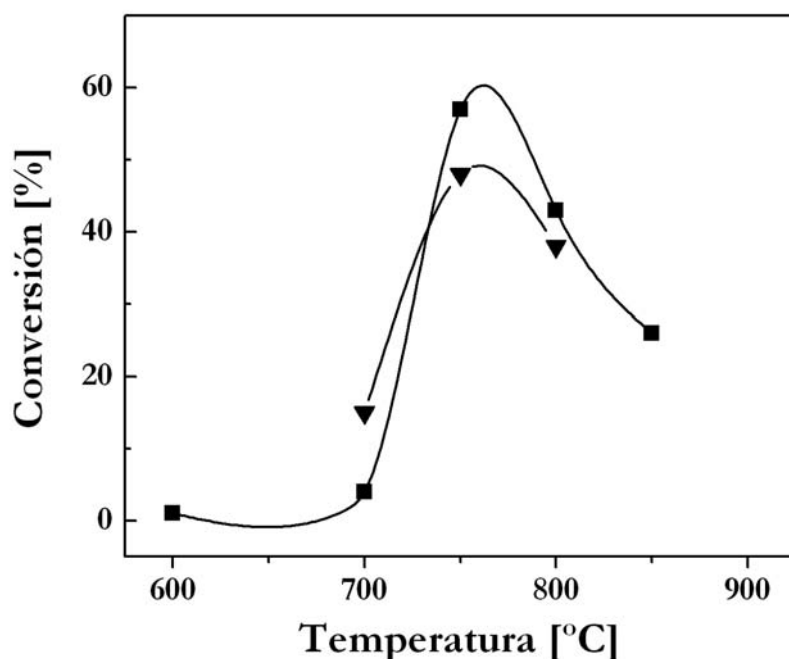
Después de la dispersión inicial de la zirconia y del tungstato, la variable que controla la textura del catalizador final es la temperatura de calcinación. Este valor debe ser críticamente ajustado debido a su efecto opuesto sobre la sinterización y sobre la estabilización de la fase tetragonal catalíticamente activa. Se debe encontrar un tamaño de cristal óptimo que mantenga estructura cristalina tetragonal, es decir que tenga actividad catalítica y

contribuya a mejorar la superficie específica de la fase activa manteniendo una alta dispersión. La búsqueda de este tamaño de cristal óptimo solo puede realizarse de forma indirecta, determinando la actividad catalítica de muestras sintetizadas con diferentes tamaños de partículas.

### 6.3 *Reacción con 1-buteno.*

La reacción de isomerización de 1-buteno puede proceder sobre sitios de fuerza ácida baja y media, debido a la elevada reactividad de esta molécula. En este sentido la reacción es sensible a la cantidad total de sitios ácidos generados. En este caso en especial la reacción test ha sido utilizada para hacer un barrido rápido de la temperatura de calcinación óptima. Para este propósito se utilizaron las muestras de precursor sin platino:  $W^{7.5}Z^{1.0}Si$  y  $W^{7.5}Z^{2.0}Si$  (primer subíndice indica porcentaje de tungsteno en WZ y segundo subíndice cantidad de  $ZrO_2$  expresada en monocapas). La temperatura de calcinación fue modificada en el rango de 600 a 850 °C y fue encontrado un valor de actividad inicial máximo en catalizadores calcinados a 750-800 °C. La Figura 6.3 muestra los resultados de actividad inicial de los catalizadores en estudio, en esta reacción.

**Figura 6.3** Conversión inicial de 1-buteno en función de la temperatura de calcinación del soporte para precursores sin platino: (■)  $W^{7.5}Z^{1.0}Si$ ; (▼)  $W^{7.5}Z^{2.0}Si$



Se observa que la actividad es prácticamente nula en muestras calcinadas a 600°C. Las muestras activadas a 750°C tienen mayor actividad inicial que aquellas activadas a 800°C pero estos resultados se invierten rápidamente en el siguiente pulso. Esto es debido seguramente a una rápida desactivación por deposición de coque. Como la actividad de las muestras calcinadas a 800°C se mantiene por un largo número de pulsos, fue considerado que en este caso la generación de sitios ácidos en número ha sido superior por lo que se adopta esta temperatura de 800°C para la calcinación de todas las muestras.

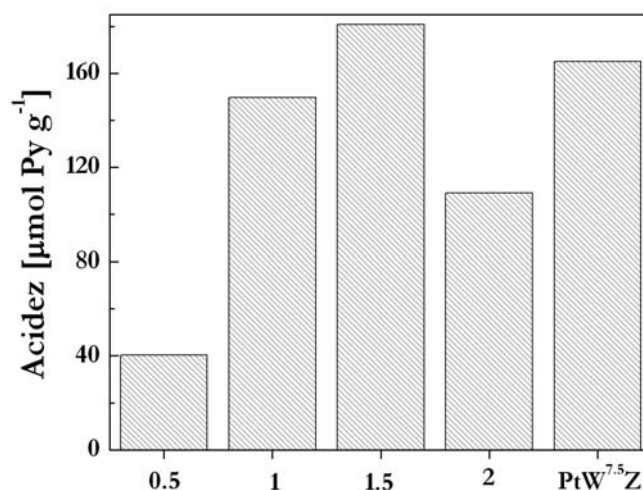
#### 6.4 Cuantificación Acidez.

Los resultados de desorción de piridina a temperatura programada se incluyen en la Figura 6.4.

Estos resultados corresponden a muestras de  $PtW^{7.5}Z^bSi$  con número variable de monocapas (b) de zirconia y a un catalizador másico de referencia  $PtW^{7.5}Z$ . Puede observarse que si bien la cantidad de WZ aumenta

aproximadamente cuatro veces para las muestras  $\text{PtW}^{7.5}\text{Z}^{0.5}\text{Si}$  respecto de la de  $\text{PtW}^{7.5}\text{Z}^{2.0}\text{Si}$ , la cantidad de sitios ácidos generados después de la calcinación a  $800^\circ\text{C}$  es mucho menor y no es proporcional. La máxima generación de acidez corresponde a la muestra de  $\text{PtW}^{7.5}\text{Z}^{1.5}\text{Si}$  y esta acidez es similar a la del catalizador másico de referencia. Estos resultados pueden ser explicados analizando el tamaño de las partículas de WZ soportada. Si la dispersión no se mantiene al pasar de la muestra  $\text{PtW}^{7.5}\text{Z}^{0.5}\text{Si}$  a la  $\text{PtW}^{7.5}\text{Z}^{2.0}\text{Si}$ , el mayor tamaño de las partículas de WZ conduciría a menores relaciones superficie/volumen y a un incremento no proporcional de la acidez con el aumento del contenido de zirconia. Una pérdida de dispersión es de esperar debido al menor efecto de interacción con la superficie a medida que aumenta la carga de Zr. Particularmente la variación de acidez es menor cuando se aumenta de 1.5 a 2.0 monocapas de Zr. En este sentido si evaluamos acidez por unidad de masa de WZ y tenemos en cuenta el costo de la fase activa, los mejores resultados de acidez se obtienen con catalizadores de 1 a 1.5 monocapas.

**Figura 6.4** Desorción de piridina a temperatura programada. Catalizadores calcinados a  $800^\circ\text{C}$ . Influencia del contenido de zirconia (monocapas).



La acidez total en el catalizador para isomerización craqueo de pesados es el parámetro más importante a controlar durante la síntesis debido a que la reacción no requiere sitios de acidez muy fuerte [6, 10].

### 6.5 *Reacción con n-octano.*

Los resultados de isomerización-craqueo de n-octano a presión atmosférica se incluyen en las Figuras 6.5 y en la Tabla 6.2.

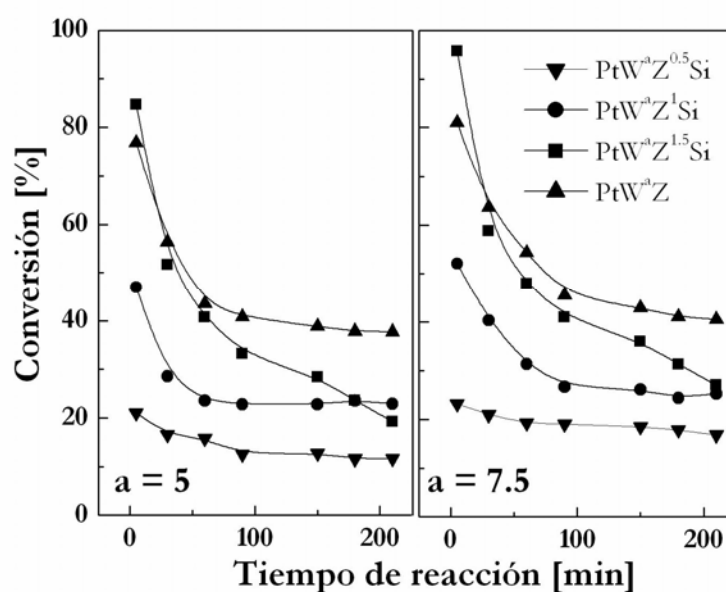
La Figura 6.5 muestra que, a pesar de las condiciones adversas del ensayo (baja presión parcial de hidrógeno), todos los catalizadores de Pt/WZSi analizados tienen una mejora de estabilidad respecto del catalizador másico, con altos valores de conversión y elevado rendimiento a isómeros. También se observa que en los catalizadores soportados hay una menor caída de conversión entre 5 y 210 min de reacción, alcanzando a partir de este momento un pseudo estado estacionario a los 100 min. Este estado pseudo estacionario no es alcanzado en el catalizador másico de referencia, cuya conversión continúa disminuyendo. Este tiene una gran pérdida de conversión y continúa desactivándose hasta el final del experimento. También puede comprobarse que los valores de conversión a 3,5 h de reacción y calculados por unidad de masa de  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  son mayores en los catalizadores soportados utilizados. Se debe remarcar que la cantidad de  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  en los catalizadores soportados está en el orden del 30 al 40% respecto del catalizador másico.

A 5 min de reacción, el catalizador másico de referencia tiene una conversión de 94.8% (ref. con 7.5% W) y de 85% (ref. con 5% W). Los catalizadores soportados sobre sílice con 1 monocapa de zirconia tiene un máximo de actividad (77-81%), un catalizador con un valor de 1.5 monocapa muestra una conversión inicial de 46-56%, un catalizador de una monocapa de 0.5 tiene una conversión de 22-24 % y un catalizador de 2 monocapa tiene una conversión menor de 15 % (no incluido en la Figura 6.5).



A 3.5 horas de reacción, el catalizador soportado de 1 monocapa de zirconia, tiene mayor actividad que el catalizador másico de referencia ( $W^{5.0}Z=20.6\%$ ,  $W^{7.5}Z=26.4\%$ ,  $W^{5.0}Z^{1.0}Si=36.5\%$  y  $W^{7.5}Z^{1.0}Si=40.2\%$ ). Esta diferencia es mas significativa si consideramos la actividad por unidad de masa de WZ ( $W^{5.0}Z=20.6\%$ ,  $W^{7.5}Z=26.4\%$ ,  $W^{5.0}Z^{1.0}Si=106.7\%$ ,  $W^{7.5}Z^{1.0}Si=110.9\%$ ).  $PtW^{7.5}Z^{1.0}Si$  fue el catalizador más activo de todos los catalizadores probados.

**Figura 6.5** Conversión de n-octano a presión atmosférica. Catalizadores:  $PtW^{7.5}Z$ ;  $PtW^{7.5}Z^bSi$ ,  $PtW^{5.0}Z$  y  $PtW^{5.0}Z^bSi$  ( $b=0.5, 1.0$  y  $1.5$  monocapas).



Con respecto a la selectividad, la Tabla 6.2 muestra la distribución de productos obtenida con el catalizador de referencia y con los catalizadores soportados en sílice. Los resultados son expresados en términos de selectividad (%) a diferentes productos obtenidos a 3.5 horas de reacción.

Ambos catalizadores másicos muestran una gran pérdida de la actividad craqueante siendo solo selectivos a la producción de isoparafinas de  $C_8$  y con niveles de formación de gases y de productos de craqueo despreciables ( $<3.5\%$ ). En cuanto a la distribución de isoparafinas se observa una elevada tendencia a la formación de isómeros monoramificados, lo que muestra también una actividad isomerizante disminuida. Por el contrario, los

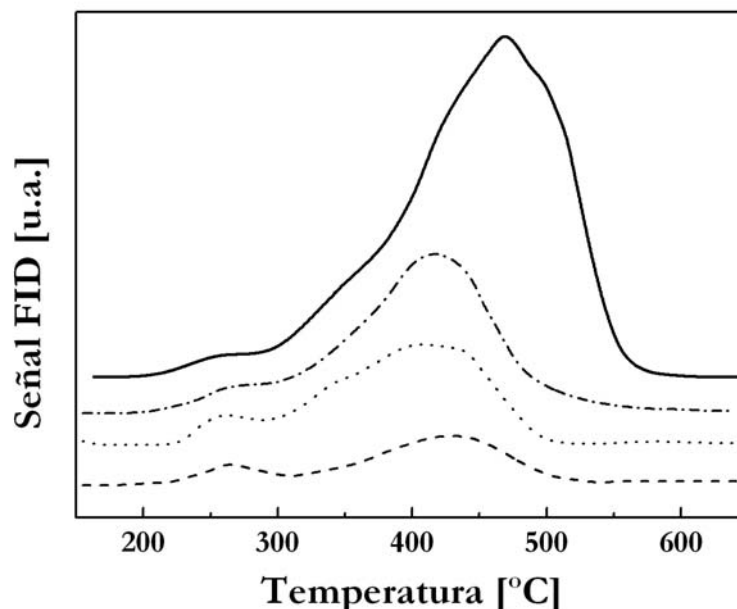
catalizadores soportados en sílice mantienen una actividad craqueante residual, una vez alcanzado su estado pseudo estacionario, con un notable aumento de la producción de isobutano y un enriquecimiento de los isómeros tri-ramificados en el los productos de C<sub>8</sub> para los catalizadores de 1 y 1.5 monocapas, este resultado es interesante debido al alto valor de RON que estos isómeros representan, dando un producto liquido con una alto valor de RON.

**Tabla 6.2** Reacción de n-octano a 1 atm. Datos tomados a 210 min de reacción.

Catalizador	PtW <sup>a</sup> Z	PtW <sup>a</sup> Z <sup>b</sup> Si			PtW <sup>a</sup> Z	PtW <sup>a</sup> Z <sup>b</sup> Si		
a	7.5	7.5			5.0	5.0		
b		0.5	1	1.5		0.5	1	1.5
X [%]	26.4	16.7	40.2	24.7	20.6	12.9	36.5	22.5
S <sub>C3</sub> [%]	0.8	4.2	5.5	6.1	0.5	6.2	4.7	5.3
S <sub>nC4</sub> [%]	0.8	10.8	8.2	12.5	0.5	16.3	10.7	12
S <sub>nC5</sub> [%]	0.4	2.4	2.2	3.6	0.5	3.1	1.6	3.6
S <sub>iC4</sub> (%)	1.5	20.9	18.7	23.5	1.5	27.1	20.3	20.9
S <sub>iC5</sub> [%]	0.4	4.2	6.2	8.1	1	6.2	5.2	5.3
S <sub>iC6-iC7</sub> [%]	0.4	3.6	0.5	2	0.5	5.4	0.6	2.2
S <sub>iC8-MR</sub> [%]	71.9	39.5	40.8	30.8	73.2	27.9	40	36.4
S <sub>iC8-DR</sub> [%]	20.8	11.4	13.7	8.5	19.9	6.2	12.9	10.2
S <sub>iC8-TR</sub> [%]	3	3	4.2	4.9	2.4	1.6	4.4	4.9

(S<sub>i</sub>) selectividad a diferentes productos (i= C3: propano; nC4: n-butano; nC5: n-pentano; iC4: isobutano; iC5: isopentano; iC6: isohexanos; iC7: isoheptanos; iC8-MR: isooctanos monoramificados; iC8-DR: isooctanos di-ramificados y iC8-TR: isooctanos tri-ramificados); a: porcentaje W; b: monocapa zirconia.

**Figura 6.6** TPO de depósitos de carbón formado después de la reacción de n-octano (1 atm; 210 min. de reacción). Catalizador másico y soportado. (-) PtW<sup>7.5</sup>Z; (- -) PtW<sup>7.5</sup>Z<sup>0.5</sup>; (... ) PtW<sup>7.5</sup>Z<sup>1</sup>; (-.-.) PtW<sup>7.5</sup>Z<sup>1.5</sup>



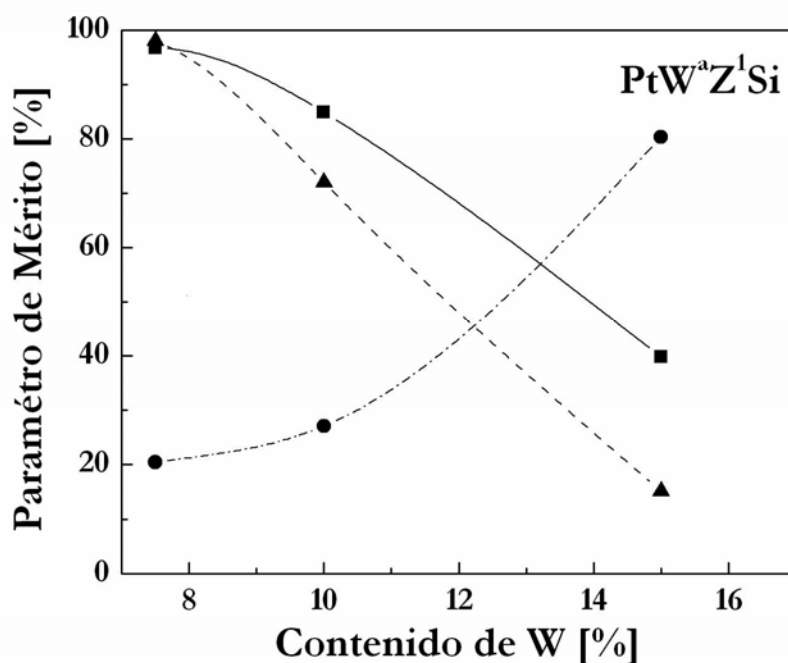
Para verificar el aumento de estabilidad de los catalizadores soportados en sílice se evaluó el contenido de coque y su grado de hidrogenación, mediante experimentos de oxidación a temperatura programada. La Figura 6.6 muestra los resultados obtenidos para a serie de catalizadores con 7.5% de W. Se observa que el perfil de quemado del coque acumulado sobre el catalizador másico es de mayor área y alcanza su máximo nivel de quemado a temperaturas más altas, lo cual indica un menor grado de hidrogenación de este depósito. Por el contrario, los tres catalizadores soportados muestran perfiles de quemado de menor área y con quemado total a menores temperaturas, lo cual indica la presencia de un coque más hidrogenado en estos catalizadores.

Si observamos los datos de la Figura 6.5 correspondientes a la actividad inicial (5 min) y final (210 min) a baja presión (1 atm) podemos ver que para una cantidad fija de zirconia (igual número de monocapas) la actividad es prácticamente insensible al contenido de tungsteno. Sin embargo en la Tabla

6.2 podemos ver que la selectividad a isooctanos se incrementa. Esto podría estar relacionado al fenómeno de segregación de  $WO_3$  másico que se produce para altas cargas de tungsteno. Una pequeña cantidad de W se deposita sobre la zirconia después de la calcinación a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , el resto se segrega y sinteriza formando cristales aislados de  $WO_3$ . La mayor parte de la actividad es probable que esté relacionada con la fracción de tungsteno depositada.

Para comprobar esta hipótesis se eligió una serie de catalizadores teniendo en cuenta su actividad en hidroisomerización de n-octano a baja presión y fue ensayada más a fondo en experimentos de alta presión. Catalizadores de zirconia soportada con 1 monocapa de zirconia y contenidos de W de 7.5, 10 y 15% fueron elegidos y probados en la reacción con n-octano a alta presión. Los resultados pueden observarse en la Figura 6.7.

**Figura 6.7** Reacción de n-octano a 14 atm. Parámetros de mérito (conversión, ganancia de octano, selectividad a isooctano). Valores a 3 h de reacción en función del contenido de W. a = porcentaje de W relativo a la masa de WZ. (■) Conversión; (●) Selectividad  $iC_8$ ; (▲)  $\Delta$ RON.

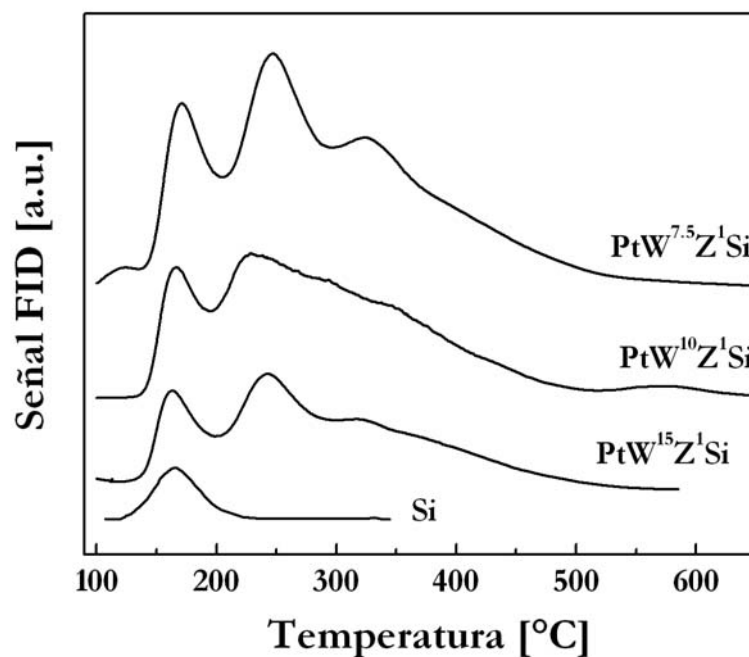


Existe una clara tendencia a la disminución de actividad con el aumento del contenido de W. Para catalizadores con una cantidad de W de 7.5%, la conversión es de 96.7%, mientras que en catalizadores con un 15% de W la conversión cae a un 39.7%. Catalizadores con un contenido de W de un 10% muestran una actividad intermedia de un 80.3%. También podemos ver que la selectividad a  $iC_8$  y el  $\Delta RON$  disminuyen para altas cargas de W. Como resultado podemos concluir que el catalizador de  $PtW^{7.5}Z^{1.0}Si$  tiene las propiedades catalíticas óptimas respecto de su conversión, selectividad (20.4% de isooctanos y 73.0 % a isoparafinas totales) y  $\Delta RON$  (96.1) y es un material promisorio para la hidroisomerización-craqueo de alcanos pesados.

Examinando la textura y los resultados de acidez de los catalizadores de WZ soportados se puede avanzar en la explicación de la influencia del W en la actividad del catalizador. Los resultados de la Tabla 6.3 indican que tanto la superficie específica como el volumen de poro disminuyen cuando el contenido de W crece. Esto es atribuido a la sinterización de elementos W soportados en cristales de  $WO_3$  que tapan ciertas porciones de la estructura porosa. El crecimiento de los cristales de  $WO_3$  durante la calcinación fue verificado en dos formas. Por inspección visual de los catalizadores que contienen W que desarrollaron un color verde claro después de las calcinaciones y con la concordancia del aumento de la intensidad de este color para las muestras que poseen mayor contenido de W. El segundo método de verificación fué el análisis por DRX. El espectro de DRX de estos catalizadores revela la formación de estos cristales de  $WO_3$ . En estos espectros pueden ser identificados claramente tres picos entre  $20=22-25^\circ$  que fueron idénticos a los obtenidos en el espectro del blanco de  $WO_3$ . Estos picos aparecen después de la calcinación a  $800^\circ C$  pero no aparecen en las muestras calcinadas a  $600^\circ C$ .

Las curvas de desorción a temperatura programada de piridina de los tres catalizadores soportados (1 monocapa de zirconia, 7.5, 10 y 15% W) y el correspondiente al blanco se incluyen en la Figura 6.8.

**Figura 6.8** TPD de piridina. Influencia del contenido de W. Catalizadores de  $\text{PtW}^a\text{Z}^1\text{Si}$  ( $a= 7.5, 10$  y  $15$  %W respecto a la masa total de WZ).



Todas las curvas de desorción correspondientes a los catalizadores de zirconia soportada sobre sílica tienen la misma forma y proporciones de área similares en la región de baja temperatura (100-250°C) y de alta temperatura (250-500°C). Esto indica que la relación de concentración de sitios de fuerza ácida fuerte/ (baja + media) es la misma para todos los catalizadores analizados. El área total debajo de la curva de TPD decrece cuando el contenido de W aumenta. La similitud en la forma de todas las curvas y la disminución de área al aumentar el contenido de W confirman la existencia de un mecanismo de obstrucción de poros al aumentar la carga de W ya propuesto en el párrafo anterior. Solamente una pequeña cantidad de W se dispersa sobre las partículas de  $\text{ZrO}_2$  durante el tratamiento de calcinación y el

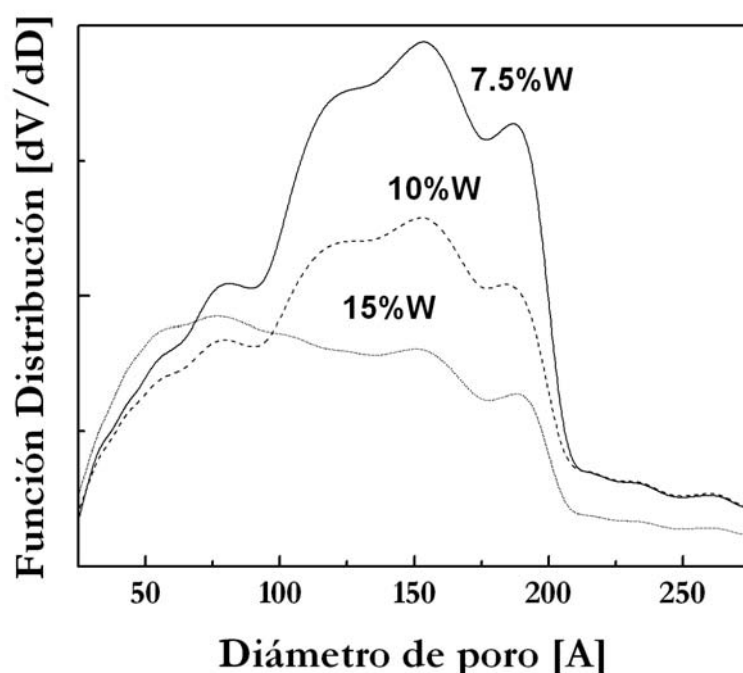
resto se sinteriza formando cristales aislados de  $\text{WO}_3$ . Los cristales de  $\text{WO}_3$  se unen y crecen hasta alcanzar el tamaño de algunos poros y bloquean el paso de reactivos hacia algunas áreas internas de los catalizadores donde podría haber centros catalíticamente activos. El volumen de la fase segregada de  $\text{WO}_3$  crece considerablemente en las muestras de 10 y 15% de W, indicando que el contenido de W más conveniente es el de 7.5%.

Analizando la distribución de tamaño de poros de los catalizadores dopados con W que se muestran en la Figura 6.9 se obtiene una confirmación de que el fenómeno de segregación tiene lugar en estos catalizadores. Puede verse claramente que dopando el catalizador con W se reduce severamente el volumen de mesoporos mientras que el volumen de microporos permanece inalterado. La invariación del volumen de microporos debe estar relacionada con el problema difusivo de los aniones metatungstato dentro de los microporos durante la impregnación. De esta forma la mayoría de los cristales de  $\text{WO}_3$  son formados solamente en los mesoporos cuando ocurre la cristalización y sinterización de esta fase. La disminución del volumen de poro total debe estar asociada a un decrecimiento paralelo del área superficial disponible.

La disminución de volumen se debe en parte a la ocupación por cristalitas de  $\text{WO}_3$  y al bloqueo de algunos poros que impiden el acceso a poros internos de la estructura. La formación de cristales  $\text{WO}_3$  fue detectada por DRX y por inspección visual. Se sabe que las especies  $\text{WO}_x$  no absorben en la región de luz visible del espectro mientras que las especies másicas de  $\text{WO}_3$  tienen un color verde. El color verde fue identificado en muestras dopadas con W después de calcinar a 800 °C y su intensidad creció en las muestras de mayor contenido de W. La formación de esta fase segregada se debe a una mala unión entre el W y la zirconia durante la etapa térmica de activación. La zirconia comienza a sinterizar a 550-600°C mientras que los fenómenos de movilidad del W debidos a las diferencias en la tensión

superficial aparecen a temperaturas superiores. Si se forman primero los cristales de zirconia, su separación física dificulta la migración y estabilización de especies de W sobre su superficie. La débil interacción sílice-tungsteno y la separación física dificultan la nucleación de los cristales de  $\text{WO}_3$  segregados.

**Figura 6.9** Distribución de tamaño de poros ( $dV/dR$ ) de algunas muestras de catalizador de PtWZ soportada sobre sílice. Influencia del contenido de tungsteno (%W relativo a la masa total de WZ soportada).



### 6.6 Reacción con *n*-hexadecano.

Tal cual como se vio en el apartado anterior el catalizador  $\text{PtW}^{7.5}\text{Z}^{1.0}\text{Si}$  es el catalizador más promisorio del conjunto ensayado en lo que respecta a selectividad y actividad en la reacción de *n*-octano. El catalizador debe aún ser ensayado en un test más cercano a la realidad industrial del craqueo de parafinas pesadas. En este sentido está ampliamente aceptado que el test más conveniente es el de isomerización-craqueo de *n*-hexadecano. A diferencia de los ensayos con *n*-octano, esta reacción se lleva a cabo en modo trifásico,



donde la fase gas corresponde al hidrógeno y productos livianos de craqueo, la fase líquida al reactivo y la mayoría de los productos y el sólido al catalizador.

El catalizador soportado de mejor rendimiento en n-octano se testeó a alta presión y su performance en reacción se comparó con la de un catalizador comercial másico. Los resultados se presentan en la Tabla 6.3. En el Capítulo 7 se describe el equipo y se determinan las condiciones de reacción óptimas de la reacción de n-hexadecano para catalizadores de sulfato zirconia y tungsteno zirconia, para maximizar la producción de isómeros ramificados en el rango de ebullición de la nafta y minimizar la producción de gases. Estas condiciones son: 20 atm,  $H_2/n-C_{16}=10$ , temperatura=225 °C, WHSV=. El caudal de líquido y la masa de catalizador se ajustaron para tener un tiempo de residencia por unidad de masa de tungsteno zirconia (fase activa) igual en los dos casos, WHSV=48. Para el caso del catalizador soportado esto involucra poner más masa de catalizador debido a la dilución de la sílica.

El catalizador soportado presenta un valor de conversión muy bajo que ronda el 10% respecto del catalizador másico, el cual posee una conversión del 47%. Respecto de la distribución de productos, el catalizador soportado tiene una distribución donde predomina la fracción de  $C_5-C_9$  y la de isómeros de n-hexadecano, que rondan el 46%. Posee también una baja selectividad a gases (< 5%). En cambio el catalizador másico tiene como productos principales la fracción de  $C_5-C_9$  (47 %) y una selectividad mucho mayor de gases, 8 veces mayor que la del catalizador soportado.

**Tabla 6.3** Resultados de la reacción de n-hexadecano. TOS=60 min.

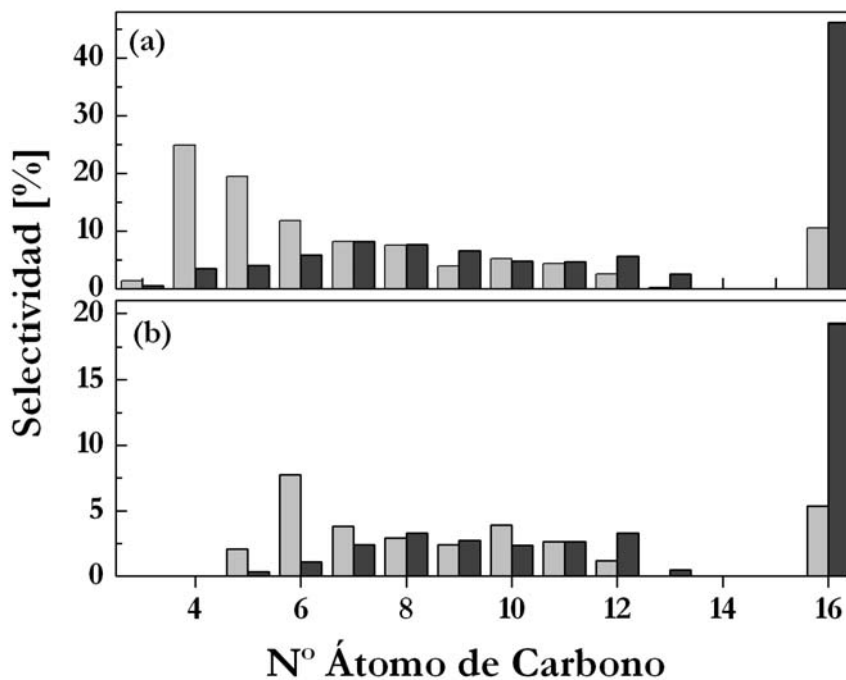
Catalizador	X [%]	$S_{C1-C4}$ [%]	$S_{C5-C9}$ [%]	$S_{C10-C15}$ [%]	$S_{iC16}$ [%]	$\Delta RON^{(1)}$	$F^{\circ}X/W_{WZ}^{(2)}$ [mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ]
<b>Pt(0,5)W<sup>7.5</sup>Z<sup>1</sup>Si</b> (soportado)	7.5	4	44.7	17.6	46.1	75.5	0.027
<b>Pt(0,5)W<sup>7.5</sup>Z</b> (másico)	31.05	33.4	47	6.9	12.7	97.4	0.130

(1) Ganancia de RON de la fracción líquida de productos.

(2) Velocidad de reacción química global por unidad de masa de fase activa.  $F^{\circ}$ =caudal molar de n-hexadecano; X= conversión;  $W_{WZ}$ =masa de WZ presente del catalizador.

En la Figura 6.10 se presenta la distribución de los productos de reacción según número de carbono. La Figura 6.10(a) muestra la distribución por número de carbono total de ambos catalizadores. Esta distribución es relativamente uniforme para el caso del catalizador soportado y está centrada en la fracción C<sub>7-9</sub>. El másico tiene una distribución completamente asimétrica con un máximo en C<sub>4</sub> y una concentración decreciente a mayores números de carbono.

**Figura 6.10** Distribución de producto de reacción por número de carbono, (■) catalizador soportado y (■) másico de los resultados del ensayo de normal hexadecano a 60 min de reacción. (a) productos totales: isómeros + normales; (b) isómeros multi-ramificados.



En la Figura 6.10 (b) se muestra la distribución de los isómeros multiramificados, la cual se centra en los isómeros de hexano para el másico y para el soportado entre los isómeros de heptano a dodecano. Estos resultados explican los valores de ganancia de RON de los productos líquidos que se muestra en la Tabla 6.5, donde los productos de reacción del catalizador másico poseen una ganancia superior al 25% en comparación al catalizador soportado. Como se explicó en la introducción los productos que mayor aporte hacen al valor del RON son los isómeros multiramificados de cadena corta.

Esta distribución puede explicarse en parte teniendo en cuenta la dispersión de la fase activa sobre el catalizador soportado. El catalizador másico presenta mayor posibilidad de craqueo secundario y craqueo múltiple, debido a la alta densidad de sitios activos por unidad de área.

## 6.7 Conclusiones

Utilizando el método de impregnación a humedad incipiente de un alcóxido de zirconia se puede obtener zirconia soportada de alta dispersión sobre sílice. La resistencia a la sinterización de este soporte es muy buena y permite la preparación de catalizadores tungsteno-zirconia soportados que pueden ser activados a 750-800 °C produciendo sitios activos para reacciones catalizadas por ácidos en forma similar a los catalizadores estándar de tungsteno zirconia.

Los catalizadores más activos son aquellos con contenidos de zirconia próximos al valor de monocapa. Estos catalizadores poseen buena actividad y una estructura mesoporosa estable térmicamente con distribución de tamaño de poros centrada en 5-6 nm lo que las hace adecuadas para la reacción de moléculas voluminosas.

Los catalizadores de WZ soportados son promisorios pero la cantidad y condiciones de impregnación de W deben ser revisadas debido a que altos contenidos de W conducen a la formación de cristales de  $\text{WO}_3$  durante la etapa de calcinación a 800 °C y esta es una fase inactiva para las reacciones que requieren de fuerza ácida media o alta.

El catalizador de WZ soportada sobre sílice que tuvo mejor rendimiento en la reacción test con n-octano es el de  $\text{PtW}^{7.5}\text{Z}^{1.0}\text{Si}$ . Este presenta una actividad óptima, buena ganancia de RON y importante resistencia a la desactivación.

Si analizamos la actividad por unidad de fase activa (WZ) de los catalizadores másicos y soportados, se ve que la dispersión sobre sílice puede en ciertas condiciones producir una mayor actividad intrínseca de la fase activa. Esto es bueno desde el punto de vista del costo final del catalizador debido a que el precio de la sílice soporte es mucho menor que el precio del tungsteno-zirconia. Desde el punto de vista de la actividad catalítica por unidad de volumen de reactor, la conclusión es diferente. Debido a la baja

densidad de la sílice, la dispersión de la fase activa de WZ produce una gran dilución y en consecuencia la actividad de la WZ soportada por unidad de volumen es muy baja. Esto obliga al uso de grandes cantidades de catalizador para alcanzar un dado nivel de conversión y resulta especialmente prohibitivo para la mayoría de las operaciones de revamping de unidades donde es necesario un catalizador muy activo por unidad de volumen.

Los resultados del test de n-hexadecano en condiciones semi-industriales indican a priori propiedades competitivas tanto para el catalizador másico como para el soportado. Si bien este último posee una mucho menor conversión, como posee un craqueo a gases muy pequeño, el uso de mayores tiempos de residencia y una operación de reciclo de parafinas no reaccionadas podría igualar la performance del catalizador másico en términos de conversión con un rendimiento líquido equivalente. Sin embargo la distribución de productos del catalizador másico es mucho mejor, pues produce selectivamente mayores cantidades de compuestos ramificados en el rango C<sub>5-7</sub>. Luego desde el punto de vista del RON el catalizador soportado no puede reemplazar al másico en operaciones de refinería de isocraqueo de parafinas largas.

## REFERENCIAS

- [1] S. J. Reddy, A. Sayari; *Catal. Lett.* 38 (1996) 219-
- [2] R. A. Boyse, E. I. Ko; *J. Catal.* 171 (1997) 191.
- [3] D.A. Ward, E.I. Ko, *J. Catal.* 150 (1994) 18.
- [4] J. M. Grau, C. R. Vera, J. M. Parera; *Appl. Catal. A* 172 (1998) 311.
- [5] V. M. Benitez, J. C. Yori, J. M. Grau, C. L. Pieck, C. R. Vera, *Energy & Fuels* 20 (2006) 422.
- [6] T. Lei, J. S. Xu, Y. Tang, W. M. Hua, Z. Gao; *Appl. Catal. A* 192 (2000) 181.
- [7] J. M. Grau, J. C. Yori, C. R. Vera, F. C. Lovey, A. M. Condó, J. M. Parera; *Appl. Catal. A* 265 (2004) 141.
- [8] J. G. Santiesteban, J. C. Vartuli, S. Han, R. D. Bastian, C. D. Chang, *J. Catal.* 168 (1997) 431
- [9] K. Arata, M. Hino; *Proc. 9th Intern. Congr. Catal. (Oxide Catalysts and Catalyst Development)* The Chemical Institute of Canada, Ontario, **1988**, 1727.
- [10] J. M. Grau, V. M. Benitez, J. C. Yori, C. R. Vera, J. F. Padilhas, L. A. Magalhaes Pontes, A. O. S. Silva; *Energy & Fuels* 21 (2007) 1390.
- [11] J. Weitkamp; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 550.
- [12] J. M. Grau, J. M. Parera; *Appl. Catal. A* 106 (1993) 27.
- [13] J. Weitkamp, P. A. Jacobs, J. A. Martens; *Appl. Catal.* 8 (1983) 123.

# *Capítulo 7*

*Optimización de condiciones de  
reacción y acondicionamiento  
de catalizador.*

## 7.1 OBJETIVOS

En este capítulo se realiza una optimización primaria de las condiciones de reacción de hidroisomerización-craqueo sobre catalizadores másicos comerciales PtWZ y PtSZ.

Los objetivos específicos son:

(1) Investigar los efectos de la temperatura de calcinación del catalizador, temperatura de reacción y presión de hidrógeno sobre la isomerización-craqueo de parafinas largas sobre catalizadores PtWZ y PtSZ. Se variarán estas condiciones para inferir mecanismos de reacción de isomerización-craqueo sobre uno y otro catalizador.

(2) Comparar la diferente reactividad y selectividad de PtWZ y PtSZ sobre parafinas de cadena larga.

(3) Obtener las condiciones operativas óptimas que maximicen el rendimiento líquido  $C_{5+}$  y la selectividad a isoparafinas ramificadas de alto número de octano. Las variables que se investigarán en la optimización son: temperatura, presión, tiempo de residencia (WHSV) y concentración relativa de hidrocarburo ( $H_2/n-C_{10}$ ). Estas condiciones se elegirán teniendo en cuenta más que la performance individual de cada catalizador, la acción conjunta de PtSZ y PtWZ para realizar el ajuste de tamaño molecular (craqueo) y la isomerización por separado en uno y otro catalizador.

La única variable de acondicionamiento del catalizador que se estudia es la temperatura de calcinación. Como los catalizadores elegidos para el estudio son catalizadores comerciales, las variables de síntesis del soporte ácido ya están fijas. Las variables de preparación y acondicionamiento restantes más importantes son la temperatura de calcinación del soporte ácido, el tipo de función metálica agregada, la cantidad de la misma y su temperatura de acondicionamiento. De estas variables, la temperatura de calcinación determina la cantidad total y distribución de fuerza de los sitios ácidos por lo



que tiene el impacto mayor sobre las dos operaciones fundamentales del reactor: la isomerización y el craqueo. Por ello se toma especial atención en estudiar su influencia y elegir la temperatura más adecuada a los fines de mejorar la performance de los catalizadores.

La función metálica en catalizadores de zirconia promovida con oxoaniones tiene la función principal de activar hidrógeno. Este participa en reacciones de hidrogenación de precursores de coque que limitan la velocidad de desactivación del catalizador, en reacciones superficiales de generación de sitios Brönsted dinámicos y en pasos elementales de transferencia de hidruro. En reportes previos de nuestro grupo y de otros grupos se han ensayado catalizadores basados en metales de transición (Ni, Pt, Pd, etc) soportados sobre WZ y SZ para el hidrocraqueo de parafinas medias y largas y se ha concluido que el Pt provee la función más eficiente [1-4]. Tal conveniencia se ha puesto en términos ambiguos de que una función ácida fuerte necesita de una función metálica fuerte para un adecuado balance metal/ácido. En términos directos el Pt provee catalizadores más activos y estables. Por esta razón en esta Tesis no se investigan otros metales nobles soportados y los únicos catalizadores ensayados son del tipo PtWZ y PtSZ. La cantidad de metal noble y su temperatura de reducción se eligen de acuerdo al estado del arte en catalizadores PtWZ y PtSZ para isomerización, que coinciden con los ensayados en la mayoría de los reportes de hidrocraqueo, 0.5% Pt y 300 °C. Esta última temperatura es considerada óptima para reducir el Pt, minimizar la interacción metal-soporte y evitar la reducción del azufre.

La reacción de hidrocraqueo de hexadecano se lleva a cabo tanto en un reactor discontinuo de suspensión (slurry) como en un reactor continuo de goteo (trickle-bed). El reactor slurry se utiliza para optimizar las variables intensivas presión y temperatura. El reactor de goteo se utiliza para el estudio del tiempo de residencia y la relación  $H_2/HC$ . La elección de uno u otra se realiza por conveniencia operativa y por disponibilidad al momento de encarar

estas experiencias. Un holdup uniforme de gas sólo puede controlarse en el reactor de goteo. El tiempo de reacción también se controla más precisamente en este reactor pues el reactor discontinuo necesita de tiempos largos de calentamiento, enfriamiento y descarga.

La elección del normal hexadecano como molécula modelo para el estudio en reactores se repite en la mayoría de los estudios cinéticos, de reactores y de catalizadores del hidrocrqueo de parafinas pesadas. Esta elección es natural ya que el hexadecano es la parafina normal más larga que permanece líquida a temperatura ambiente y puede bombearse sin calentamiento auxiliar.

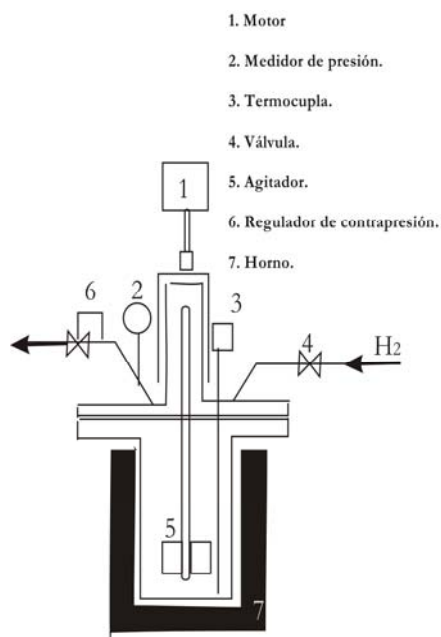
El hidrocrqueo de parafinas largas ha sido estudiado por muchos otros investigadores. Deldari [5] estudió la hidroisomerización del normal hexadecano sobre catalizadores bifuncionales, como silicoaluminas, zeolitas, zirconia promovida con oxoaniones de tungsteno y sulfato) y catalizadores mesoporosos (MCM-41). Wang et al. [6] ensayan catalizadores de zeolitas modificadas y no modificadas usando como molécula test el normal dodecano. Sus resultados sugieren que los catalizadores con mayor concentración de sitios de acidez media Brönsted son más selectivos en isomerización. Otros trabajos comparan la actividad y selectividad de catalizadores de PtWZ en hidrocrqueo de n-hexadecano con catalizadores bifuncionales basados en zeolitas USY y silico-alúmina amorfa [7]. Walendziewski [8] presenta resultados de mezclas físicas de catalizadores de zirconia (WZ y SZ) con alúmina para la reacción de hidroisomerización e hidrocrqueo de ceras.

## 7.2 *Reactor Slurry*

Este tipo de reactor a diferencia de otros reactores trifásicos tiene la ventaja de una alta eficiencia para la transferencia de masa y calor. Como pueden usarse partículas de tamaño pequeño, la resistencia a la transferencia

interpartículas puede ser reducida al mínimo. La desventaja es que se necesita una elevada potencia de agitación, se produce un significativo retromezclado de líquido y la dificultad que lleva la separación del sólido en operaciones continuas. Un diagrama del reactor utilizado en esta tesis se presenta en la Figura 7.1.

**Figura 7.1** Esquema Reactor Slurry.



El reactor tanque agitado con catalizador en suspensión (slurry) es muy utilizado en estudios cinéticos y en estudios de selección (screening) de catalizadores. La resistencia a la transferencia de masa externa puede ser eliminada con velocidad de agitación alta. Igualmente, se pueden utilizar partículas muy pequeñas y así minimizar el gradiente de concentración interpartícula. También pueden lograrse condiciones isotérmicas debidas a una alta eficiencia en el mezclado, la transferencia de calor y el control de temperatura. Otra gran ventaja cuando se utilizan pequeños reactores es la economía de reactivos y catalizadores cuando se utilizan pequeños reactores lo que los hace insustituibles para el screening de catalizadores.

El tipo de agitador empleado en nuestras experiencias es un impulsor de flujo radial. Existe una relación óptima entre el diámetro del impulsor y el del recipiente, para la cual las partículas del centro y de la periferia del reactor poseen la misma velocidad [9]:

$$\begin{array}{ll} 0.45-0.5 & \text{base reactor plano} \\ d_I / d_T = 0.4 & \text{base reactor parabólico} \\ 0.35 & \text{base reactor esférico} \end{array}$$

En nuestro caso, el reactor tiene un fondo plano y las dimensiones nos dan una relación  $d_I/d_T = 0.5$ . La agitación del reactor se realizó por medio de un motor trifásico de frecuencia controlada permitiendo variar la velocidad de giro entre 0-2800 rpm. La transmisión del torque al agitador se realizó por medio de un acople magnético diseñado en INCAPE, que utiliza dos imanes toroidales concéntricos de 8 polos. Este sello permite el uso de grandes presiones sin pérdidas apreciables gracias a la ausencia de partes móviles que atraviesen la envolvente del reactor.

Para un rendimiento óptimo del catalizador es necesario mantener la totalidad del sólido en suspensión. Se requiere una agitación mínima para lograrlo, por lo que es necesario calcular el valor de la agitación (revoluciones por minuto) requerida para asegurarnos la suspensión completa del sólido. Zweitering [10] propone una correlación para predecir la velocidad mínima necesaria para obtener una suspensión completa.

$$N_m = (\beta_2 d_p^{0.2} \mu_L^{0.1} g^{0.45} (\rho_P - \rho_L)^{0.45} w^{0.13}) * (\rho_L^{0.55} d_I^{0.85})^{-1}$$

$$\beta_2 = 2 * (d_T / d_I)^{1.33}$$

Para nuestro sistema:

$$d_p = 0.0178 \text{ cm}$$

$$\mu_L = 0.0000304 \text{ gr cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{a } 20^\circ\text{C}$$

$$\rho_L = 0.77 \text{ gr cm}^{-3}$$

$$w = 2.5 \text{ gr} / 100 \text{ gr sol}$$

$$d_I / d_T = 0.5$$

$$\rho_p = 6.73 \text{ gr cm}^{-3}$$

$$g = 981 \text{ cm s}^{-2}$$

La frecuencia mínima de giro necesaria para mantener el catalizador en suspensión es por ende 20.1 Hz lo que da una velocidad de rotación de aproximadamente 1500 rpm

### 7.2.1 *Experiencias previas.*

#### 7.2.1.1 *Reproducibilidad de las condiciones de operación.*

Para analizar la reproducibilidad de los ensayos catalíticos, se realizó una serie de 6 experimentos con el mismo catalizador y manteniendo constantes las condiciones de operación. Los resultados obtenidos y los valores de las variables se presentan en la Tabla 7.1 del Anexo A.

#### 7.2.1.2 *Selección de la temperatura de calcinación de los catalizadores*

Los tests se realizaron en el un reactor batch que se detalló en la Figura 7.1. El volumen del reactor es 100 ml. Los productos de reacción gaseosos a la temperatura de la línea de transferencia (120°C) se analizaron en modo continuo en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A equipado con una columna capilar de escualeno y un detector de llama. La fracción líquida se analizó off-line en otro cromatógrafo Shimadzu GC-8A equipado con detector FID y una columna capilar CP-Sil PONA CB.

En cada experimento se pesaron 500 mg de catalizador, el cual se activó a 500 °C, 1 h en aire y luego se redujo 1 h H<sub>2</sub>. El reactor se secó a 100 °C en estufa toda la noche antes de cargar el catalizador, luego se introducen 26 ml del reactivo (n-hexadecano). Después de la carga, el cierre fue testeado con N<sub>2</sub> a presión para verificar pérdidas. Luego se purga con H<sub>2</sub> y se lleva a la presión de reacción deseada a temperatura ambiente. Se inicia el calentamiento del reactor hasta alcanzar la temperatura deseada y se comienza con la agitación

mediante un sistema de agitación magnética variando la frecuencia del motor, la cual se fija en 20 Hz (de acuerdo a lo calculado en el apartado 7.2). Para finalizar la reacción el reactor se sumerge en un baño de agua fría.

Se llevaron a cabo tests en el reactor batch con catalizadores activados a tres temperaturas de calcinación distinta (600°C, 700°C y 800°C). Los resultados se presentan en la Tabla 7.2.

**Tabla 7.2** Condiciones de Reacción:  $T_R$  : 225 °C;  $t_R$  : 1 h;  $P_R$  : 10 atm;  $m_{cat}$  : 0,5 gr;  $m_{nC16}$  : 20 gr.

<b>Catalizador</b>	<b>T<sub>c</sub> [°C]</b>	<b>X [%]</b>	<b>Y<sub>C1-C4</sub> [%]</b>	<b>Y<sub>C5-C9</sub> [%]</b>	<b>Y<sub>C10-C15</sub> [%]</b>	<b>Y<sub>iC16</sub> [%]</b>
<b>PtWZ</b>	<b>600</b>	69.9	0.0	6.9	5.8	57.2
	<b>700</b>	62.1	0.0	1.7	1.1	59.2
	<b>800</b>	85.6	0.1	5.3	6.3	73.9
<b>PtSZ</b>	<b>600</b>	76.3	0.1	17.6	4.5	5.0
	<b>700</b>	69.6	0.9	27.4	2.7	38.6
	<b>800</b>	51.5	0.1	2.5	0.8	48.2

T<sub>c</sub>: temperatura de calcinación

Los catalizadores presentan comportamientos diferentes con el aumento de la temperatura de calcinación. En el caso de tungsteno zirconia aumenta la conversión total, en cambio en el caso de sulfato zirconia la conversión disminuye. Al igual que ocurrió en el Capítulo 4 al estudiar los catalizadores másicos comerciales y los preparados en laboratorio no existe una correlación entre las propiedades, como superficie específica, acidez, % fase tetragonal, etc. y la actividad catalítica. Para tratar de encontrar una correlación entre los resultados de actividad y el tipo de sitios ácidos presentes en ambos materiales se realizó un estudio complementario de los catalizadores WZ y SZ, utilizando espectroscopia FTIR de piridina adsorbida, para determinar alguna correlación con un tipo de acidez específica.

La espectroscopía FTIR de piridina adsorbida es una técnica útil usada comúnmente para diferenciar de sitios ácidos Lewis y Brönsted. La molécula de piridina adsorbida tiende a unirse con centros catalíticos apróticos (Lewis) y/o próticos (Brönsted) a través del par electrónico no enlazado del nitrógeno y puede ser detectado al monitorear la vibración del anillo. La señal de piridina adsorbida de las muestras de sulfato zirconia y tungsteno zirconia tienen bandas características en el rango de 1400-1650  $\text{cm}^{-1}$ . La adsorción de piridina sobre sitios Brönsted forma un ión piridinio cuyas bandas de vibración se encuentran a 1638, 1611 y 1540  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que enlace covalente de la piridina forma sitios ácidos Lewis cuyas bandas características son 1607, 1486 y 1445  $\text{cm}^{-1}$  [11-13].

**Tabla 7.3** Resultados de FTIR de piridina adsorbida sobre catalizadores calcinados a distintas temperaturas con y sin tratamiento de reducción.

<b>T<sub>c</sub> [°C]</b>	<b>B/L</b>		<b>B/T</b>	
	<b>600</b>	<b>800</b>	<b>600</b>	<b>800</b>
<b>SZ</b>	0.34	0.13	0.25	0.11
<b>WZ</b>	0.42	0.65	0.3	0.4
<b>SZred<sup>a</sup></b>	0.82	0.13	0.45	0.12
<b>WZred<sup>a</sup></b>	0.44	1.9	0.3	0.66

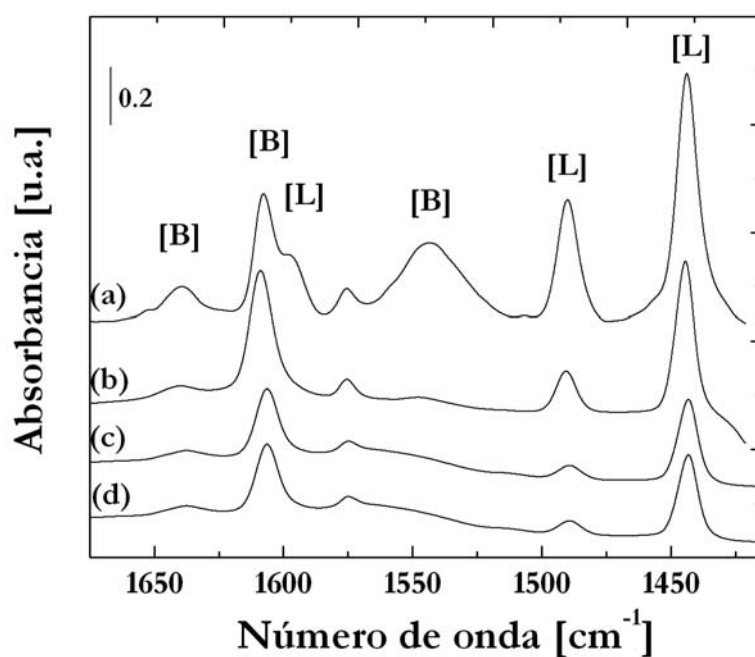
B/L: relación entre la intensidad de bandas correspondientes a piridina adsorbida sobre sitios Bronsted a sitios Lewis. B/T: relación entre la intensidad de bandas correspondientes a piridina adsorbida sobre sitios Bronsted a sitios Totales.

red<sup>a</sup> catalizador que previamente a la adsorción de piridina fue reducido en H<sub>2</sub> a 300 °C

En la Tabla 7.3 se presentan los resultados que relacionan la intensidad de las bandas correspondientes a piridina adsorbida de los sitios Brönsted a Lewis y totales. Los espectros de FTIR de piridina adsorbida sobre SZ se presentan en la Figura 7.2 y para WZ en la Figura 7.3.

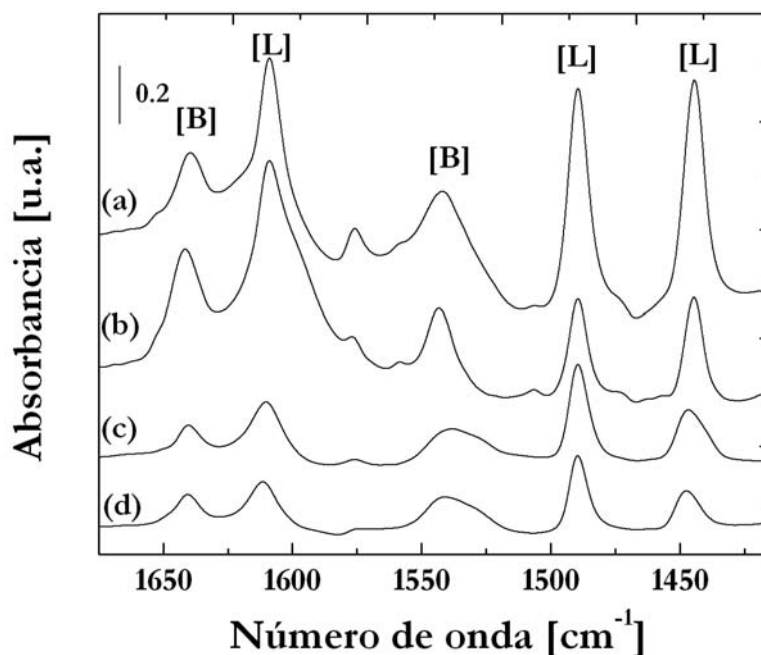
En el caso del catalizador de SZ al aumentar la temperatura de calcinación disminuye la relación de sitios Brönsted a Lewis y hay una pérdida de especies sulfatos lo cual puede correlacionarse con los resultados de actividad.

**Figura 7.2** Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre catalizadores de SZ. (a) Calcinado a 600°C previamente reducido en H<sub>2</sub>. (b) Calcinado a 600 °C. (c) Calcinado a 800°C previamente reducido en H<sub>2</sub>. (d) Calcinado a 800°C.





**Figura 7.3.** Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre catalizadores de WZ. (a) Calcinado a 600°C. (b) Calcinado a 600 °C previamente reducido en H<sub>2</sub>. (c) Calcinado a 800°C. (d) Calcinado a 800°C previamente reducido en H<sub>2</sub>.



En el caso del catalizador WZ se observa el mismo comportamiento que en el caso del catalizador SZ, una disminución de los sitios Brønsted con el aumento de la temperatura de calcinación, lo cual no se correlaciona con los resultados de actividad catalítica. Los catalizadores de WZ son susceptibles a las transformaciones inducidas por hidrógeno [14-17]. Esto incluye la reducción del metal (Pt y W) en las condiciones de pre-tratamiento y reacción. Esto se observa en los resultados de adsorción de piridina en catalizadores de WZ, donde un aumento de la relación B/L se observó al realizarle el mismo tratamiento previo de reducción a 300°C en H<sub>2</sub>, previo a la reacción y antes de la adsorción de piridina.

Similares resultados presenta Shimidzu [18], indicando que los sitios de acidez Brønsted fueron formados en la superficie de WZ por el tratamiento de reducción y a expensas de los sitios ácidos Lewis.

Otros autores [19] hicieron medidas in situ de los sitios Brønsted (por titulación de 2,6 di-tert-butil-piridina) y centros reducidos (por UV visible)

con el fin de sondear como estas especies se forman y actúan como sitios activos en la deshidratación de 2-butanol. Observaron que usando el 2-butanol como agente reductor estequiométrico se forman sitios  $H^{\delta+}(WO_3)_n^{\delta-}$  activos catalíticamente, los cuales pueden estabilizar la densidad electrónica sobre varios átomos de W sin mayor reducción y estas velocidades son mucho mayores sobre los sitios ácidos Brönsted en el  $WO_x-ZrO_2$  que sobre los sitios Lewis en  $Al_2O_3$ .

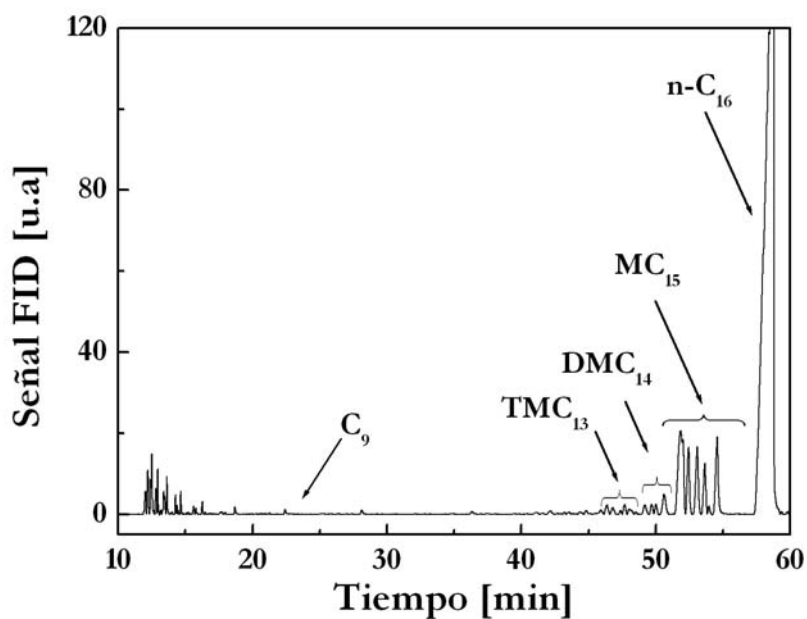
Barton et al. [20] hicieron un análisis similar para la reacción de isomerización de o-xileno y encontraron que la actividad catalítica se encuentra fuertemente influenciada por la densidad superficial de  $WO_x$ . Utilizan  $H_2$  en la reacción de isomerización de o-xileno sobre  $WO_x-ZrO_2$  para generar y mantener los centros ácidos Brönsted  $H^{\delta+}(WO_3)_n^{\delta-}$ . Por esta razón la medida de la densidad de sitios Brönsted debe realizarse en condiciones de reacción para determinar en forma precisa los sitios presentes durante la reacción.

En resumen, puede concluirse que la actividad catalítica de WZ está relacionada con la presencia de sitios Brönsted. Para maximizar la concentración de estos sitios sobre SZ y WZ la temperatura de calcinación de acuerdo a los resultados debiera ser de 600 °C y 800 °C respectivamente.

### 7.2.1.3 *Condiciones de operación.*

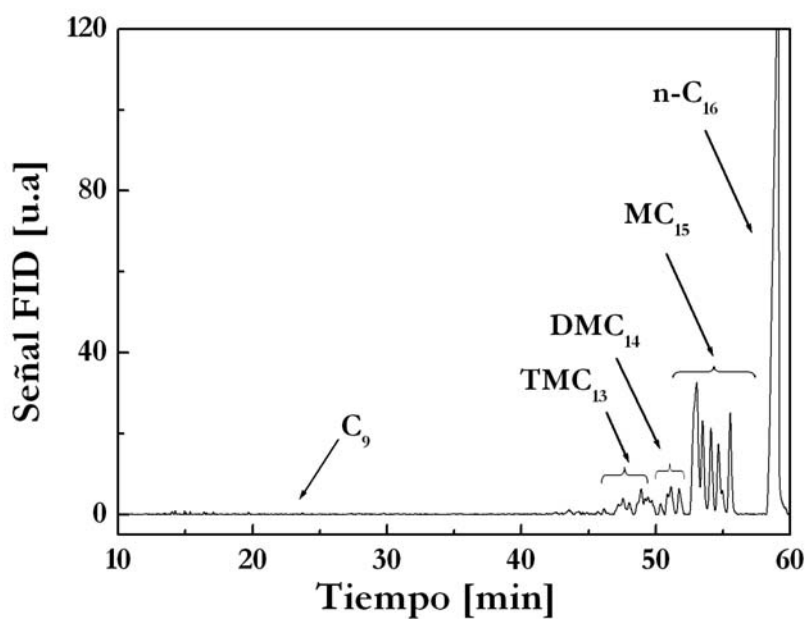
Las variables a analizar en este apartado son la temperatura y la presión de hidrógeno. El resto de las variables masa de catalizador, agitación, masa de reactivo y caudal de  $H_2$  como las condiciones de pretratamiento se mantienen iguales a las reacciones del inciso anterior.

Figura 7.4. Cromatograma de productos de reacción. PtSZ, 225 °C, 10 atm.



Los resultados indican que la distribución del rendimiento a productos de los catalizadores de PtWZ y PtSZ es muy distinta. Comparado con el catalizador de PtWZ, el PtSZ presenta un mayor rendimiento a productos de craqueo. Este comportamiento se muestra en las Figuras 7.4 y 7.5, las cuales muestran los cromatogramas de los catalizadores a las mismas condiciones de reacción.

Figura 7.5. Cromatograma de productos de reacción. PtWZ, 225 °C, 10 atm.



Los productos de reacción fueron agrupados en las siguientes categorías: gases, naftas, queroseno e isómeros de hexadecano. Los productos que se encuentran dentro del rango de ebullición entre 25°C y 170°C se denominan naftas. Aquellos entre 170 °C y 225 °C, keroseno. Llamamos gases a los hidrocarburos más livianos que el pentano. El rango de productos se determina por su tiempo de retención. Los productos entre n-C<sub>5</sub> y n-C<sub>9</sub> (inclusive) corresponden al grupo de las naftas, los mayores a n-C<sub>9</sub> a queroseno (excluyendo los isómeros de n-C<sub>16</sub>).

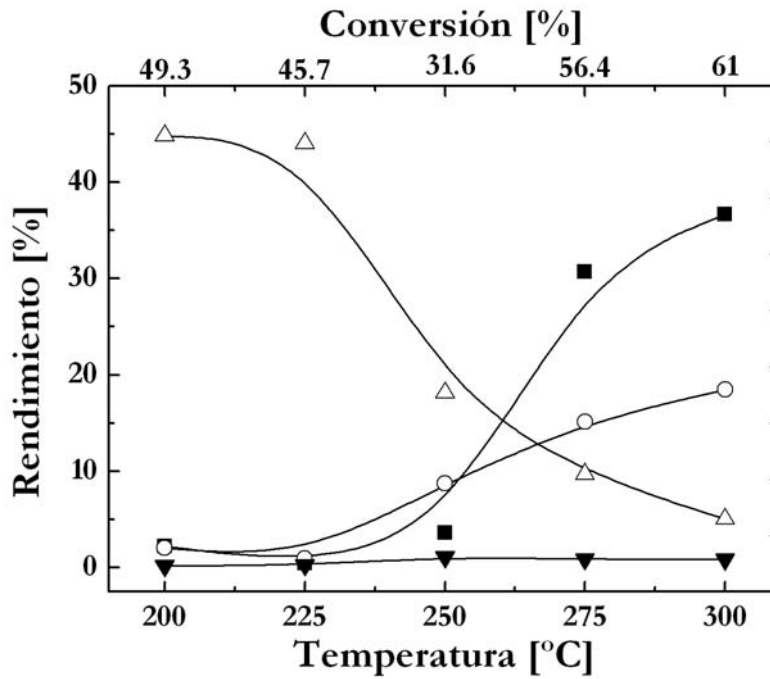
#### 7.2.1.4 *Temperatura de reacción*

En las Figuras 7.5 y 7.6 se muestran los resultados de la reacción de n-hexadecano utilizando catalizadores PtWZ y PtSZ a distintas temperaturas en el rango de 200 °C a 300 °C.

En el caso del catalizador PtWZ, a bajas temperaturas se observa una diferencia importante entre el alto rendimiento a los isómeros de hexadecano (45-50%) y el bajo rendimiento a gases (< 1% cada uno). Con el aumento de la temperatura de reacción se produce una caída importante en el rendimiento de los isómeros de hexadecano, mientras se produce un aumento significativo del rendimiento a las reacciones de craqueo. El mayor aumento se produce en la fracción de nafta, lo cual nos indica la formación de productos de craqueo a la mitad de la molécula. Para el PtSZ, el mayor rendimiento a isómeros de hexadecano también ocurre a baja temperaturas, siendo este rendimiento aproximadamente igual a la mitad del rendimiento sobre PtWZ. El rendimiento a gases es similar al del PtWZ, en cambio el rendimiento a la fracción de nafta y queroseno es mucho mayor. Como era de esperar el catalizador de PtSZ posee una actividad craqueante mayor.

**Figura 7.6.** Comportamiento catalítico de PtWZ en función de la temperatura de reacción.

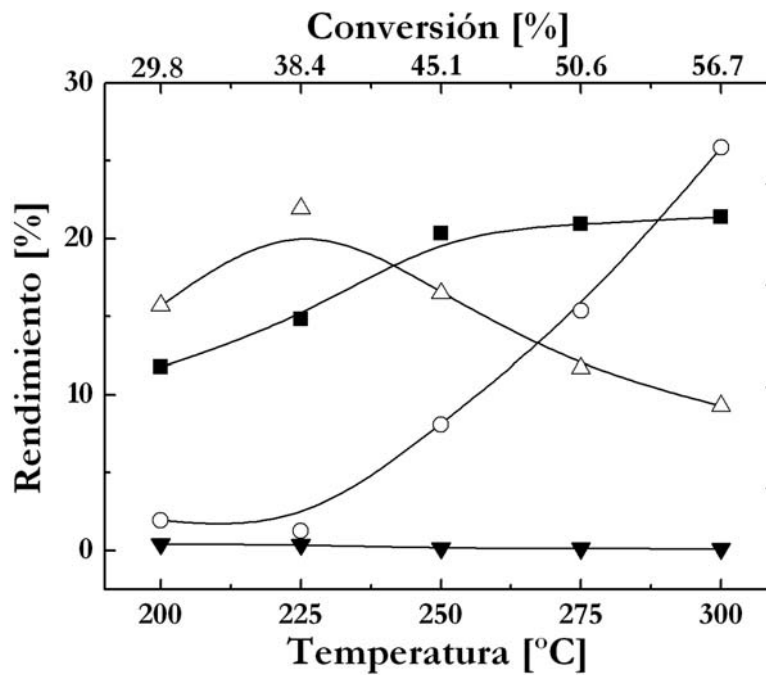
TOS=180 min. ( $\Delta$ ) isómeros de hexadecano; ( $\blacksquare$ ) Naftas; ( $\circ$ ) Queroseno; ( $\blacktriangledown$ ) gases.



**Figura 7.7.** Actividad y distribución de productos de la reacción de n-hexadecano sobre

PtSZ en función de la temperatura de reacción. TOS=180 min. TOS=180 min. ( $\Delta$ )

isómeros de hexadecano; ( $\blacksquare$ ) Naftas; ( $\circ$ ) Queroseno; ( $\blacktriangledown$ ) Gases.



Analizando ambas figuras podría decirse que para realizar la isomerización esquelética con muy bajo craqueo ( $< 1\%$ ) la mejor opción es utilizar el catalizador de PtWZ a una temperatura de reacción de 200-225°C, pues posee una alta conversión (46-50%) y una selectividad casi total a isómeros. Para el caso de necesitar realizar el ajuste del largo de cadena la mejor opción para ser utilizar el catalizador PtSZ a 250 °C pues en este caso se obtiene el máximo rendimiento a naftas a temperaturas relativamente suaves.

El objetivo de la variación de la temperatura de reacción es en principio encontrar las mejores condiciones de trabajo sobre cada catalizador para realizar ambas operaciones en simultáneo sobre catalizadores “mezcla”. Estas mezclas deberían poder realizar cada reacción por separado. En este sentido el mejor rango de trabajo parece ser 225-250 °C, pues en este rango:

- ❖ PtSZ puede realizar el ajuste del largo de cadena en el rango de la nafta sin craqueo ni coqueado excesivos.
- ❖ PtWZ tiene suficiente actividad isomerizante y escasa o nula capacidad craqueante a gases livianos.

Las temperaturas fuera de este rango no resultan atractivas. A temperaturas menores de 225°C la actividad ácida de ambos catalizadores es muy baja y el sistema está inhibido por la energía de activación necesaria para el craqueo sobre PtSZ y la isomerización sobre PtWZ. A temperaturas mayores de 250 °C hay craqueo excesivo de las parafinas largas tanto sobre PtWZ como sobre PtSZ. Se adopta una temperatura de 225°C para seguir optimizándose las demás propiedades porque esta maximiza la conversión sobre PtWZ en el rango de baja temperatura.

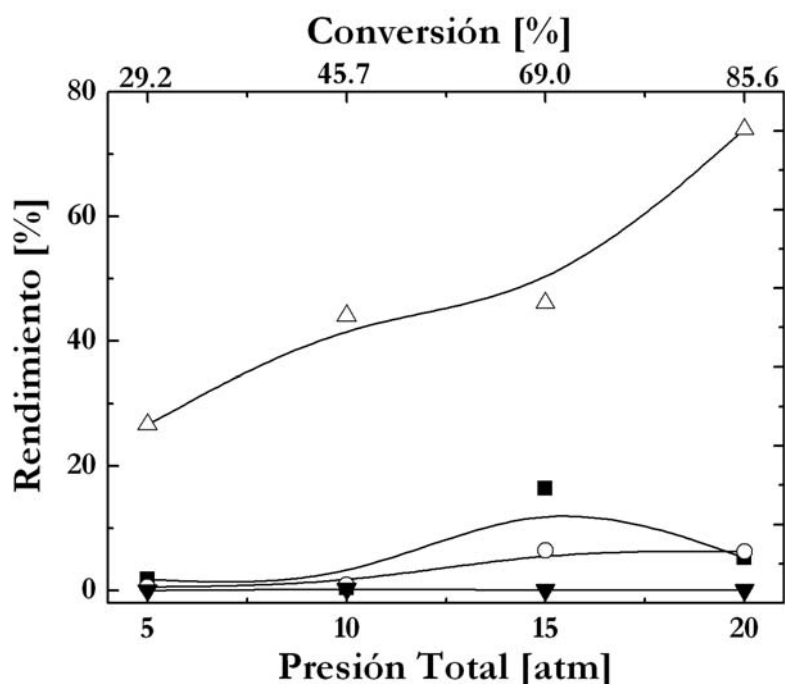
#### 7.2.1.5 *Presión total.*

Los ensayos se realizaron variando la presión total y utilizando una temperatura de reacción de 225°C y las mismas condiciones restantes que los ensayos anteriores. El efecto desde el punto de vista cinético es el de aumentar

la presión parcial de  $H_2$ , ya que el mismo compone la mayoría de la fase gas y sólo se diluye esta corriente por la contribución de los gases livianos y los hidrocarburos formados que penetran en la fase gas.

En el caso del catalizador de PtWZ (Figura 7.8) se observa un aumento de la conversión con el aumento de la presión y un alza en el rendimiento a isómeros de hexadecano, con bajos rendimientos a gases, fracción de nafta y fracción de queroseno, lo que nos indica que en las condiciones de reacción elegidas la velocidad de craqueo es inhibida por el aumento de la presión total. En términos del mecanismo bifuncional clásico discutido en el Capítulo 2, esta variación no tiene explicación, pues a relación molar  $H_2/n-C_{16}$  constante la velocidad de isomerización debería permanecer constante o disminuir [21]. Analizados estos resultados a la luz del mecanismo bifuncional no-clásico, se puede especular que la mayor presión parcial de  $H_2$  afecta favorablemente la velocidad de transferencia de hidruro que es el paso elemental final de este mecanismo de isomerización. Otra posibilidad es que la mayor presión parcial de  $H_2$  aumenta la concentración de sitios Brønsted dinámicos, sitios de acidez media y elevada actividad isomerizante, a la vez que se disminuye la concentración de ácidos Lewis fuertes responsables de craqueo y coqueado. Recordemos que los sitios Brønsted dinámicos se forman sobre PtWZ por reducción de sitios Lewis fuertes.

**Figura 7.8.** Reacción de n-C<sub>16</sub>. Catalizador PtWZ. Influencia de la presión. TOS=180 min. (Δ) i-C<sub>16</sub>; (■) Naftas; (○) Queroseno; (▼) Gases.

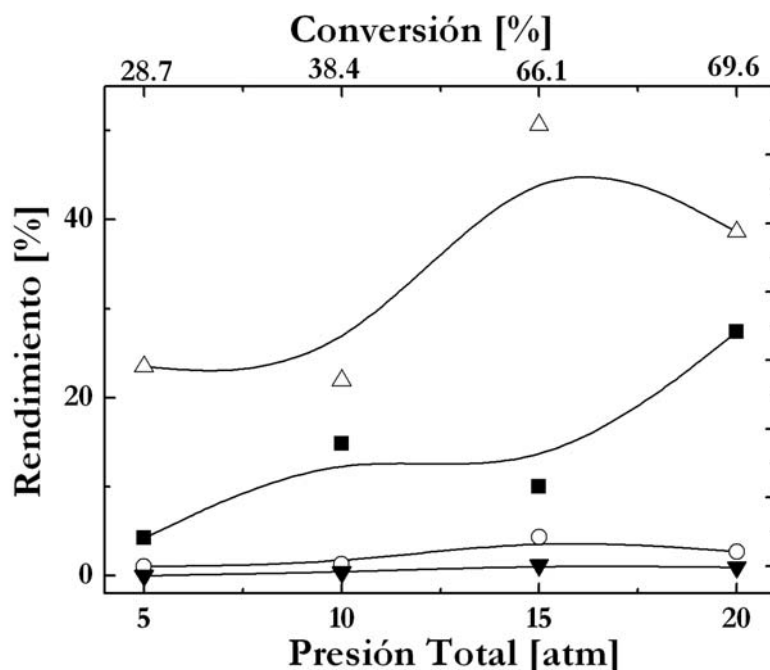


En el caso de PtWZ el rango 15-20 atm es entonces óptimo, porque se maximiza la conversión y el rendimiento a isómeros. La conversión máxima se obtiene a 20 atm pero el rendimiento máximo a gasolinas se obtiene a las 15 atm.

En el caso del catalizador de PtSZ (Figura 7.9) se repite aparentemente el mismo efecto de la presión, pues la velocidad de reacción global (proporcional a la conversión) parece tener un orden positivo en hidrógeno. Este efecto es bastante claro en el rango 5-15 atm. A 20 atm ocurre una desaceleración de la conversión y la curva de isómeros de hexadecano alcanza una meseta. Esto ocurre en forma simultánea con la caída en la fracción de keroseno y el aumento de las fracciones de gasolina y gases. Luego desde el punto de vista del craqueo sobre PtSZ la mejor presión de trabajo también está en el rango 15-20 atm.



**Figura 7.9.** Reacción de n-C<sub>16</sub>. Catalizador PtSZ. Influencia de la presión. TOS=180 min. (Δ) i-C<sub>16</sub>; (■) Naftas; (○) Queroseno; (▼) Gases.



En este punto deberíamos repasar más en detalle algunos conceptos discutidos en el Capítulo 2. Para alimentaciones parafínicas, el orden de la reacción reportado para la hidrocraqueo es negativo con respecto al hidrógeno. Esto es válido cuando el sistema reaccionante sigue el mecanismo bifuncional clásico, donde el paso controlante de la velocidad es la isomerización del alcano. En este caso, al aumentar la presión de H<sub>2</sub> el equilibrio es desfavorable para el intermediario olefinico.

En la Figura 2.5 (Capítulo 2) se esquematizaba el mecanismo bifuncional no clásico y se discutían sus diferencias con el bifuncional clásico. A altas temperaturas ocurre el mecanismo clásico, donde la formación de la olefina es factible y la principal función del metal es producir olefinas, las cuales son capaces de reaccionar aún sobre sitios de acidez media. A bajas temperaturas y con catalizadores que posean sitios de acidez fuerte, la formación de olefinas en los sitios metálicos no es posible y por lo tanto el objetivo principal de metal es la disociación del hidrógeno el cual produce el aumento de la acidez del soporte [22].

Iglesia [23] sugiere que para la conversión de n-heptano a 200°C, la isomerización ocurre por reacción directa de los alcanos sobre los sitios ácidos ayudados por la presencia de sitios metálicos. El Pt convierte al hidrógeno molecular en hidrógeno activado que difunde superficialmente sobre el catalizador y que se transfiere al ión carbenio adsorbido sobre el sitio ácido. Esta especie activada tiene un tiempo de residencia corto sobre la superficie del catalizador de PtSZ. Esto explicaría el efecto positivo del hidrógeno. Comelli et al. [24] estudiaron la reacción de n-hexano a 200°C y observaron un efecto positivo del H<sub>2</sub>, el cual fue explicado por el hecho que hidrógeno inhibe la desactivación del catalizador y que existe una acción limitante del hidrógeno sobre el tiempo de vida de los intermediarios de reacción (carbocationes) en la superficie del catalizador. Ducher et al [25,26] trabajaron con n-hexano a 150°C. Ellos observaron un efecto positivo con el aumento de la presión de hidrógeno de 760 a 4000 torr. Suponen que el mecanismo bifuncional es improbable. Sugieren un mecanismo que involucra sitios Lewis. La abstracción de hidruro de las moléculas de n-hexano sobre la superficie del catalizador crea iones carbenios, que se adsorben sobre sitios Lewis (átomos de oxígeno puente). El ion carbenio adsorbido es rápidamente isomerizado y finalmente desorbido como parafina luego de producirse nuevamente la transferencia de hidruro. Estos hidruros son proporcionados por disociación homolítica de la molécula de hidrógeno sobre Pt en átomos de H sin carga. La transferencia electrónica en la superficie de PtSZ genera a su vez especies, (Zr-H<sup>-</sup>) y (O-H<sup>+</sup>). De esta manera, el incremento de la presión de hidrógeno aumenta la concentración de hidruros superficiales, acelerando la desorción del ión carbenio y así la velocidad de reacción global. Esta idea puede ser mejor entendida analizando el esquema de mecanismo no clásico descrito en el apartado 2 (Capítulo 2). Siguiendo la misma idea descrita, Hattori et al. [27-29] sugieren que el hidrógeno molecular es fuente de acidez Brønsted. El hidrógeno molecular es disociado sobre el Pt en átomos de hidrogeno, que

migran por spillover a los sitios SZ donde se convierten en  $H^+$  y  $H^-$ . Según estos autores la contribución del mecanismo bifuncional clásico durante la reacción de parafinas sobre catalizadores de zirconia promovida con oxoaniones sería despreciable.

Un detalle importante en el caso del catalizador PtSZ es la caída de la fracción de isómeros de n-hexadecano al aumentar la presión de 15 a 20 atm. Esta caída se produce aproximadamente en condiciones de isoconversión. El aumento de la presión de hidrógeno beneficia la reacción sólo hasta el valor de 15 atm pero luego la tendencia se desacelera, pues de 15 a 20 atm sólo hay un muy pequeño aumento de la conversión. No es posible realizar una comparación de las velocidades de isomerización a 15 y 20 atm por mera inspección de la figura anterior. Como la secuencia natural en el mecanismo de reacción es la isomerización que precede al craqueo, la mejor aproximación para evaluar la isomerización inicial es la de la suma de los isómeros ramificados de todas las fracciones (naftas, keroseno, gases, hexadecanos), suma que sólo puede realizarse con la composición detallada de la mezcla. Si hacemos este análisis detallado podemos ver que a 15 y 20 atm la suma de los rendimientos a isómeros ramificados de todas las fracciones es aproximadamente, 63%, con una mayor contribución de los isómeros de 6 y 7 átomos de carbono. Luego los resultados pueden interpretarse como que entre 15 y 20 atm la velocidad de isomerización es aproximadamente constante y hay un aumento del craqueo con formación preferencial de gasolinas. Dado que este craqueo ocurre a expensas de la fracción de  $C_{16}$  preferencialmente debe inferirse que el craqueo ocurre en posiciones intermedias de las parafinas largas.

El último efecto a analizar es la desaceleración del efecto de la presión luego de pasadas las 15 atm. Un efecto similar o más drástico ha sido reportado por Busto et al. [30] durante la isomerización de n-hexano. En concordancia con este reporte, se puede suponer que a altas presiones

parciales de hidrógeno ocurre un efecto de quimisorción competitiva del hidrógeno, disminuyendo la concentración relativa de iones carbenio adsorbidos.

Como se desea determinar las condiciones óptimas tanto individuales como conjuntas de estos catalizadores, se busca un balance entre la mayor actividad craqueante de PtSZ mientras mayor sea la actividad isomerizante del PtWZ, analizando esto se observa que la mayor actividad isomerizante para el PtWZ se encuentra a una presión de 20 atm, mientras que para el PtSZ la máxima formación de gasolinas también ocurre a 20 atm. Por lo cual a partir de los resultados se elige 20 atm como presión de trabajo.

### 7.3 Optimización de condiciones de reacción. Reactor *Trickled Bed*.

El reactor de goteo (*trickle-bed*) fueron utilizadas para optimizar las condiciones de reacción que no eran posibles de ser reproducidas en forma equivalente en el reactor *slurry*. Los reactores industriales de hidrocrackeo son generalmente reactores de goteo y su diseño se realiza en función de datos obtenidos en equipos a escala. Con este reactor se optimizaron los valores de relación  $H_2$ /hidrocarburo y tiempo de contacto (WHSV) óptimos. Como hay ciertos aspectos que afectan la performance del catalizador y que dependen de la hidrodinámica del sistema gas-líquido-sólido estas variables debieron ser revisadas y analizadas antes de realizar las experiencias de laboratorio. Algunas de estas cuestiones son:

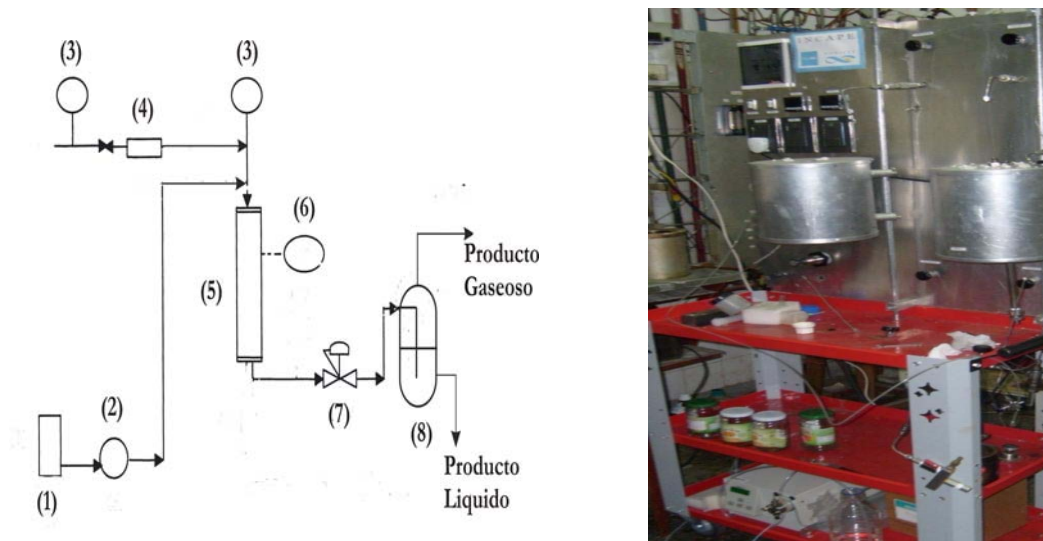
- ❖ Patrón de flujo para un conjunto dado de valores de caudal de gas, líquido, diámetro de reactor y tamaño de partícula.
- ❖ Mojado del catalizador.
- ❖ Hold-up de gas y líquido.

Como el análisis de estos aspectos no es simple, en las páginas siguientes se revisarán conceptos asociados a la reacción en reactores de goteo y se verificará mediante el uso de correlaciones el valor de variables no accesibles

por medición directa. En particular se verificará que los experimentos se lleven a cabo en condiciones de flujo “trickling”, lo cual implica que no existen limitaciones a la transferencia de masa y que ocurre un mojado adecuado del catalizador.

El término Trickle Bed es generalmente usado para describir un reactor en el cual una fase líquida y una fase gaseosa fluyen a través de un lecho fijo de partículas sólidas de catalizador. Estos reactores son ampliamente utilizados en la industria petroquímica. Algunas aplicaciones conocidas son la hidrodeshulfuración de fracciones de petróleo, el hidrotratamiento de destilados medios, etc. En la Figura 7.10 se presenta un esquema del sistema de reacción utilizado.

**Figura 7.10** Esquema Reactor trickle bed



(1) Contenedor Alimentación Liquida; (2) Bomba HPLC; (3) Manómetro; (4) Controlador Flujo de Másico para el Hidrogeno; (5) Reactor y Horno; (6) Controlador e indicador de temperatura; (7) Regulador de contrapresión; (8) Separador Gas-Liquido baja presión.

### 7.3.1 Consideraciones generales

#### 7.3.1.1 Regímenes de Flujo

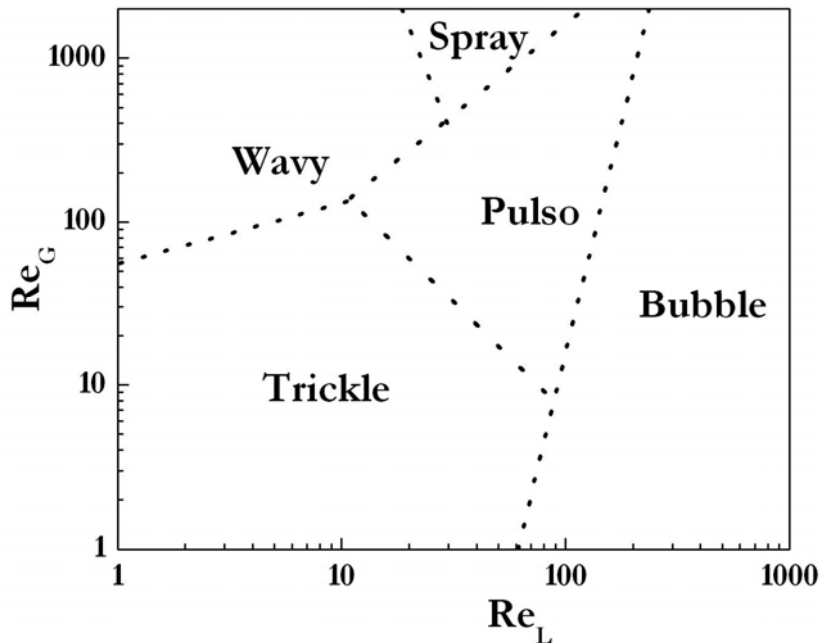
El rango de velocidades de líquido encontradas en un reactor de lecho fijo es de 0.01 a 0.3 cm s<sup>-1</sup> en reactores de planta piloto y de 0.1 a 2 cm s<sup>-1</sup> en reactores comerciales. Similarmente la velocidad superficial del gas basada en la presión de operación puede ser de 2 a 45 cm s<sup>-1</sup> en reactores de planta piloto y de 15 a 300 cm s<sup>-1</sup> en reactores comerciales. Dependiendo de las velocidades de líquido y gas y de las propiedades físicas del líquido, existen varios regímenes en un reactor trifásico de lecho fijo. Sato et al [31] observaron varios regímenes de lechos empacados de flujo co-corriente descendiente:

- ❖ A bajas velocidades de líquido, el patrón de flujo es de goteo, donde el líquido gotea sobre el lecho empacado descendiendo esencialmente en un flujo laminar. Aquí el flujo en una fase no es afectado significativamente por el flujo de la otra fase. En este caso el reactor trabaja una región de baja interacción.
- ❖ A altas velocidades de líquido y gas, se observa un flujo pulsante. En esta región, la interacción entre el gas y el líquido es muy alta y esta forma de oprara se conoce como un régimen de alta interacción.
- ❖ A muy alta velocidades de líquido (mayores a 3 cm s<sup>-1</sup>) y bajas velocidades de gas, el líquido se vuelve una fase continua y el gas se dispersa en forma de burbujas.

Tanto en reactores de laboratorio como comerciales se opera en régimen pulsante o de goteo. En la Figura 7.11 se presenta el mapa de regímenes fluido-dinámico de las ecuaciones propuestas por Fukushima [32]

En esta tesis se trabaja con valores de Re de líquido de 3.9 a 7.7 y valores de Re de gas de 0.4 a 2.1. En las condiciones de trabajo de nuestros experimentos el patrón de flujo es siempre de goteo.

Figura 7.11 Mapa de regímenes fluido-dinámico.



### 7.3.1.2 Eficiencia de Mojado.

Otro parámetro a tener en cuenta en la realización de experimentos es la eficiencia de mojado, que puede definirse como la fracción de la superficie externa de la partícula ooo catalizador que es cubierta por líquido. Cabe mencionar que en la mayoría de los casos la partícula es mojada internamente por efectos capilares, menos en el caso de reacciones altamente exotérmicas, donde el calor de reacción desprendido volatiliza el líquido atrapado en los poros. El mojado incompleto de las partículas de catalizadores en los reactores trickle-bed tiene dos causas [33]. La primera la mala distribución de la fase líquida en los reactores, lo que deja una porción del lecho pobremente irrigada. Este problema puede ser solucionado con un apropiado diseño del distribuidor de líquido. La presencia de distribuidores múltiples de líquido es común en los reactores de hidrotreatmento.

El mojado incompleto esta relacionado con una velocidad de líquido baja, debido a que no hay suficiente líquido para cubrir el catalizador. El mojado puede ser mejorado, no solo incrementando el caudal de líquido, sino

también el flujo de gas o la presión, ya que estos factores incrementan la tensión en la interfase gas-líquido [34]. La segunda causa es el incremento de la temperatura en el reactor por las reacciones que ocurren en el mismo, ya que si son altamente exotérmicas, ocurre una disminución del mojado de catalizador.

El grado de mojado del catalizador tiene un efecto significativo en la conversión alcanzada y puede condicionar la operación del reactor. Si el reactivo limitante está en la fase líquida entonces el mojado completo aumenta la conversión, mientras que si el reactivo limitante está en la fase gas, entonces el mojado incompleto dará mejores conversiones [35]. Para lograr una mejora en la eficiencia de mojado en un reactor trickle-bed existen dos opciones: (i) Operar el reactor con la corriente líquida en forma ascendente y (ii) operar con líquido descendente y diluir el lecho de catalizador con inertes [36]. En el primer caso se garantiza el mojado completo de las partículas sólidas debido a que el reactor se inunda de líquido. Si el reactor opera en el régimen de flujo burbuja el gas fluye dispersándose en forma de pequeñas burbujas. El segundo caso puede no permitir la totalidad del mojado a velocidades de líquido bajas, pero ha sido demostrado que ambas logran conversiones similares [37].

En esta tesis se trabajó con gas y líquido fluyendo en la misma dirección descendente para evitar la inundación del lecho y trabajar siempre en régimen de goteo. Se diluyó el lecho del catalizador con partículas de carburo de silicio con un tamaño de partículas de 20 a 35 mesh, las cuales fueron calcinadas a 500 °C por tres horas y se verificó con un ensayo sin catalizador que el sólido es inerte en las condiciones de reacción. En estas condiciones el mojado debería ser completo.

### 7.3.1.3 *Transferencia de masa.*

Los criterios utilizados para diagnosticar la importancia de la resistencia a la difusión en los poros derivan del criterio de Weisz-Prater para reacciones



irreversibles. El criterio se basa en el cálculo del número adimensional  $\Phi$ .

Definición de propiedades Anexo B.

$$\Phi = \eta \Phi_L^2 = L_C^2 (-r_A)_{\text{obs}} \rho_p / (D_{e,A} C_{A,s}) \quad (7.1)$$

Como puede observarse el módulo de Weisz-Prater es independiente del valor de la constante cinética, y puede estimarse mediante magnitudes observables experimentalmente. Existen dos casos límites: (i) cuando la resistencia en los poros es despreciable y el factor de efectividad es igual a 1 y el modulo de Weisz-Prater toma un valor menor a 1; (ii) cuando la resistencia en los poros controla la velocidad de reacción y el modulo toma un valor  $\gg 1$ .

El otro criterio utilizado para estimar si existe resistencia a la transferencia interna de materia es realizar ensayos con distintos tamaños de partículas. En este caso se calcula una relación de las velocidades observables con distintos tamaños de partículas:

$$\text{Si } r_{m1} / r_{m2} = \eta_1 / \eta_2 \begin{cases} = 1 & \text{NO HAY LIMITACIONES DIFUSIVAS} \\ = \square_2 / \square_1 = L_2 / L_1 & \text{HAY LIMITACIONES DIFUSIVAS} \end{cases}$$

En la Tabla 7.4 se presentan los resultados experimentales para distintos tamaños de partículas. De este modo se puede determinar el tamaño a utilizar para trabajar en régimen cinético.

**Tabla 7.4** Ensayos cinéticos con distintos tamaños de partículas

	<b>1</b>	<b>2</b>		<b>3</b>	
<b>Diámetro partícula</b> <b>[Mesh]</b>	> 2	8-16		35-80	
<b>Velocidad observada</b> <b>[mol h<sup>-1</sup>]</b>	0.00131	0.01589		0.0143	
<b>Diámetro partícula</b> <b>[cm]</b>	1.21	0.238	0.12	0.05	0.0178
<b>Φ</b>	10	4.94	1.2	0.19	0.025

En la Tabla 7.4 se observa que para partículas de tamaños menores a 16 mesh ya no se observan limitaciones difusivas interna, con lo cual tampoco tenemos problemas de difusión externa, ya que las limitaciones al transporte externo no existen a menos que existan limitaciones internas.

#### 7.3.1.4 *Dispersión axial.*

En algunas situaciones, la dispersión axial se vuelve importante en el diseño de reactores de lecho fijo. Busto et al. [36] muestran como influye la dispersión axial en un reactor tubular, allí se detalla como se modifican los niveles de conversión al trabajar en difusión turbulenta.

La dispersión axial está relacionada a la baja velocidad del líquido que hace que la velocidad de convección de reactivos en el líquido compita con la difusión de los mismos. El efecto resultante es el retromezclado que hace que la conversión a la salida del reactor disminuya. Este es un problema grave en procesos que requieren conversión completa.

Para este tipo de reactor, la morfología de los granos debe ser tal que la difusión turbulenta esté limitada lo más posible con una caída de presión aceptable.

Para predecir el coeficiente de dispersión axial se han propuesto distintas correlaciones [37-40].

La correlación utilizada en esta tesis es la de Furzer y Michell [40]:

$$Pe_L = u d_p / D_T = 13 Re_L^{0.4} Ga^{-0.333} \quad (7.2)$$

donde el número de Galileo se define como

$$Ga_L = dp^3 g \rho_L^2 / \mu_L^2 \quad (7.3)$$

Con los valores de caudal de líquido y gas usados en los experimentos de esta tesis el valor del  $Re_L$  es siempre menor a 8. A su vez, con un valor de  $Ga_L = 2438$ , el valor del  $Pe_L$  es de 2.2.

La longitud del reactor necesaria para mantenernos fuera de los límites de difusión turbulenta puede ser determinada utilizando el número adimensional relacionado al número de Bodenstein, el número de Péclet:

$$Pe = u d_p / D_T \quad (7.4)$$

Según lo calculado el  $Pe$  toma un valor de 2 bajo todas las condiciones. Al asociar este valor con el número de Bodenstein necesario para obtener flujo pistón:

$$Bo = u L / D_T \gg 100 \quad (7.5)$$

De estas ecuaciones se puede obtener  $L / d_p \gg 50$ . Esta condición se aplica a todos los reactores. También al trabajar con partículas cuyo diámetro es menor a 5 mm, es fácil tener una longitud de lecho 50 veces mayor.

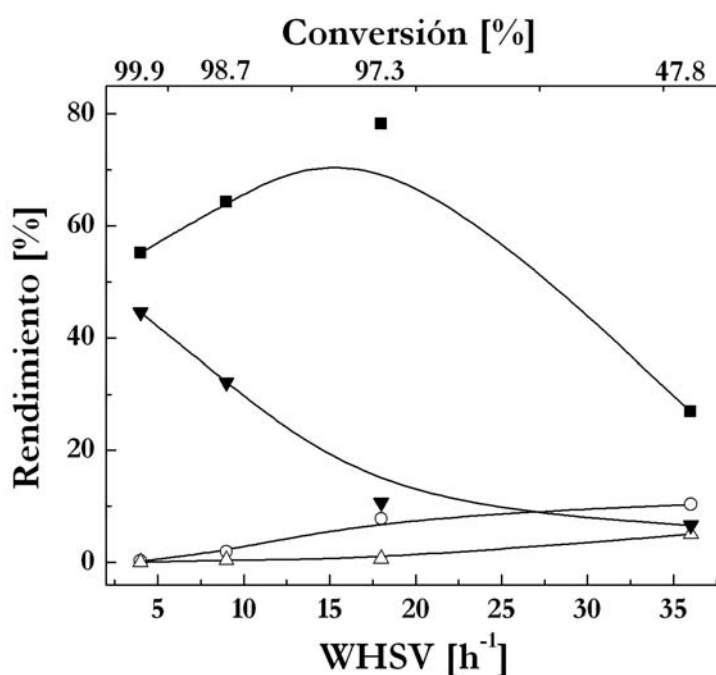
### 7.3.1.5 *Velocidad espacial óptima.*

El efecto de la velocidad espacial sobre el rendimiento del catalizador se muestra en las Figuras 7.12 y 7.13. Se tomaron valores de WHSV entre 4 a 36  $h^{-1}$ . Las condiciones de operación fueron: 225 °C, 20 atm y relación  $H_2/HC=6$ .

La Figura 7.12 muestra el comportamiento del catalizador de tungsteno zirconia. Los valores de conversión se aproximan al 97%, salvo para la velocidad espacial más alta, 36  $h^{-1}$ , para la cual la conversión decae a un valor

de 47.8%. Para bajos valores de velocidad espacial el rendimiento a gases alcanza un valor de 45% y cae luego a mayores valores de la velocidad espacial. Esto concuerda con la idea de que mayores tiempos de residencia favorecen un aumento de la conversión a todos los productos de reacción, pero en particular a los secundarios, como los de craqueo. La fracción de nafta obtenida ( $C_5-C_9$ ) aumenta a mayores valores de WHSV y alcanza un máximo cuando la velocidad espacial toma el valor de  $18.4 \text{ h}^{-1}$ , valor para el cual el rendimiento a gases es mínimo. Tanto el rendimiento a isómeros de hexadecano y a la fracción de queroseno ( $C_{10}-C_{15}$ ) no supera el 5 %.

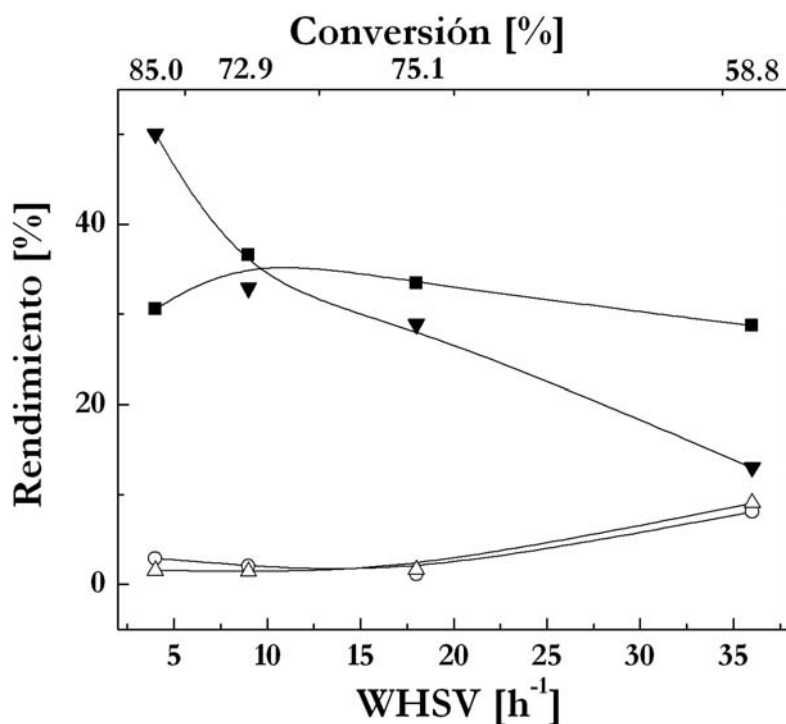
**Figura 7.12** Reactividad del sistema  $n-C_{16}$  - PtWZ en función del WHSV ( $\text{h}^{-1}$ ). TOS=60 min. ( $\Delta$ )  $i-C_{16}$ ; ( $\blacksquare$ ) Naftas; ( $\circ$ ) Queroseno; ( $\blacktriangledown$ ) Gases.



En la Figura 7.13 se muestran los resultados obtenidos con el catalizador de PtSZ. Los rendimientos a keroseno e isómeros de cadena larga siguen siendo bajos y menores al 6%. Para el valor de velocidad espacial de  $4 \text{ h}^{-1}$ , la producción de gases es la más alta, 50% y luego decae, llegando a reducirse hasta un valor del 10% para un WHSV de  $36 \text{ h}^{-1}$ . El rendimiento de la fracción de nafta se encuentra en el rango de 30-40%. El rendimiento más

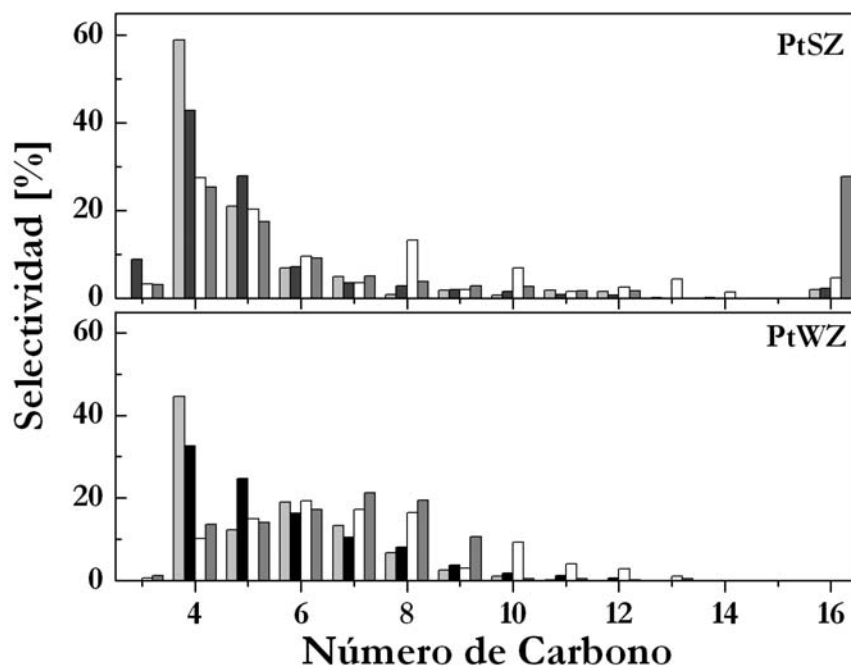
alto se obtuvo para una velocidad espacial de  $9 \text{ h}^{-1}$  a partir de la cual la disminución del rendimiento no es tan importante.

**Figura 7.13** Reactividad del sistema  $n\text{-C}_{16}$  - PtSZ en función del WHSV ( $\text{h}^{-1}$ ). TOS=60 min. ( $\Delta$ )  $i\text{-C}_{16}$ ; ( $\blacksquare$ ) Naftas; ( $\circ$ ) Queroseno; ( $\blacktriangledown$ ) Gases.

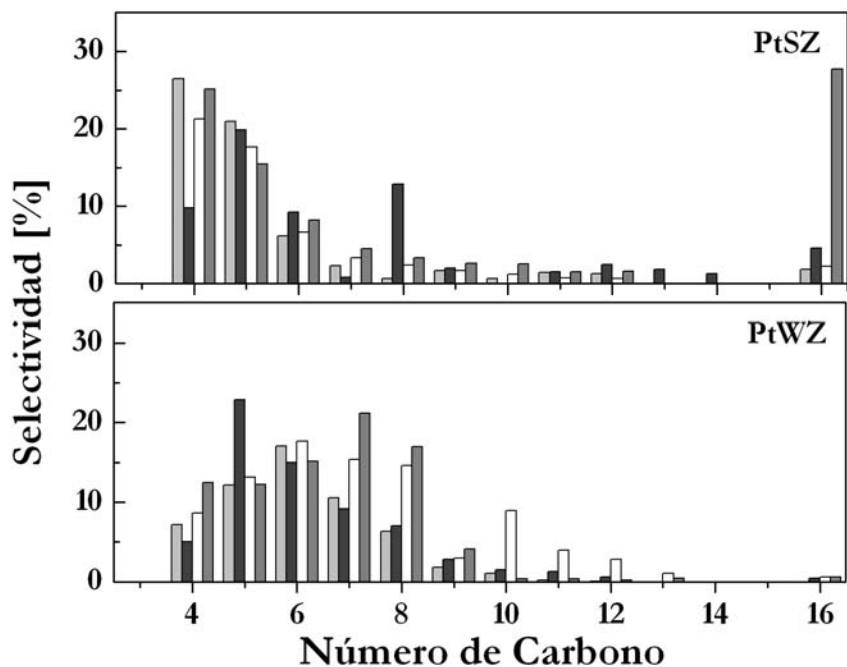


En la Figura 7.14 se detalla la distribución por número de carbono de los productos de reacción. Se observa un comportamiento muy similar para todos los valores de WHSV en el caso del catalizador de PtSZ, en cambio para el catalizador de PtWZ, la curva de distribución se hace más plana y ancha, desplazándose la distribución a mayores valores de número de carbono con el aumento del tiempo de contacto.

**Figura 7.14** Selectividad a productos según número de carbono. TOS=60 min. (■) WHSV: 4 h<sup>-1</sup>; (■) WHSV: 9 h<sup>-1</sup>; (■) WHSV: 18.4 h<sup>-1</sup>; (■) WHSV: 36 h<sup>-1</sup>



**Figura 7.15** Selectividad a productos ramificados según número de carbono. TOS=60 min. (■) WHSV: 4 h<sup>-1</sup>; (■) WHSV: 9 h<sup>-1</sup>; (■) WHSV: 18.4 h<sup>-1</sup>; (■) WHSV: 36 h<sup>-1</sup>.



Con objeto de hacer un análisis más detallado del aporte de cada fracción de número de carbono al RON se grafica en la Figura 7.15 la distribución según número de carbono de los isómeros ramificados de la mezcla líquida

C<sub>5+</sub> de productos. Para el catalizador de PtWZ la distribución posee un máximo en carbono 5 y 7. Para el PtSZ se observa un menor rendimiento a isómeros ramificados y los máximos se centran en carbono 4 y 5. Como se discutió en el capítulo sobre la termodinámica y calidad de las naftas (Capítulo 2), para el mismo grado de ramificación los isómeros de mayor RON son aquellos de 5-6 átomos de carbono. Isómeros de mayor largo de cadena disminuyen la volatilidad relativa y aumenta el contenido calórico. Un valor óptimo sería el de una nafta de isomerizado con números de carbono 5-8. Como se ve comparando las figuras 7.14 y 7.15 cuando la velocidad espacial es la más alta (tiempo de contacto bajo) el isomerizado tiene una concentración excesiva de moléculas de cadena larga y el grado de isomerización a todo número de carbono es muy bajo. Por el contrario cuando el tiempo de contacto es máximo la producción de gases, especialmente isobutano, es máxima. En este caso el bajo rendimiento líquido hace a esta distribución muy poco deseable.

La velocidad de 18.4 h<sup>-1</sup> y el catalizador PtWZ producen la distribución con mayor riqueza de la fracción iso-C<sub>5-8</sub>. Para esta combinación el rendimiento líquido y el RON resultante de la fracción líquida serían máximos. Este valor de WHSV se toma como óptimo de aquí en adelante.

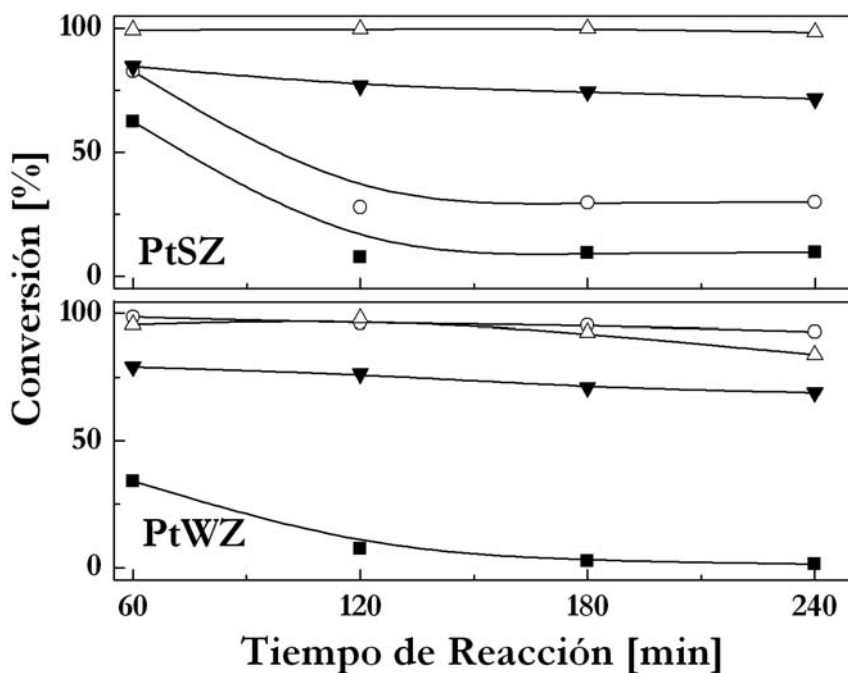
En términos generales PtSZ hace un buen trabajo en reducir el número de carbono total a menos C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> mientras que PtWZ hace un buen trabajo en isomerizar fragmentos de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

### 7.3.1.6 *Relación molar H<sub>2</sub> a nC<sub>16</sub>.*

La razón de variar esta condición de operación radica en ver principalmente la estabilidad del catalizador con el tiempo de reacción. Desde el punto de vista operativo una alta relación H<sub>2</sub>/HC es onerosa pues diluye la mezcla reaccionante y la producción total de isomerizado y principalmente porque obliga al reciclado de grandes cantidades de hidrógeno.

Relaciones molar de 1 o menores, como las utilizadas en el proceso Penex, por ejemplo, permiten una configuración HOT (hydrogen once-through) con grandes economías de costo operativo. En la Figura 7.16 se presentan los datos para distintos valores de la relación molar  $H_2/nC_{16} = 0.5, 6, 10$  y  $15$ . Las condiciones de reacción restantes son  $225\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ atm}$ ,  $WHSV=18.4\text{ h}^{-1}$ .

**Figura 7.16** Conversión versus tiempo de reacción para distintas relaciones molares  $H_2/nC_{16}$ . (■)  $H_2/nC_{16}$ : 0.5; (○)  $H_2/nC_{16}$ : 6; (Δ)  $H_2/nC_{16}$ : 10; (▼)  $H_2/nC_{16}$ : 15.



Para el catalizador de PtWZ con relaciones molares entre 6 y 10 la actividad a 4 horas de reacción se mantiene casi constante, por lo que puede considerarse que  $H_2/HC=6$  es el valor de proceso óptimo para esta variable. Es probable que existan aún valores menores para los cuales el catalizador sigue siendo estable. Para el valor de 0.5, la conversión inicial es menor a las observadas para las otras relaciones y cae hasta valores despreciable, seguramente debido a la formación de depósitos carbonosos. Por otro lado la actividad menor inicial y final se deben seguramente a una menor



concentración de sitios Brønsted generados por spillover de hidrógeno y reducción sobre sitios Lewis.

En el caso del catalizador de PtSZ ocurre una desactivación continua y pronunciada para valores de la relación  $H_2/HC$  menores a 10. El valor óptimo para garantizar una estabilidad completa parece estar entre 10 y 15. Este valor es mayor al reportado para la estabilización completa durante la isomerización de parafinas cortas, que es  $H_2/HC=6$ . La mayor presión parcial relativa de hidrógeno es necesaria debido al mayor peso molecular promedio de la alimentación y su tendencia a formar precursores de coque más pesados.

## 7.4 *Mezclas de Catalizadores de PtWZ y PtSZ.*

### 7.4.1 *Objetivos*

En este apartado se estudiará el comportamiento de mezclas físicas de los catalizadores de tungsteno zirconia promovido con platino (PtWZ) y sulfato zirconia promovido con platino (PtSZ) para la hidroisomerización e hidrocrqueo de n-hexadecano. El objetivo es obtener mayores rendimientos en el rango de productos de interés, es decir en el rango de las naftas. Los catalizadores de PtWZ y PtSZ fueron estudiados en forma individual en la hidroisomerización e hidrocrqueo de hidrocarburos en el inciso anterior. La idea es mejorar los rendimientos estudiando combinaciones posibles de ambos catalizadores que permitan que PtSZ realice las tareas principales de craqueo de cadenas largas y los ajustes a largos menores o iguales a 8 átomos de carbono, mientras que PtWZ realice la tarea isomerización aumentando el ramificado de la cadena parafínica.

Los ensayos se realizaron en el reactor trickle bed a 225°C y 20 atm utilizando un caudal de n-hexadecano de 0.2 ml min<sup>-1</sup>, con una relación molar de  $H_2/nC_{16}$  de 10 y una velocidad espacial de 18.4 h<sup>-1</sup>.

Los componentes de las mezclas fueron calcinadas a distintas temperaturas, WZ a 800°C y SZ a 600°C. Se impregnaron con una solución de

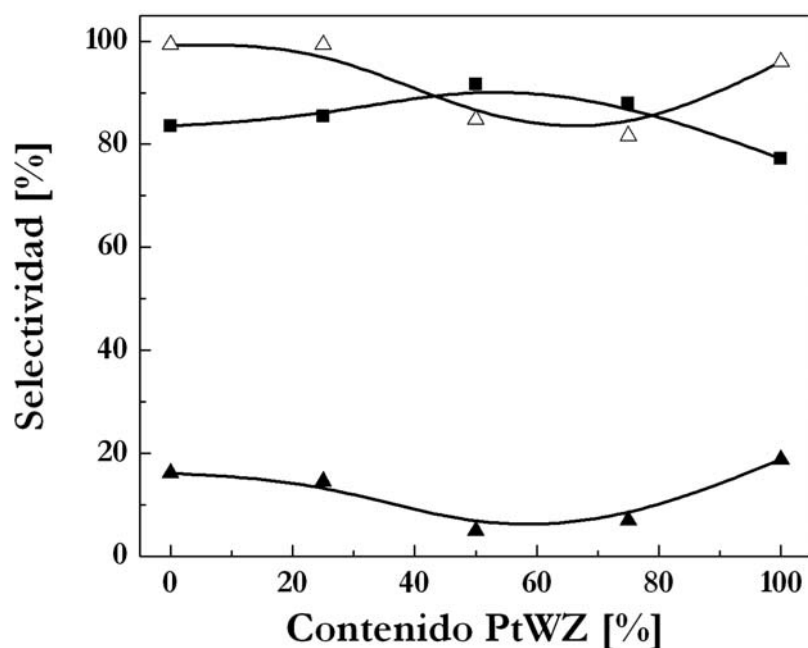
platino para obtener catalizadores con un porcentaje de 0.5% de Pt para cada catalizador. Las mezclas fueron realizadas por adición directa los catalizadores en polvo (50-80 micrones) a un recipiente cerrado y seco, luego de homogeneizar la mezcla sólida agitando el recipiente cerrado durante 10 min el producto fue pastillado a una presión de 8 Tn/cm<sup>2</sup> y luego fue molido y tamizado de modo de obtener un tamaño de partícula de 35-80 mesh.

#### 7.4.2 *Efecto de la composición de la mezcla en los rendimientos*

Se muestra en la Figura 7.17 la conversión y la selectividad a Naftas y Gases en función del porcentaje de PtWZ de la mezcla. El nivel de conversión no posee un comportamiento lineal entre el catalizador de PtWZ y PtSZ, la conversión cae a valores cercanos a 80 % para las mezclas que poseen 75% y 50% de PtWZ. Sí se observa una diferencia en la selectividad a la fracción de Naftas, la cual es mayor alcanzando el 90% para las mezclas que poseen 75% y 50% de PtWZ, lo cual va acompañado con una disminución en la selectividad a Gases, principalmente la producción de isobutano.

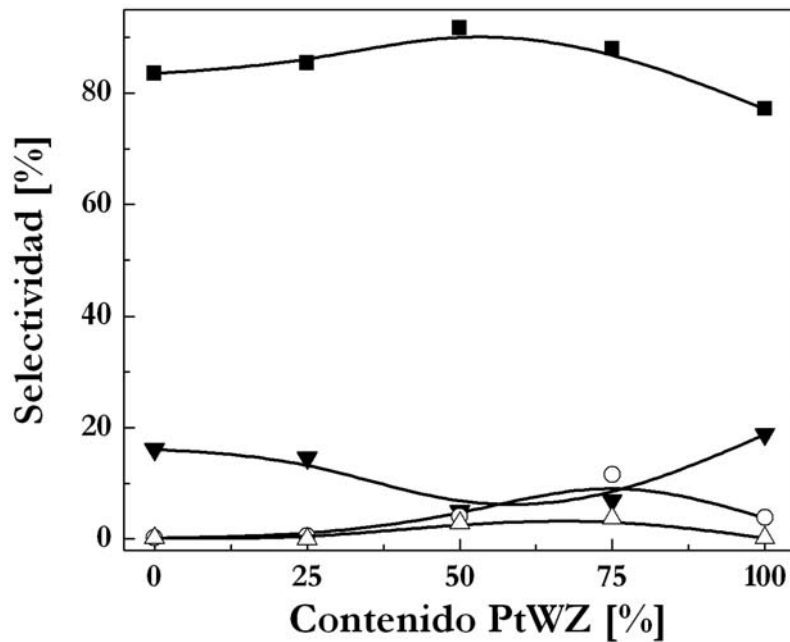
**Figura 7.17** Conversión y selectividad en función del porcentaje de Pt/WZ.

(■) Conversión; (Δ) Selectividad a Gases; (▲) Selectividad a Naftas (C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>).



En la Figura 7.18 se muestra la selectividad de las mezclas a las distintas fracciones de productos. El comportamiento resultante no es la combinación lineal de las contribuciones individuales de PtWZ y PtSZ. Se observa un comportamiento diferente para las muestras con 75 y 50% de PtWZ, donde se obtiene la mínima selectividad a Gases con el mayor rendimiento a Nafta, hecho que es lo buscado ya que quiere obtenerse el mayor rendimiento a Nafta minimizando el contenido de Gases.

**Figura 7.18** Comportamiento catalítico de las mezclas. TOS= 60 min. ( $\Delta$ ) isómeros de hexadecano; ( $\blacksquare$ ) Naftas; ( $\circ$ ) Queroseno; ( $\blacktriangledown$ ) Gases.



En la Figura 7.19 se detalla la distribución de los productos por número de carbono de las distintas mezclas. El catalizador de PtWZ posee un máximo en la distribución en carbono 6, y el PtSZ posee un máximo en 7. En el caso de las mezclas se observa un desplazamiento en el máximo del número de carbono de los productos hacia carbono 7 a medida que aumenta el porcentaje de sulfato zirconia en la mezcla. Esto es coherente con la aproximación al comportamiento de PtSZ puro. La mezcla de 75% de PtWZ tiene una distribución de productos con igual número de carbonos más pareja centrándose principalmente en  $C_{6-7}$  con porcentajes también altos de  $C_5$  y  $C_8$ . Ya a partir de los catalizadores con mayores valores de PtWZ la distribución comienza hacerse rica en carbono 7 como en el caso de PtSZ puro.

Figura 7.19 Distribución de los productos por número de carbono.

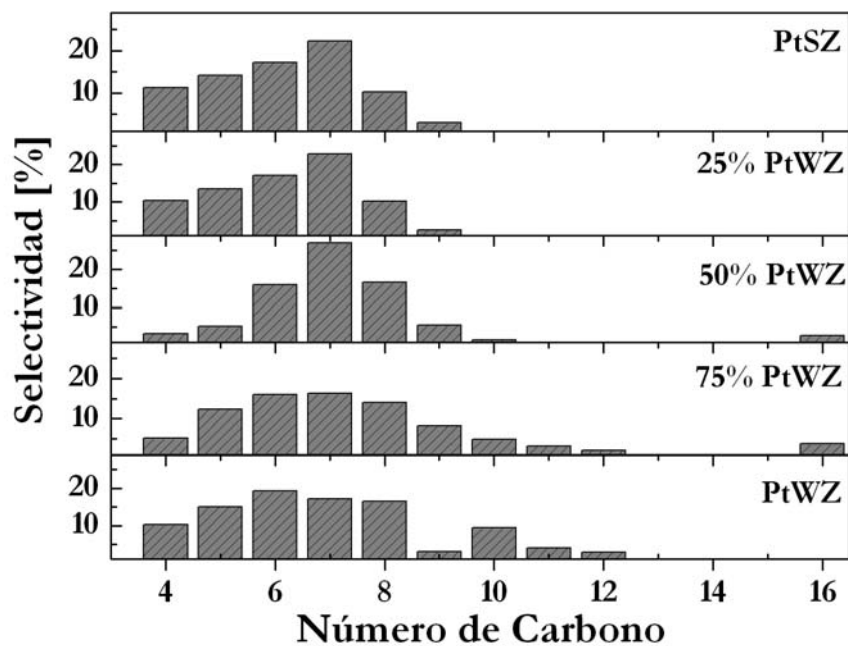
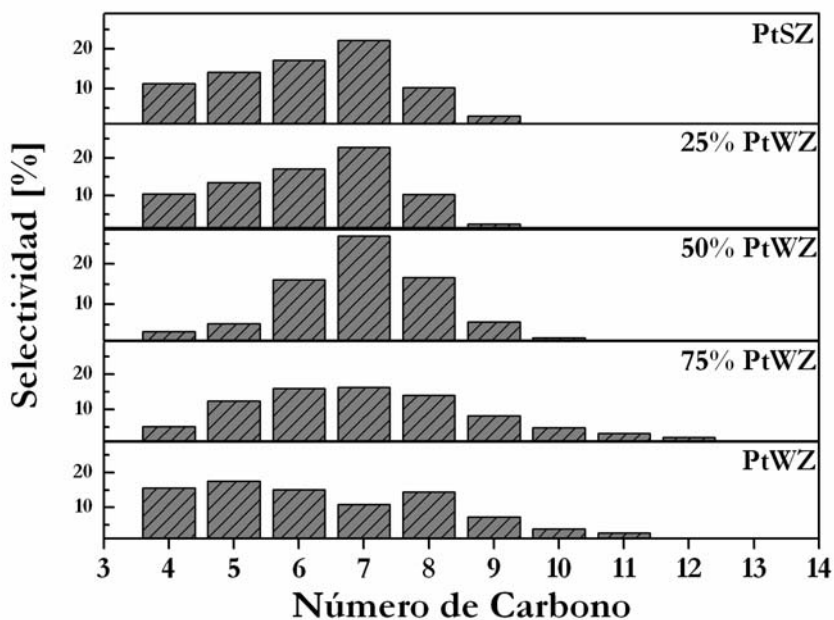


Figura 7.20 Distribución de los productos ramificados por número de carbono.

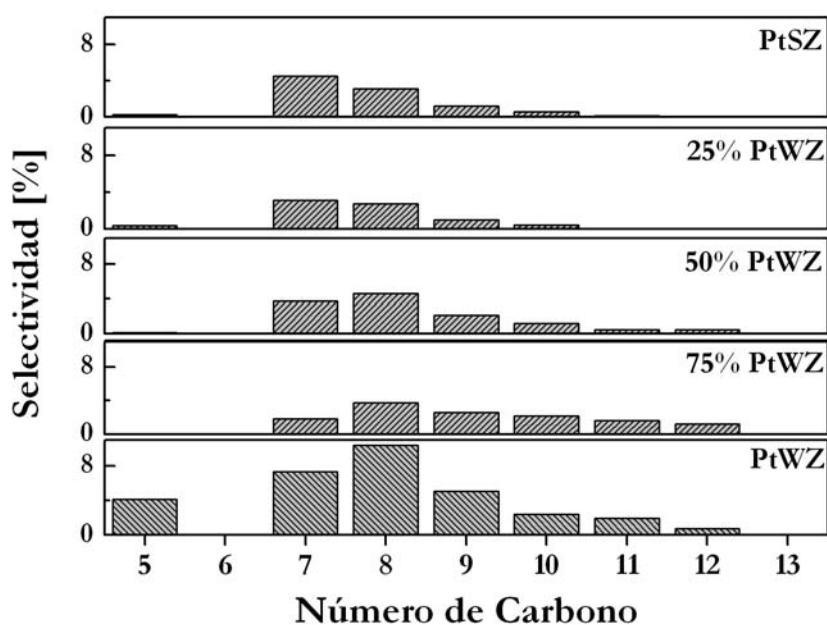


En la Figura 7.20 se muestra la distribución de los productos ramificados por número de carbono para poder analizar el aporte de RON obtenido en cada caso. Se puede ver que estas distribuciones son similares a sus homologas

de la Figura 7.19, indicando que la mayoría de los componentes del producto son isómeros ramificados.

En la Figura 7.21 se muestra la distribución por número de carbono de los isómeros di- y tri- ramificados obtenida con los catalizadores mezcla. La selectividad de estos productos se reduce a la mitad como consecuencia de la gran concentración de isómeros monoramificados en el producto. Previsiblemente PtSZ produce la menor cantidad de isómeros multiramificados. Esto se debe a que las moléculas sobre este catalizador craquean luego de cierto grado de ramificación antes de continuar ramificándose. En el caso del catalizador PtWZ se obtienen isómeros diramificados de carbono 5 y un alto rendimiento a isómeros di- y tri-ramificado de carbono 8. Sobre PtSZ se obtienen como productos principales isómeros di- y tri-ramificados de carbono 7. Las mezclas generan distribuciones muy diferentes y en general estas se asemejan a la distribución de PtWZ.

**Figura 7.21** Rendimiento a isómero multi-ramificados en función del porcentaje de PtWZ.



En la Tabla 7.5 se presentan los valores de  $\Delta$ RON de la fracción líquida de las mezclas y de los catalizadores puros. Se observa que los catalizadores mezcla producen valores de RON menores que los catalizadores puros esto ratifica lo observado en la distribución, ya que los isómeros de mayor número de carbono aportan menores valores de RON.

A pesar de que los catalizadores mezclas de 75% y 50% de PtWZ tienen un  $\Delta$ RON menor son los que presentan menores porcentajes de gases, por lo cual la conveniencia de uno u otro catalizador debe realizarse en atención a estas dos variables. A priori podría decirse que una selectividad a gases mayor al 10% es demasiado onerosa en términos de pérdida de materia prima como para operar en estas condiciones. Esto ya se discutió anteriormente en la introducción al hablar de la desventaja del uso de los catalizadores tradicionales de hidrocraqueo tradicionales al ser utilizados para hidrocraquear alimentaciones pesadas mayoritariamente parafínicas. En este sentido, pareciera que la opción más conveniente la constituye el catalizador mezcla con 75% de PtWZ ya que produce solo un tercio de la pérdida de hidrocarburo por formación de gases que produce el catalizador PtWZ puro (alto rendimiento líquido) y produce una ganancia de RON mayor.

**Tabla 7.5** Valores de  $\Delta$ RON y selectividades a gases de las mezclas.

<b>Catalizador</b>	<b>X [%]</b>	<b>S<sub>C1-C4</sub> [%]</b>	<b><math>\Delta</math>RON</b>
<b>PtWZ</b>	95.8	18.8	117.2
<b>75% PtWZ</b>	81.6	6.9	100.1
<b>50% PtWZ</b>	84.7	4.9	88.6
<b>25% PtWZ</b>	99.4	14.5	109.2
<b>PtSZ</b>	99.3	16.1	111.2

Como se observa en la Tabla 7.5 en las condiciones elegidas los catalizadores que producen mayor ganancia de RON son a su vez los que mayor cantidad de gases generan. La proporcionalidad inversa entre estas dos

magnitudes ya ha sido discutida en el caso de los catalizadores de sulfato zirconia promovidos con Ni y Pt [41]. En cualquier caso, considerando que para PtWZ, PtSZ y y mezcla con 25%PtWZ la conversión es cuasi-completa, el mejor catalizador de este conjunto es la mezcla, ya que produce el mayor rendimiento líquido. En el caso de las otras dos mezclas, un mayor RON podría obtener trabajando a menor WHSV o reciclando las parafinas lineales no reaccionadas hasta su conversión completa. En este sentido los resultados obtenidos para una operación sin reciclo y en las condiciones halladas en estas experiencias, el catalizador mezcla con 25%PtWZ es el más conveniente para una operación de alto RON sin reciclo mientras que el catalizador mezcla con 75%PtWZ es el más conveniente para máximo rendimiento líquido con RON moderado o para una operación con reciclo.

Las pequeñas ventajas obtenidas al mezclar catalizadores puros resultan evidentes si la comparación se hace particularmente con el catalizador PtWZ. Como se observó en la Figura 7.21, los productos de craqueo para el catalizador de PtWZ se encuentran altamente ramificados, siendo el producto principal los isómeros de carbono 8. Como al aumentar la ramificación de una molécula esta puede craquearse mas fácilmente esta puede craquearse se obtienen fracciones de isobutano similares a las obtenidas sobre PtSZ, que resultan inconvenientemente altas. Ahora al agregarle una pequeña cantidad de PtSZ a PtWZ la isomerización de los productos de craqueo cae a la mitad asemejando su comportamiento al del catalizador PtSZ. Una molécula para craquearse con más facilidad a bajas temperaturas requiere de sitios de acidez fuerte si posee baja ramificación o sitios de menor acidez si esta altamente ramificada. Esto ocurre porque al aumentar el número de carbonos terciarios de la molécula la escisión beta crece independientemente de la fuerza del sitio. Al agregar PtSZ a PtWZ la producción de isobutano cae casi a la mitad igual que los productos de craqueo di y tri-ramificados. Este, evidentemente es un resultado más conveniente para nuestro objetivo.



En las mezclas parte de las moléculas de hexadecano pueden encontrar un sitio ácido de fuerza media sobre WZ y seguir isomerizándose o un sitio ácido fuerte sobre SZ y craquearse, si continua isomerizándose los productos de craqueo se encontraran altamente ramificados lo cual permitirá un craqueo secundario en sitios de baja y media acidez o craquearse dando productos de baja ramificación por lo cual solo sobre un sitio de acidez fuerte ocurrirá un craqueo secundario. En el Capitulo 4 se observo que el catalizador de PtSZ posee un 5% de sitios Brönsted fuerte mientras que PtWZ sólo 1.9%. Luego resulta evidente que la combinación de ambos catalizadores permite modular la distribución de fuerza ácida para ajustar la distribución de productos.

Los últimos aspectos por analizar son la volatilidad y contenido calórico de los cortes de gasolina de isomerizado producidos. Los catalizadores de PtSZ, PtWZ y mezclas físicas con 25%PtWZ producen isomerizados de elevada volatilidad dada la elevada contribución de la fracción de pentanos (ver Figura 7.20). La mezcla de 50% PtWZ posee la menor volatilidad dada la escasa producción de pentanos sobre este catalizador. En el caso de 75% PtWZ la volatilidad es baja debido a la combinación de producción de pentanos moderada y la relativa mayor abundancia de moléculas de C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>. Esta mezcla también produce el corte de gasolina de isomerizado con mayor contenido calórico debido al mayor peso molecular promedio de la mezcla. Esto es en parte debido a que este catalizador produce la menor conversión de la serie.

## 7.5 Conclusiones

El objetivo del capitulo fue encontrar las condiciones de acondicionamiento de catalizador y condiciones de operación óptimas para obtener un ajuste del tamaño molecular de la mezcla de productos en el rango de naftas, mientras que también se maximiza la el grado de ramificación de los productos. En el screening de temperatura y presión de reacción se obtuvo un

alto rendimiento a isómeros de hexadecano a bajas temperaturas y a presiones altas (15-20 atm) para ambos catalizadores.

Respecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores se buscó maximizar el nivel de conversión de los mismos ya que en las condiciones de medición la selectividad total a líquidos era lo suficientemente alta. En caso del catalizador de PtWZ el catalizador es más activo cuando se lo calcina a 800°C. Esta temperatura coincide con la formación de cristales de  $\text{WO}_3$  que se supone son centros de creación de centros Brönsted en presencia de hidrógeno. En el caso del catalizador PtSZ la mayor actividad se consigue al calcinar el catalizador a 600°C. A temperaturas mayores se pierden especies sulfato y sitios activos del catalizador.

Respecto a las condiciones de operación en el reactor de goteo, la velocidad espacial y la dilución en hidrógeno de la mezcla reaccionante se analizaron desde el punto de vista del rendimiento líquido  $\text{C}_{5+}$ , la producción de isómeros multiramificados y la estabilidad del catalizador. El mejor rendimiento a productos del rango de la nafta de alta ramificación se consigue sobre PtWZ y con un WHSV de  $18 \text{ h}^{-1}$ . En el caso del PtSZ la selectividad a nafta es máxima para una velocidad espacial de  $36 \text{ h}^{-1}$  pero para este tiempo de residencia la conversión es baja y un isomerizado de alto RON solo puede lograrse por separación y reciclo de las parafinas no ramificadas hasta completar su conversión. Cuando se analiza en detalle el número de carbonos se observa que el catalizador de PtSZ posee una mayor selectividad a los compuestos de carbono 5 y 6, principales componentes de la nafta, pero produce grandes cantidades de isobutano.

Otro punto analizado fue la estabilidad del catalizador en función de la relación molar de  $\text{H}_2$  a hidrocarburos. El PtSZ requiere de relaciones mayores que el catalizador de PtWZ. Este es un resultado esperado dada la mayor capacidad craqueante de PtSZ y por ende mayor actividad para generar olefinas que son precursores de coque. PtWZ es estable a una relación molar

de 6. PtSZ se estabilizan también en esta condición pero pierde más de la mitad de su actividad inicial y solo retiene su capacidad original a relaciones de 10 o superiores.

El uso de mezclas mecánicas buscó por último combinar las mejores cualidades de cada componente de la mezcla. PtSZ debiera regular el tamaño molecular del isomerizado en el rango  $C_5$ - $C_8$  de la nafta preferentemente y PtWZ debería ramificar los fragmentos. Las mezclas físicas presentaron un comportamiento de la distribución de productos ramificados similar al PtWZ. Se observó que las mezclas que contienen 75% y 50% PtWZ tienen una reducción de isobutano y una distribución de productos desplazada hacia número de carbono mayores.

## REFERENCIAS

- [1] V. M. Benitez, J. C. Yori, J. M. Grau, C. L. Pieck, C. R. Vera; *Energy & Fuels* 20(2) (2006) 422-426.
- [2] C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera; *Appl. Catal. A*: 167 (1998) 75-84.
- [3] X. Song, A. Safari; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38(3) (1996) 329.
- [4] M. Hino, K. Arata, *Catal. Lett.* 30 (1995) 25.
- [5] H. Deldari; *Appl. Catal. A: General* 293 (2005) 1-10
- [6] G. Wang, Q. Liu, W. Su, X. Li, Z. Jiang, X. Fang, C. Han, C. Li; *Appl. Catal. A: General* 335 (2008) 20-27.
- [7] A. Martínez, G. Prieto, M. A. Arribas, P. Concepción; *Appl. Catal. A: General* 309 (2006) 224-236.
- [8] J. Walendziewski, B. Pniak, B. Malinowska; *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 113–121.
- [9] S. Nagata; “Mixing principles and applications” Kodansha Ltd, Tokio, Wiley, New York (1975).
- [10] T. N. Zwietering; *Chem. Eng. Sci.* 8 (1958) 244.
- [11] F. Babou, G. Coudurier, J.C. Vedrine, *J. Catal.* 152 (1995) 341.
- [12] T. Lopez, J. Navarrete, R. Gomez, O. Novaro, F. Figueras, H. Armendariz, *Appl. Catal. A* 125 (1995) 217.
- [13] G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191.
- [14] J. R. Regabulto, T. H. Fleish, E. E. Wolf; *J. Catal.* 107 (1987) 114.
- [15] J. L. Contreras, G. A. Fuentes; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 1195.
- [16] B. Sen, M. A. Vannice; *J. Catal.* 113 (1988) 52.
- [17] C. Hoang-Van, O. Zegaoui ; *Appl. Catal. A* 130 (1995) 89.
- [18] K. Shimizu, T. N. Venkatraman, W. Song; *Appl. Catal. A* 225 (2002) 33–41.
- [19] C. D. Baertsch, K. T. Komala, Y. H. Chua, E. Iglesia; *J. Catal* 205 (2002) 44.

- [20] D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, E. Iglesia; *J. Catal.* 181 (1999) 57–72.
- [21] M. Busto, J.M. Grau, S. Canavese, C.R. Vera; *Energy & Fuels* 23 (2009) 599.
- [22] J. C. Parera; *Catalytic Naphtha Reforming*, Marcel Dekker, 2nd Ed., p. 100.
- [23] E. Iglesia, S.L. Soled, G.M. Kramer; *J. Catal.* 144 (1993) 238.
- [24] R. A. Comelli, Z. R. Finelli, S. R. Vaudagna, N. S. Fígoli; *Catal. Lett.* 45 (1997) 227.
- [25] J.-C. Duchet, D. Guillaume, A. Monnier, J. van Gestel, G. Szabo, P. Nascimento, S. Decaer; *Chem. Commun.* (1999) 1819.
- [26] J. C. Duchet, D. Guillaume, A. Monnier, C. Dujardin, J.P. Gilson, J. van Gestel, G. Szabo, P. Nascimento; *J. Catal.* 198 (2001) 328.
- [27] K. Ebitani, J. Konishi, H. Hattori; *J. Catal.* 130 (1991) 257.
- [28] K. Ebitani, J. Tsuji, H. Hattori, H. Kita; *J. Catal.* 135 (1992) 609.
- [29] T. Shishido, H. Hattori; *Appl. Catal. A* 146 (1996) 157.
- [30] M. Busto, J.M. Grau, S. Canavese, C.R. Vera, *Energy & Fuels* 23 (2009) 599.
- [31] Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda; Performance fixed bed catalytic reactor with cocurrent gas-liquid flow. 1<sup>st</sup> Pacific Chem. Eng. Congress (1972) 187.
- [32] S. Fukushima, K. Kusaka; *J. Chem. Eng. Japan* 10 (1977) 468.
- [33] M. Dudukovic; F. Larachi, P. Mills; *Catal. Reviews* 44 (2002) 123.
- [34] M. Al-Dahhan, M. Dudukovic; *Chem. Eng. Sci* 50 (1995) 2377.
- [35] Y. Wu, M. Khadilkar, M. Al-Dahhan, M. Dudukovic, A. Laurent; *Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3292.
- [36] M. Busto, S.A. d’Ippolito, J.C. Yori, M.E. Iturria, C.L. Pieck, J.M. Grau, C.R. Vera, *Energy & Fuels* 20 (2006) 2642.
- [37] V. E. Sater, O. Levenspiel; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 86.

- [38] J. M Hochman, E. Effron; *Ind. Eng. Cem. Fundam.* 8 (1969) 63.
- [39] I. A. Furzer, R. W. Micell; *AIChE J.* 16 (1970) 380.
- [40] R. W. Michell, I. A. Furzer; *Chem. Eng. J.* 4 (1972) 53.
- [41] V. M. Benitez, J. C. Yori, J. M. Grau, C. L. Pieck, C. R. Vera, *Energy & Fuels* 20 (2006) 422.

# *Capítulo 8*

*Hidroisomerización  
simultánea de parafinas largas  
y aromáticos sobre Pt/WO<sub>3</sub>-  
ZrO<sub>2</sub>*

## 8.1 *Introducción*

Existen dos aspectos ligeramente distintos desde el punto de vista del proceso de refinación, pero que tienen una gran similitud desde el punto de vista químico y catalítico. Este es el caso de la hidroisomerización de parafinas largas y cortas en presencia de compuestos aromáticos. Los compuestos aromáticos pueden removerse de las alimentaciones del isomerizador de nafta pero pueden estar siempre en cantidades apreciables en la alimentación del hidrocraqueador si este es operado con cortes que incluyan cortes pesados reciclados de la misma refinación. Un estudio de la influencia de la presencia de aromáticos resulta necesario y pueden anticiparse algunos efectos sobre reacciones y catalizadores:

(i) Benceno, tolueno, etilbenceno, naftaleno, etc., son compuestos ricos en electrones pi deslocalizados y actúan como compuestos electrofílicos o bases de Lewis. Esto hace que sean adsorbidos fuertemente sobre sitios ácidos y disminuyan la actividad del catalizador en las reacciones catalizadas por ácido, como la isomerización y el craqueo.

(ii) Los compuestos aromáticos son muy estables y su transformación en naftenos está limitada cinéticamente. El dearomatizado es una de las operaciones más demandantes de la refinación y se necesitan catalizadores con una función metálica muy fuerte para lograrlo. Los catalizadores típicos de hidrogenación de aromáticos pesados son los catalizadores de Ni-Mo soportados, que son operados en condiciones de alta severidad (50 atm). El dearomatizado profundo se logra en condiciones un poco más suaves utilizando catalizadores más activos, como PtPd/ASA. Tal como ha sido demostrado en los laboratorios industriales y científicos el dearomatizado ocurre en el orden: triaromáticos -> diaromáticos -> monoaromáticos.

(iii) Los compuestos aromáticos son convertidos en naftenos en condiciones aparentemente similares desde el punto de vista



termodinámico pero que en la práctica resultan antagónicas con las de isomerización. Tanto la isomerización a compuestos ramificados como la hidrogenación a naftenos son favorecidas por las bajas temperaturas, pero las temperaturas mínimas necesarias para realizar la isomerización con rendimiento adecuado pueden resultar muy altas para realizar la conversión de los aromáticos.

El punto (i) será estudiado en este capítulo desde un punto de vista constructivo y se analizará en que medida la adsorción controlada de aromáticos puede utilizarse para disminuir el craqueo no conveniente a gases livianos. Temperatura y presión de trabajo deberán variarse para encontrar rangos de trabajo que permitan solucionar los problemas (ii) y (iii).

El benceno es un compuesto nocivo para el medio ambiente y la salud humana, cancerígeno y de baja biodegradabilidad, que debe ser eliminado de las gasolinas [1,2]. La eliminación del benceno o aromáticos de la gasolina deja a esta última sin uno de los principales compuestos contribuyentes al RON [3] de la mezcla. La hidroisomerización simultánea de benceno durante la reacción de parafinas cortas ha sido estudiada en nuestro grupo anteriormente utilizando catalizadores PtSZ [4] y PtWZ [5].

La eliminación del benceno y aromáticos llevan a las refinerías a reemplazarlos por otros compuestos que contribuyan al RON. La isomerización de MTBE fue una de las primeras opciones pero el uso del MTBE ha sido últimamente abandonado debido a preocupaciones medioambientales respecto a pérdidas en los tanques de almacenamiento que llevan a la contaminación de las napas de agua [6]. Las parafinas ramificadas para las gasolinas son principalmente producidas en las unidades de isomerización que convierten cortes de nafta virgen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. El proceso con mayor capacidad instalada es el Penex (UOP) que utiliza un catalizador de alta acidez Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl y opera a bajas temperaturas [7]. Otros catalizadores que también se utilizan son las zeolitas ácidas, como H-mordenita. Estos

catalizadores requieren de altas temperaturas de operación y producen una ganancia neta de RON menor pero tienen estabilidad térmica mejorada y son menos sensibles al envenenamiento. El menor RON por paso puede ser compensado con un adecuado esquema de reciclo de parafinas no ramificadas. La última generación de catalizadores de isomerización son los compuestos de zirconia modificada con oxoaniones,  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  (SZ) y  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  (WZ). Estos catalizadores son más activos a bajas temperaturas que los catalizadores zeolíticos y poseen una mayor selectividad a isoparafinas ramificadas. El PtSZ es utilizado por el proceso Par-Isom de UOP [8]. Su principal desventaja es su permanente desactivación por pérdida de azufre a la temperatura de reacción, especialmente en atmósfera reductora. El catalizador PtWZ posee una mejor selectividad a isoparafinas como se observó en capítulos anteriores de esta tesis. Es robusto térmicamente y no se descompone [9].

A pesar de ser un producto indeseable en las gasolinas, el benceno es un producto de gran valor usado en la industria petroquímica. Se produce principalmente en el reformado catalítico por dehidrociclización de n-hexano o por dealquilación de tolueno y otros alquilbencenos, en el reformado y en otras operaciones de refinería.

Pequeños porcentajes de benceno están presentes en el destilado de nafta virgen y de las naftas provenientes del coqueador, FCC y de las unidades de hidrocrqueo [10]. Algunos esquemas de refinación modernos hacen posible que cantidades significativas de benceno se encuentren en las corrientes de isomerización. Por ejemplo para reducir el benceno en las naftas de reformado, la fracción de n-hexano puede ser derivada de la alimentación del reformador a la alimentación de la unidad de isomerización [11]. Esto reduce el benceno evitando su producción en las unidades de reformado. Los compuestos eliminados además del n-hexano son ciclohexano (CH), metilciclopentano (MCP) y benceno. Otro esquema encontrado es el de las unidades de recuperación de octano aguas abajo de unidades de HDS de

naftas de pirólisis y FCC [12]. Si se utilizan las unidades convencionales para eliminar compuestos que contengan azufre la pérdida de octano producido por la hidrogenación de olefinas debe ser recuperada por la isomerización de los productos hidrotratados después que el azufre fue eliminado.

Como se ve, en las refinerías modernas existen alimentaciones poco comunes para las unidades de isomerización y no es inusual que contengan altos contenidos de benceno y aromáticos. La remoción y/o transformación del benceno en las alimentaciones de las unidades de isomerización ha sido estudiado en la industria [13,14] y en reportes científicos. Arribas et al. [15] estudiaron la conversión simultánea de n-heptano y benceno con catalizadores de PtWZ mientras que Shimidzu et al. [16] hicieron lo mismo para el catalizador de PtSZ. Mas recientemente Benitez et al. [4] estudiaron catalizadores de zirconia promovida con oxoaniones para la hidroisomerización de n-hexano y benceno y reportaron que a bajas presiones se encuentra limitado termodinámicamente.

El caso de la presencia de alquilaromáticos en reactores de hidrocrackeo de parafinas pesadas es el menos estudiado. En el reactor de hidrocrackeo es natural que la alimentación contenga grandes cantidades de aromáticos pues la alimentación usual son gasóleos mono y poliaromáticos. El hidrocrackeo de parafinas pesadas es un caso particular y ha sido estudiado con alimentaciones modelo, alimentaciones de crudos sintéticos de F-T y cortes de poliolefinas. La influencia de la presencia de aromáticos no ha sido considerada. Tal estudio se llevará a cabo a continuación utilizando benceno puro como modelo de compuesto aromático.

El objetivo es estudiar principalmente el control de la reactividad del catalizador y el procesamiento del aromático (benceno) presente en segundo lugar. Por ello el estudio se centrará en la influencia de pequeñas cantidades de aromáticos presentes en alimentaciones predominantemente parafínicas. A pesar de este aspecto se buscará la conversión completa del benceno, en vista

de la necesidad de limitar la cantidad de benceno presente en los cortes de gasolina resultantes.

## 8.2 *Experimental*

Se utilizó un catalizador comercial suministrado por MEL Chemicals. El catalizador de PtWZ utilizado fue calcinado a 800 °C y luego impregnado con una solución de ácido cloroplatinico, como se detalla en el capítulo 3. El porcentaje de Pt fue del 0.5%. Se utilizó un tamaño de partícula de 35-80 mesh.

Los experimentos realizados se llevaron a cabo en las siguientes condiciones:

- ❖ Temperatura: 225 °C.
- ❖ Presión de H<sub>2</sub>: 5-25 atm.
- ❖ Masa de catalizador: 500 mg.
- ❖ Caudal de la alimentación: 0.2 ml min<sup>-1</sup>
- ❖ Porcentaje de Benceno en alimentación: 5% vol/vol.

## 8.3 *Discusión de Resultados*

Antes de presentar y discutir los resultados experimentales conviene analizar la influencia de la temperatura de reacción sobre la hidrogenación de benceno y la contracción del anillo del ciclohexano, las dos reacciones más probables. En la Tabla 8.1 se presenta los valores termodinámicos de la constante de equilibrio y la energía libre en función de la temperatura de reacción a presión atmosférica. Puede verse que el sistema de reacción esta limitado termodinámicamente pues al aumentar la temperatura de 200 a 400 °C la constante de equilibrio disminuye dos órdenes de magnitud. Tanto la hidrogenación del benceno como la isomerización a metilciclopentano se encuentran favorecidas termodinámicamente a temperaturas bajas (vease también a este respecto el Capítulo 2, y la sección sobre dearomatizado). Un

aumento de la presión de hidrógeno también favorece a la hidrogenación del benceno. Como se analizó en capítulos anteriores, la isomerización de n-hexadecano se ve favorecida a bajas temperaturas y a presiones medias para el catalizador de PtWZ. Es por ello, que se optó por trabajar a una temperatura relativamente baja, 225 °C, temperatura a la cual el rendimiento a isoparafinas ramificadas es alto y el rendimiento a gases livianos es bajo.

**Tabla 8.1** Valores del  $\Delta G_r$  y  $K_{eq}$  para las reacciones involucradas del benceno.

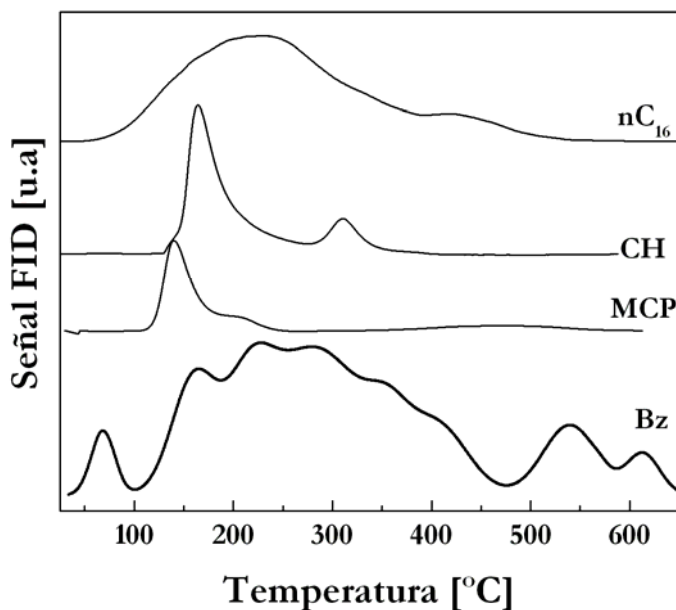
Reacción	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$K_{eq}$		
	200	300	400	200	300	400
<b>Temperatura (°C)</b> <b>Hidrogenación de Benceno</b> <b>Bz + H<sub>2</sub> ↔ CH</b>	-40.56	-12.16	16.37	2.69E+06	1.38E+04	3.31E+02
<b>Contracción de Anillo</b> <b>CH ↔ MCP</b>	15.33	21.58	27.83	2,02E-02	1.08E-02	6.90E-03

Para entender los resultados se desarrolla un modelo simple basado en la teoría del ión carbenio y el mecanismo bifuncional de isomerización de parafinas. El mecanismo implica la formación de las olefinas la cual se genera sobre el sitio metálico. Luego migra al sitio ácido donde es ramificado. Luego es hidrogenado sobre el sitio metálico para formar la isoparafinas. Este mecanismo involucra una baja energía de activación más que la isomerización directa de la normal parafina sobre el sitio ácido. El ión carbenio puede ser isomerizado por cambio de metilo o por formación de un intermediario ciclopropano. Por escisión  $\beta$  se obtienen productos de craqueo y las olefinas resultantes permanecen adsorbidas. Estas se polimerizan con otras olefinas de mayor tamaño y eventualmente se depositan como coque. La adsorción y

desorción de olefinas sobre sitios metálicos es una reacción de equilibrio y no posee limitaciones cinéticas.

En la Figura 8.1 se observan los resultados del experimento de desorción a temperatura programada de las moléculas que intervienen en la red de reacciones. El tamaño y la posición de los picos reflejan la naturaleza del adsorbato y su interacción con la superficie del catalizador. Cualitativamente puede explicarse como una interacción ácido-base común modulada por el impedimento estérico. Puede verse que las trazas de TPD con áreas mayores son también aquellas que poseen picos a altas temperaturas.

**Figura 8.1** Desorción a Temperatura Programada de moléculas intervinientes en la reacción. CH=ciclohexano, MCP=metilciclopentano, Bz=benceno.



De acuerdo a la temperatura de desorción del último pico en las trazas el orden de afinidad por la superficie del catalizador es: MCP < CH < n-C<sub>16</sub> < benceno. Los únicos adsorbatos retenidos sobre la superficie a la temperatura de reacción (225°C) son el ciclohexano, el n-hexadecano y el benceno. A este último se lo conoce como un adsorbente fuerte y es un veneno de los sitios ácidos de los catalizadores promovidos por oxoaniones [17]. Las

cicloparafinas son también adsorbidas como carbocación en catalizadores de hidroisomerización y compiten por los sitios de adsorción en las reacciones catalizadas por ácido, aunque constituyen un veneno más débil. A pesar de actuar temporariamente como veneno, el benceno puede ser hidrogenado sobre la superficie del catalizador y luego desorberse como ciclohexano o ser transformado a MCP y luego desorberse.

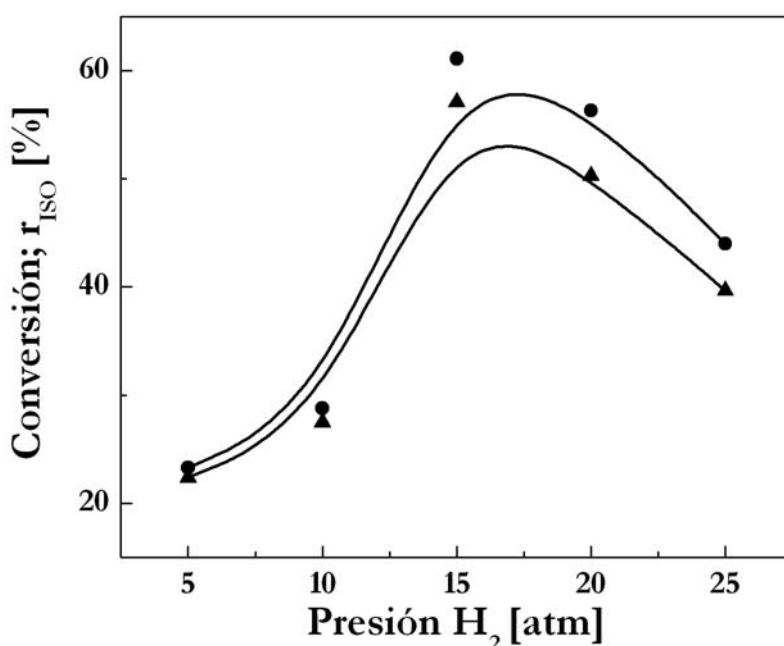
El benceno debe ser eliminado porque tiene efectos nocivos para la salud y el medioambiente. Sin embargo desde el punto de vista de la calidad de los productos debería ser convertido en otros hidrocarburos que posean altos valores de RON. Los valores de RON del benceno, ciclohexano y metilciclopentano del RON son 120, 84 y 96 respectivamente. También el benceno y el ciclohexano deberían ser convertidos rápidamente en metilciclopentano debido al envenenamiento que estos ocasionan en sólidos ácidos. Por lo tanto desde el punto de vista de la calidad y de la operación del reactor, el producto deseado es el metilciclopentano. La apertura del anillo y la isomerización también son productos deseados pero como se dijo antes no es posible por la inhibición de la hidrogenólisis de metálica de los catalizadores de zirconia promovido por oxoaniones (inhibición de la hidrogenólisis metálica).

En la Figura 8.2 se graficó la velocidad de isomerización y de craqueo y la conversión total de n-hexadecano variando la presión total en condiciones de relación  $H_2/nC_{16}$  constante. La velocidad de isomerización fue calculada considerando los isómeros de  $C_4$  a  $C_{16}$ , esto se toma como una aproximación de la velocidad inicial de isomerización de  $nC_{16}$  antes del craqueo. Se observa que la isomerización no es constante. La isomerización aumenta a 60% al aumentar la presión, independientemente de que la razón  $H_2/nC_{16}$  es constante.

La isomerización y el craqueo de parafinas sobre catalizadores metal/ácido se explican comúnmente por un mecanismo bifuncional y

muchos trabajos han reportado un orden (-1) para la dependencia con la presión parcial de  $H_2$  [18,19]. Este orden corresponde a la velocidad global de craqueo del ión carbenio sobre sitios ácidos. Una ecuación similar para el craqueo ácido monomolecular de hidrocarburo adsorbido prevee una velocidad constante para una relación de  $H_2/nC_{16}$  constante.

**Figura 8.2** Conversión de  $nC_{16}$  (X) y Velocidad de isomerización ( $r_{iso}$ ) vs Presión  $H_2$ . (▲) Velocidad de isomerización (u.a); (●) Conversión n-hexadecano.



El evidente orden positivo con respecto a la presión a una relación de  $H_2/nC_{16}$  constante como se observa en la Figura 8.2 tiene dos explicaciones: (i) el paso elemental limitante no corresponde al de un mecanismo bimolecular o monomolecular clásicos sino que depende de la presión parcial de hidrógeno como es el caso de generación de iones hidruro necesarios para la transferencia a iones carbenio adsorbidos; (ii) la concentración de sitios ácidos responsables del craqueo no es constante pero aumenta con el aumento de la presión. Ambos puntos llevan a la existencia de un mecanismo bifuncional no clásico cuando la reacción es catalizada por PtWZ, como señalan Parera y Figoli [20] y Hattori et al. [21]. En este mecanismo el



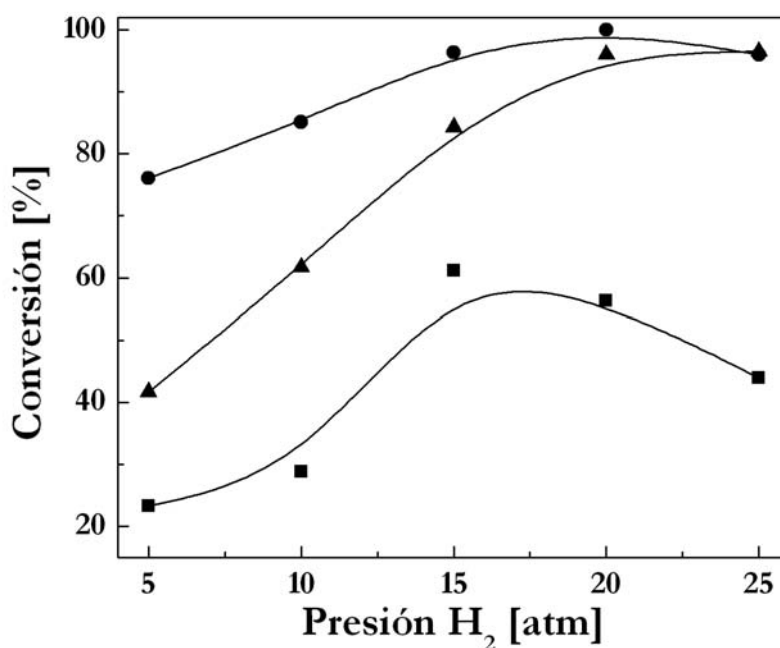
hidrógeno es primero disociado sobre la superficie del catalizador. Y luego se transforma en un protón ácido por medio de la extracción de un electrón sobre cationes superficiales. La formación dinámica de sitios ácidos Brønsted adicionales explicarían el rol de hidrógeno en la mejora de la actividad catalítica. La formación y transferencia de hidruro explicaría el rol positivo de la presión de hidrógeno. La razón estructural de la existencia de tal comportamiento del PtWZ ha sido estudiada por Baertsch et al [22]. El politungstato que prevalece en la superficie de WZ es tanto accesible como parcialmente reducible y permite estabilizar los sitios de acidez Brønsted vía un mecanismo redox. La densidad de estos sitios formados a partir del H<sub>2</sub> es pequeña (0.02 H/W) y su formación está aparentemente ligada a la disociación sobre la ZrO<sub>2</sub>. A pesar de su pequeño número estos sitios son más activos que los sitios Brønsted normales. Los politungstos fácilmente reducibles no forman sólo sitios de acidez Brønsted sino que también facilitan la transferencia de carga desde especies neutras para formar iones carbenio adsorbidos. La carga positiva del ión carbenio se estabiliza gracias a la deslocalización de la carga negativa sobre las especies tungstato circundantes.

La curva de conversión posee un máximo a 15 atm, a presiones mayores la conversión comienza a disminuir. Respecto a la disminución de la conversión a valores de presión mayores no podemos atribuirlo al coqueado del catalizador, ya que en el capítulo anterior se analizaron las condiciones de trabajo óptimas y se observa que a una o varias horas de reacción, el catalizador de PtWZ no se desactiva. La disminución de la conversión debe entonces estar relacionada con una reducción de la velocidad de isomerización. Una explicación posible de esta reducción puede ser la adsorción competitiva de hidrógeno. Garin et al. [23] encontraron una curva de actividad con forma de campana similar en su estudio de isomerización de n-butano sobre PtSZ en función de la presión parcial de hidrógeno.

Vu et al. [24] han explicado el efecto inhibitor de la presión parcial de hidrógeno en catalizadores PtWZ en base a un mecanismo bifuncional clásico (El desarrollo y la expresión de velocidad de reacción del mecanismo clásico se desarrolla en el Anexo C). Ellos argumentan que a altas presiones hay una alteración en el equilibrio (reacción 1, Anexo C) de formación de las olefinas, desplazándose hacia la izquierda y disminuyendo la concentración de la especie adsorbida. Esto no puede aplicarse a nuestro caso ya que estamos trabajando con una relación molar de  $H_2/n-C_{16}$  constante y por ende la ecuación 12 (Anexo C) no sigue el patrón de la curva de conversión.

Hasta aquí las consideraciones mecanísticas. Revisaremos ahora el efecto del benceno. La Figura 8.3 contiene datos de la conversión de n-hexadecano con dos alimentaciones diferentes, pura y contaminada con benceno.

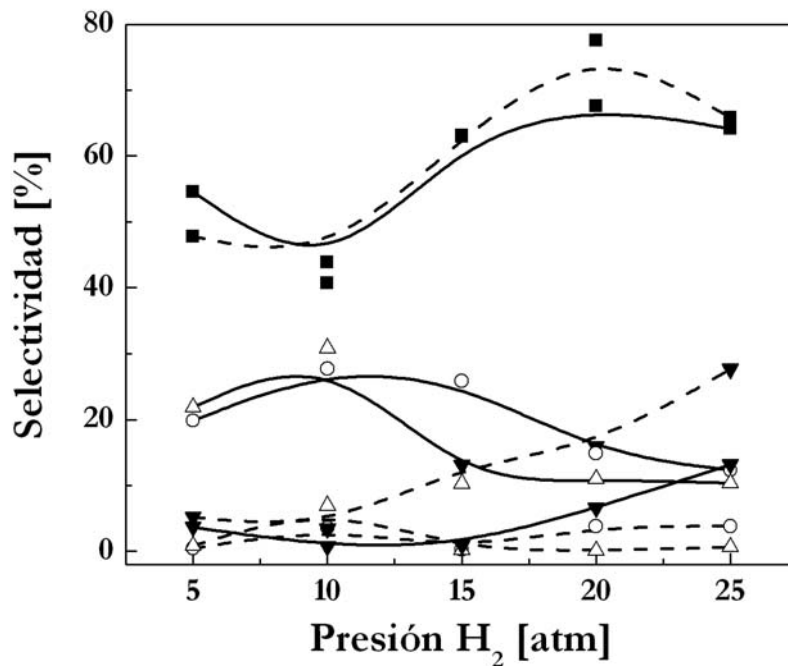
**Figura 8.3** Conversión de n-C<sub>16</sub> y benceno sobre PtWZ como función de la presión del sistema. Influencia de la presencia de benceno en la alimentación. Conversión: (■) n-C<sub>16</sub>, alimentación dopada con benceno; (●) Benceno; (▲) nC<sub>16</sub> con alimentación libre de benceno.



En el caso de la alimentación con benceno puede verse que la adición de aromáticos resulta perjudicial para la conversión de hexadecano. Con hexadecano puro en la alimentación la conversión aumenta de 40 a 100% con el aumento de la presión, en cambio si la alimentación posee un porcentaje pequeño de benceno la curva presenta un comportamiento distinto, aumenta la conversión hasta una presión de 15 atm y luego disminuye. Esto sucede acompañado de un aumento de la conversión de benceno, la cual es cuasicompleta y permanece constante a presiones mayores de 15 atm.

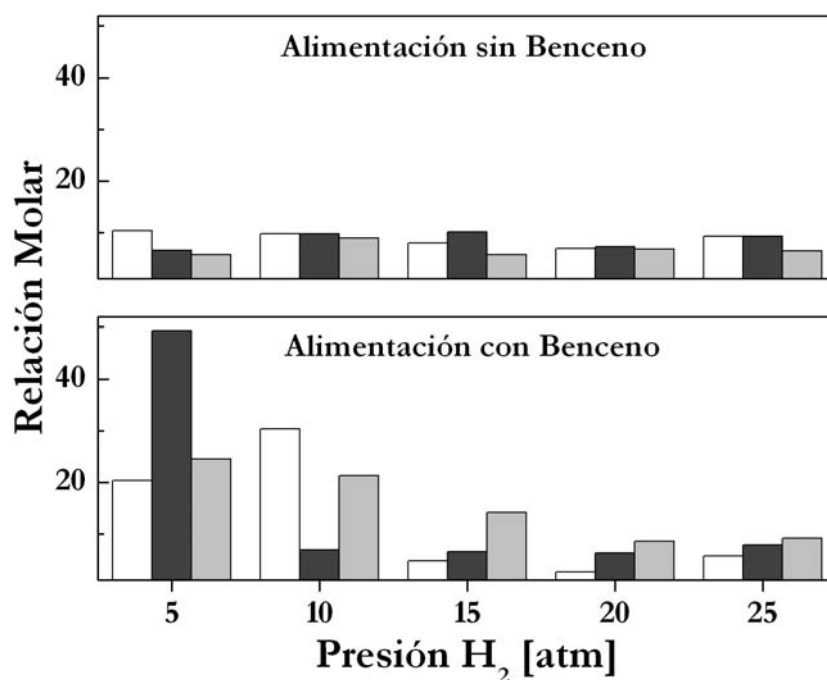
En la Figura 8.4 se muestra la selectividad a las distintas fracciones de producto para distintas presiones. En la gráfica se muestra en forma comparativa la selectividad de los productos cuando la alimentación posee o no benceno. Se observa que la fracción más importante es la de naftas para todas las presiones. Resulta importante que la selectividad a gases disminuye a menos de la mitad debido al efecto del benceno.

**Figura 8.4** Selectividad a productos con benceno en la alimentación. Catalizador PtWZ. (■) Nafta; (○) Queroseno; (Δ) Isómeros nC<sub>16</sub>; (▼) Gases. Línea punteada: alimentación sin benceno; Línea entera: alimentación con benceno



A presiones mayores a 15 atm el benceno se convierte casi por completo y para todo el rango de presiones el metilciclopentano es casi el único producto.

**Figura 8.5** Selectividad a productos con benceno en la alimentación. Catalizador PtWZ.  
 ( ) Relación Molar iC5/nC5; (■) Relación Molar iC6/nC6; (■) Relación Molar isómeros  
 totales/normales totales.



Además del efecto beneficioso de tener benceno en la alimentación por el hecho que la selectividad a gases se ve reducida considerablemente, otro factor a tener en cuenta es el aumento en la ramificación de los productos en particular de las especies que contribuyen más a la fracción de naftas, como el pentano y hexano. En la Figura 8.5 se observan las relaciones de isómeros ramificados a normales y la relación de isómeros ramificados totales a isómeros normales totales. Se observa claramente que el benceno modifica la selectividad del catalizador, aumentando la selectividad a isómeros ramificados. Esto sucede a presiones menores a 15 atm, para presiones mayores la tendencia se revierte. Para todo el rango de presiones la relación molar de isómeros totales a normales totales es mayor para la corriente de

alimentación que posee benceno. Esto, tal cual se discutió en el Capítulo 7, puede deberse a un aumento de la vida media en el estado adsorbido. Al no producirse el craqueo prematuro del isómero ramificado este puede seguir ramificándose en el estado adsorbido antes de desorberse como producto.

**Tabla 8.2** Valores de  $\Delta$ RON y selectividades a gases a diferentes presiones de hidrógeno.

Catalizador PtWZ.

Presión H <sub>2</sub> [atm]	5		10		15				25	
	Sin Bz	Con Bz	Sin Bz	Con Bz	Sin Bz	Con Bz	Sin Bz	Con Bz	Sin Bz	Con Bz
$\Delta$ RON	69.9	92.6	75.4	84.7	102	93	117	102	114	102
Gases [%]	5.2	3.7	3.4	0.2	13.1	0.5	15.9	3.7	27.7	5.8
Conversión [%]	41.7	23.3	61.7	28.8	84.3	61.1	96	56.3	96.5	43.9

Para todo el rango de presiones de trabajo si la alimentación posee benceno la conversión disminuye y la ganancia de RON (Tabla 8.2) del producto líquido aumenta por encima de los 90 puntos. La presencia de benceno disminuye grandemente la producción de gases, la cual casi nula a presiones de 10 y 15 atm para conversiones menores del 70%. El altísimo rendimiento líquido sugiere que en presencia de aromáticos el modo de operación de los reactores de isocraqueo debería realizarse a menor WHSV o con un reciclo de las parafinas no reaccionadas hasta su extinción, de modo de obtener una corriente de productos de alto RON. En este modo de operación para un RON de producto equivalente la producción de gases debería ser menor aún que la de PtWZ sin presencia de aromáticos.

Respecto a la volatilidad a bajas presiones se obtiene un alto rendimiento a la fracción de pentano (Figura 8.5), la cual disminuye a presiones mayores a 10 atm. Para el todo el rango de presiones, la presencia de benceno produce un producto isocraqueado con mayor contenido calórico, ya que la fracción de queroseno es mayor que para la alimentación sin benceno.

#### 8.4 Conclusiones

La presencia de hidrocarburos aromáticos en la carga de parafinas ramificadas alimentada a reactores cargados con catalizadores PtWZ, inhibe grandemente las reacciones de craqueo, a la vez que casi no afecta las reacciones de isomerización. El efecto neto es el de reducir drásticamente la producción de gases, aumentar la relación iso/normal de los productos y disminuir la conversión en la reacción global.

El benceno presente en la alimentación de parafinas pesadas alimentadas al reactor se convierte selectivamente en metilciclopentano y su conversión es completa a presiones mayores a 15 atm. En el rango de temperatura y presión elegidos esta conversión no está limitada ni termodinámica ni cinéticamente.

La transformación del benceno en metilciclopentano es altamente beneficiosa dado el alto número de octano del metilciclopentano y su comparativamente bajo impacto ambiental.

El efecto beneficioso del benceno podría estar relacionado a la existencia de dos tipos diferentes de sitios ácidos. De acuerdo a lo discutido en el Capítulo 4 los sitios de acidez Brønsted media son responsables de la isomerización y los de acidez Brønsted fuerte de las reacciones de craqueo. El cambio del patrón de selectividad del sistema reaccionante nos sugiere que el benceno se adsorbería selectivamente sobre los sitios ácidos fuertes, sin afectar sustancialmente la actividad de los sitios de acidez media responsable de la isomerización esquelética.

## *REFERENCIAS*

- [1] C. T. Chang, B.Y. Chen; *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 1262.
- [2] E. S. Johnson, S. Langard, Y. S. Lin ; *Total Env.* 374 (2007) 183.
- [3] R. Meusinger, R. Moros; *Fuel* 80 (2001) 613.
- [4] V. M. Benitez, J. M. Grau, J. C. Yori, C. L. Pieck, C. R. Vera; *Energy & Fuels* 20 (2006) 1791.
- [5] M. Busto, J.M. Grau, S. Canavese, C.R. Vera; *Energy & Fuels* 23 (2009) 599.
- [6] M. J. Moran, J. S. Zogorski, P. J. Squillace; *Ground Water* 43 (2005) 615.
- [7] K. Tanabe, W.F. Holderich; *Appl. Catal. A* 181 (1999) 399.
- [8] G. C. Anderson, R. R. Rosin, M. A. Stine, M. J. Hunter; *Proceedings of the NPRA Annual Meeting* (2004) Washington, DC, Paper AM-04-46.
- [9] M. Busto, K. Shimizu, C. R. Vera, J. M. Grau, C. L. Pieck, M. A. D'Amato, M. T. Causa, M. Tovar; *Appl. Catal. A* 348 (2008) 173.
- [10] K. Rock, A. Judzis, M. Almering; *Proceedings of the NPRA Annual Meeting* (2008) San Diego, CA, Paper AM-08-14.
- [11] J. C. Gentry, F. M. Lee, *Proceedings of the NPRA Annual Meeting* (2000) San Antonio, TX, Paper AM-00-35.
- [12] G. K. Chitnis, M. J. Dabkowski, M. Sherif, J. A. Richter, I. Al-Kuwari, T. L. Hilbert, N. Al-Kuwari; *Proceedings of the NPRA Annual Meeting* (2003) San Antonio, TX, Paper AM-03-125.
- [13] P.G. Blommel, C. D. Gosling, S. A. Wilcher; *US Patent* 5,962,755 (1999).
- [14] C.D. Low, V. A. Gembicki, C. Hills, R. S. Haizmann, R. Meadow; *US Patent* 5,003,118 (1991).
- [15] M. A. Arribas, F. Marquez, A. Martinez; *J. Catal.* 190 (2000) 309.
- [16] K. Shimizu, T. Sunagawa, C. R. Vera, K. Ukegawa; *Appl. Catal. A* 206 (2001) 79.
- [17] C.R. Vera, C.L. Pieck, K. Shimizu, J.C. Yori, J.M. Parera, *Appl. Catal. A* 232 (2002) 169.

- [18] M. Roussel, S. Norsica, J. L. Lemberon, M. Guinet, T. Cseri, E. Benazzi; Appl. Catal. A 279 (2005) 53.
- [19] V. Calemma, S. Peratello, C. Perego; Appl. Catal. A 190 (2000) 207.
- [20] J. M. Parera, N. S. Figoli; in “Catalytic naphtha reforming”, Ed. By G.J. Antos and A.M. Aitani, 2nd Edition, Marcel Dekker, 2004.
- [21] K. Ebitani, J. Konishi, H. Hattori; J. Catal. 130 (1991) 257.
- [22] C. D. Baertsch, S. L Soled, E. Iglesia; J. Phys. Chem. B 105 (2001) 1320.
- [23] T. N Vu, J. van Gestel, J. P. Gilson, C. Collet, J. P. Dath, J. C. Duchet ; J. Catal. 231 (2005) 468.
- [24] F. Garin, D. Andriamasinoro, A. Abdulsamad, J. Sommer; J. Catal. 131 (1991) 199.



# *Capítulo 9*

*Discusión y Conclusiones  
Finales*

❖ Se ensayaron catalizadores PtSZ y PtWZ másicos comerciales y preparados en laboratorio en reacciones de isomerización y craqueo de parafinas. La mejor performance en términos de actividad y selectividad fue en general la lograda con los catalizadores másicos comerciales. Las variaciones en condiciones de preparación (precipitación e impregnación) no mejoran apreciablemente las propiedades de las muestras comerciales. Al adoptar estos catalizadores comerciales, las únicas variables de acondicionamiento para su uso posterior son la temperatura de calcinación y el tipo y contenido de metal. De estas variables la más relevante es la temperatura de calcinación pues determina la fuerza y concentración de los sitios responsables de isomerización y craqueo. La temperatura óptima de calcinación es de 800 °C y 600 °C para PtWZ y PtSZ respectivamente.

❖ Se ensayó el tratamiento hidrotérmico de geles de zirconia como manera de mejorar su textura. El madurado hidrotérmico mejora en forma significativa la mesoporosidad y superficie específica de los catalizadores WZ y SZ. De hecho los valores de superficie específica encontrados son los más altos de los reportados en literatura. El tratamiento estabiliza la estructura tetragonal asociada a la actividad catalítica. Sin embargo este tratamiento hidrotérmico produce una eliminación de los defectos superficiales asociados a los sitios más activos en isomerización. Como consecuencia los catalizadores resultantes son menos activos y menos selectivos.

❖ Se ensayó también la replicación de la fase activa de WZ sobre soportes de textura mejorada. La deposición de zirconia sobre sílica de poro ancho mejora la mesoporosidad y la superficie específica disponible. Esto permite obtener bajo ciertas condiciones de preparación, catalizadores de mayor actividad por unidad de masa de fase activa. La distribución de acidez de los catalizadores soportados es mas adecuada a

las necesidades de isomerización con una menor concentración relativa de sitios de acidez fuerte asociados al craqueo. Los mejores catalizadores son los que poseen un cubrimiento cercano al de monocapa (1-1.5). Los catalizadores soportados muestran un importante incremento en la estabilidad del catalizador lo cual puede deberse a una deposición parcial del metal sobre la superficie de la sílica. La ausencia de la interacción metal soporte aumenta la actividad metálica, necesaria para la hidrogenación de precursores de coque. En general a pesar de las mejoras encontradas, la dilución volumétrica producida por el agregado de sílica en la formulación provee catalizadores con menor actividad específica por unidad de volumen.

❖ El estudio de las condiciones de reacción de isomerización-craqueo de parafinas largas se realizó utilizando n-hexadecano como molécula modelo. En particular se encontró que existe un óptimo en la presión parcial de hidrógeno. Valores bajos disminuyen la estabilidad y la concentración de ácidos Brønsted del catalizador mientras que valores muy altos incrementan el hidrocraqueo y disminuyen el rendimiento líquido de la operación. Un valor intermedio adecuado es 15-20 atm de presión total. Respecto de la temperatura, temperaturas muy bajas no permiten realizar la isomerización o el craqueo con suficiente rendimiento debido a la energía de activación de estas reacciones sobre sitio ácido. Temperaturas excesivas producen alto nivel de gases livianos y bajo rendimiento líquido. La temperatura óptima es 225 °C. Respecto del tiempo de residencia se observa un patrón similar a otros catalizadores ácidos y existe un compromiso entre conversión y rendimiento líquido. Por último relaciones  $H_2/HC$  superiores a 6 son necesarias para evitar la desactivación de SZ.

❖ La experiencia ganada con el sistema sugirió el uso de catalizadores compuestos (PtSZ+PtWZ) para aprovechar sinérgicamente las

características particulares de cada componente. El uso de catalizadores compuesto permite mejoras del rendimiento líquido y un cambio en la distribución de productos por número de carbono. El centro de la distribución se desplaza a números de carbonos mayores, con una disminución del rendimiento a gases livianos. El RON del producto es menor pero el mayor rendimiento líquido sugiere en este caso la operación con reciclo para alcanzar valores de RON elevados.

❖ La influencia de la presencia de compuestos aromáticos en la alimentación de reactores de isomerización-craqueo de parafinas largas fue estudiada usando n-hexadecano y benceno como moléculas modelo. El agregado de benceno en la alimentación en pequeñas cantidades reduce las reacciones de craqueo, aumentando la selectividad a isómeros, reduciendo el nivel de gases de los productos, y mejorando la relación de isoparafinas a parafinas normales. El benceno se transforma totalmente en metilciclopentano en las condiciones ensayadas. Este efecto beneficioso de la adición de benceno a la carga podría estar relacionado a la adsorción preferencial del mismo sobre sitios de acidez fuerte responsables de craqueo. La adsorción selectiva de benceno disminuye la conversión pero aumenta la selectividad del catalizador.

*ANEXO*

## ANEXO A

Tabla 7.1. Reproducibilidad de Experimentos. **Catalizador:** 1% Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

**Condiciones de Reacción:** T<sub>R</sub> : 200 °C; t<sub>R</sub> : 1 h; P<sub>R</sub> : 10 atm; m<sub>cat</sub> : 0,5 gr; m<sub>nC16</sub> : 20 gr.

EXPERIMENTO	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
<b>DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS (% MOLES)</b>						
metano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
etano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
propano	0,02	0,01	0,08	0,01	0,00	0,00
isobutano	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01
butano	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
isopentano	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
pentano	0,00	0,04	0,04	0,02	0,00	0,00
isohexano	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
hexano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isoheptano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
heptano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isooctano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
octano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isononano	0,05	0,02	0,08	0,05	0,04	0,03
nonano	0,04	0,05	0,02	0,04	0,02	0,03
isodecano	0,15	0,61	0,43	0,32	0,15	0,13
decano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isoundecano	0,17	0,67	0,65	0,38	0,17	0,14
undecano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isododecano	0,32	0,37	0,26	0,21	0,23	0,21
dodecano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isotridecano	0,29	0,24	1,35	0,17	0,00	0,00
tridecano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isotetradecano	0,08	0,05	0,08	0,14	0,05	0,09

<b>tetradecano</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>isopentadecano</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>pentadecano</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>isohexadecano</b>	36,12	38,38	39,74	34,98	31,94	37,29
<b>hexadecano</b>	62,70	59,50	57,22	63,64	67,34	62,03
<b>PARÁMETROS DE REACCIÓN</b>						
<b>Y C5-C9</b>	0,11	0,12	0,16	0,12	0,08	0,08
<b>Y C10-C15</b>	1,01	1,94	2,77	1,23	0,61	0,58
<b>Y isoC16</b>	36,12	38,38	39,74	34,98	31,94	37,29
<b>Y gases</b>	0,06	0,06	0,11	0,04	0,03	0,03
<b>X</b>	37,30	40,50	42,78	36,36	32,66	37,97

Y : rendimiento (moles %).

X : conversión (moles %).

La variación de la mayoría de los parámetros es de aproximadamente 10% alrededor del valor promedio.

## ANEXO B

$N_m$  : velocidad mínima de agitación para la suspensión de partículas,  $s^{-1}$ .

$d_p$  : diametro de particulas, cm.

$\mu_L$  : viscosidad de liquido,  $gr\ cm^{-1}\ s^{-1}$

$\rho_L$  : densidad de liquido,  $gr\ cm^{-3}$

w : masa catalizador en 100 gr liquido, gr

$d_T$  : diámetro interno reactor, cm

$\rho_p$  : densidad de partícula catalizador,  $gr\ cm^{-3}$

g = gravedad  $cm\ s^{-2}$

$\Phi$  = Modulo de Weisz Prater

$\eta$  = factor de efectividad

$\Phi_L$  = Modulo de Thiele.

L = longitud característica (cm).

$r_{Aobs}$  = velocidad de reacción observada ( $mol\ cm^{-3}\ s^{-1}$ )

$D_{e,A}$  = difusividad efectiva de la fase continua ( $cm^2\ s^{-1}$ ).

$C_{A,s}$  = concentración de la fase continua de reactivo ( $mol\ cm^{-3}\ s^{-1}$ )



## ANEXO C

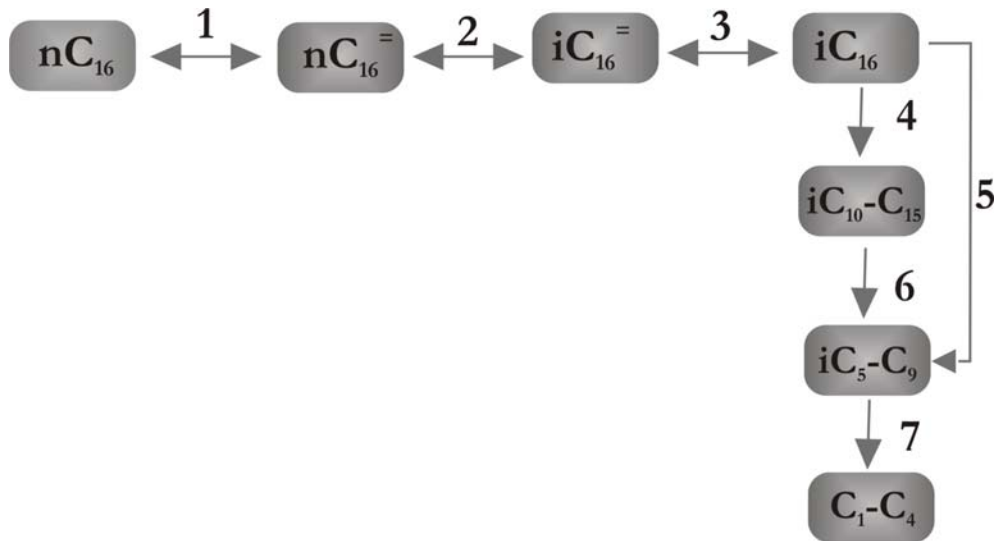
En este mecanismo y red de reacción, por simplicidad supondremos que:

- (i) La contribución al craqueo por protonación directa de la normal parafina es despreciable.
- (ii) Todos los isómeros ramificados pueden ser agrupados en isoparafinas de  $C_{16}$  ( $i-C_{16}$ ) e isoolefinas de hexadecano ( $iC_{16}^{\bar{}}$ ).
- (iii) No hay hidrogenólisis de enlaces terminales con formación de metano (esto está comprobado en resultados de experiencias mostradas en capítulos anteriores). Esto se basa en la inhibición de las propiedades metálicas de Pt sobre PtWZ por interacción metal-soporte.
- (iv) Se considera un solo tipo de sitio ácido independientemente de su fuerza. La misma consideración se realiza para los sitios metálicos.
- (v) No hay apertura de anillo del MCP, más allá que se encuentra favorecido termodinámicamente (cinéticamente está desfavorecido por la inhibición de la hidrogenólisis metálica).
- (vi) La formación de coque y de los productos de craqueo son reacciones irreversibles.
- (vii) La contribución del mecanismo de isomerización ácida monomolecular es despreciable.

Los productos son agrupados de la siguiente manera:

- (i) los isómeros de  $C_{16}$  se agruparán como  $LiC_{16}$ ;
- (ii) los productos de craqueo se agruparán en  $LC_{10}-C_{15}$ ,  $LC_5-C_9$  y  $LC_1-C_4$ .

Una aproximación de la fórmula de velocidad puede ser obtenida si consideramos el siguiente esquema de reacción:



Las expresiones de velocidad para el sistema de reacción descrito anteriormente:

$$r_1 = \frac{(k_{1d} C_{nC_{16}} - k_{1i} C_{nC_{16}^=})}{Ads} \quad (8.1)$$

$$r_2 = \frac{(k_{2d} C_{nC_{16}^=} - k_{2i} C_{iC_{16}^=})}{Ads} \quad (8.2)$$

$$r_3 = \frac{(k_{3d} C_{iC_{16}^=} - k_{3i} C_{iC_{16}})}{Ads} \quad (8.3)$$

$$r_4 = \frac{(k_4 C_{iC_{16}})}{Ads} \quad (8.4)$$

$$r_5 = \frac{(k_5 C_{iC_{16}})}{Ads} \quad (8.5)$$

$$r_6 = \frac{(k_6 C_{iC_{10-C_{15}}})}{Ads} \quad (8.6)$$

$$r_7 = \frac{(k_7 C_{iC_{5-C_9}})}{Ads} \quad (8.7)$$

$$Ads = p_{H_2} \left[ 1 + \sum_i^{NC} (K_{Ln-C,i} C_{n-C,i} + K_{Liso-C,i} C_{iso-C,i}) \right] \quad (8.8)$$

Las reacciones 1 y 3 son más rápidas que la reacción superficial de isomerización y se las puede considerar en equilibrio, por lo tanto una expresión de la velocidad de reacción puede ser obtenida considerando que el paso limitante de la velocidad es la reacción 2.

$$r_{iso-C_{16}} = \frac{(k_{2d} K_{eq,1} C_{nC_{16}} - k_{2i} C_{iC_{16}} / K_{eq,3})}{Ads} \quad (8.9)$$

$$r_{iso-C} = \frac{K^* (C_{n-C} - C_{iso-C} / K_{eq}^*) - K_{CR} C_{iso-C}}{Ads} \quad (8.10)$$

$$K_{eq}^* = K_{eq,2} K_{eq,1} K_{eq,3} \quad (8.11)$$

La expresión (10) es una estimación de la velocidad neta global. En el instante inicial la concentración de los isómeros y de los productos de craqueo nos lleva a la expresión (12) que corresponde al valor inicial (máximo) de la velocidad de reacción.

$$r_{iso-C_{16}}^0 = \frac{(k_{2d} K_{eq,1} C_{nC_{16}}^0)}{[pH_2 (1 + Ke_{eq,1} C_{cC_{16}}^0)]} \quad (8.12)$$

Esta ecuación nos da una idea de la tendencia o comportamiento de la reacción: (i) para una concentración constante de reactivo la velocidad disminuye con el aumento de la presión de hidrogeno; (ii) para una presión total constante la velocidad de reacción disminuye con el aumento de la relación  $H_2 / nC_{16}$ ; (iii) para una relación constante de  $H_2 / nC_{16}$  la velocidad no depende de la presión total.