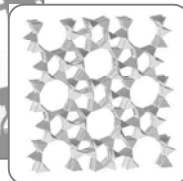
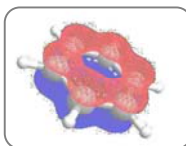


Hidrocraqueo de Aromáticos Ligeros a n- Alcanos C_{2+} . Variables de Proceso y Modelado Cinético



eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

*Departamento de Ingeniería
Química*

Tesis Doctoral

Pedro Castaño Sánchez



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

Departamento de Ingeniería Química

Hidrocraqueo de Aromáticos Ligeros a n-Alcanos C_{2+} . Variables de Proceso y Modelado Cinético

MEMORIA

**Que para optar al grado de Doctor en
Ingeniería Química presenta Don Pedro
Castaño Sánchez**

Mayo 2006



**AUTORIZACION DE LOS DIRECTORES DE TESIS
PARA SU PRESENTACION**

Drs. JOSE M^a ARANDES ESTEBAN Y JAVIER BILBAO ELORRIAGA
como Directores de la Tesis Doctoral: HIDROCRAQUEO DE AROMATICOS LIGEROS A
n-ALCANOS C₂₊. VARIABLES DE PROCESO Y MODELADO CINETICO
realizada en el Departamento: INGENIERIA QUIMICA
por el Doctorando Don PEDRO CASTAÑO SANCHEZ,
autorizan la presentación de la citada Tesis Doctoral, dado que reúne las condiciones necesarias
para su defensa.

En LEIOA a _____ de _____ de 2006

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fdo.: JOSE M^a ARANDES ESTEBAN

Fdo.: JAVIER BILBAO ELORRIAGA



CONFORMIDAD DEL DEPARTAMENTO

El Consejo del Departamento de INGENIERIA QUIMICA
en reunión celebrada el día ____ de _____ de 2006 ha acordado dar la
conformidad a la admisión a trámite de presentación de la Tesis Doctoral titulada:
HIDROCRAQUEO DE AROMATICOS LIGEROS A n-ALCANOS C₂₊. VARIABLES DE
PROCESO Y MODELADO CINETICO
dirigida por los Drs. JOSE M^a ARANDES ESTEBAN Y JAVIER BILBAO ELORRIAGA
y presentada por Don PEDRO CASTAÑO SANCEZ
ante este Departamento.

En LEIOA a ____ de _____ de 2006

Vº Bº DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO

SECRETARIO DEL DEPARTAMENTO

Fdo.: JOSE M^a ARANDES ESTEBAN

Fdo.: FEDERICO MIJANGOS ANTON



ACTA DE GRADO DE DOCTOR
ACTA DE DEFENSA DE TESIS DOCTORAL

DOCTORANDO DON/ÑA. PEDRO CASTAÑO SANCHEZ

TITULO DE LA TESIS: HIDROCRAQUEO DE AROMATICOS LIGEROS A n-ALCANOS C₂₊. VARIABLES DE PROCESO Y MODELADO CINETICO

El Tribunal designado por la Subcomisión de Doctorado de la UPV/EHU para calificar la Tesis Doctoral arriba indicada y reunido en el día de la fecha, una vez efectuada la defensa por el doctorando y contestadas las objeciones y/o sugerencias que se le han formulado, ha otorgado por _____ la calificación de:

unanimidad ó mayoría



En LEIOA a _____ de _____ de 2006

EL/LA PRESIDENTE/A,

EL/LA SECRETARIO/A,

Fdo.:

Fdo.:

Dr/a: _____

Dr/a: _____

VOCAL 1º,

VOCAL 2º,

VOCAL 3º,

Fdo.:

Fdo.:

Fdo.:

Dr/a: _____

Dr/a: _____

Dr/a: _____

EL DOCTORANDO,

Fdo.: PEDRO CASTAÑO SANCHEZ

Agradecimientos

Permítanme la licencia de dividir los agradecimientos en tres planos: el logístico, el personal y el profesional. Los dos últimos están profundamente ligados y la clasificación obedece al origen de la propia amistad.

En el plano logístico agradezco a Jose Luis Cabra, Fernando Albertos y Diego Plata, todos ellos de Repsol YPF, el suministro de muestras y de la información de la interfase industrial, material de gran valor. También a la Dr. Astrid Barona su gran esfuerzo y, en otro orden de cosas, al Gobierno Vasco y al Ministerio de Educación y Ciencia el apoyo con una beca predoctoral y del proyecto de investigación gracias a los cuales se ha financiado este trabajo respectivamente.

Los agradecimientos del plano personal son, como corresponde a una persona tan afortunada, demasiado breves. A todos aquellos que me habéis acompañado, escuchado y enseñado debéis saber que os merecéis muchas más hojas que las trescientas que tiene este documento. ¿Qué pudo decir de la mi Ma? Sin duda no vale con las gracias. Espero hacerte tan feliz como tú me haces sentir. Gracias a mis hermanos, hermanas y sobrinos a los que adoro; a mi *super-chiqui-pandi* con la que tan buenos momentos paso y que tan bien me entiende; a mi familia (Rafiña, no me olvido) y a mis mentores (mi hermano Fer y Richard).

En el plano profesional no me pongo más serio porque indudablemente se ha unido al personal. Estoy en deuda con las dos personas a las que debo casi todo en la progresión y realización de esta Tesis, que tanta paciencia han derrochado conmigo y de los que sigo aprendiendo muchísimo: Los Drs. Javier Bilbao y José M^a Arandes. Ellos tendrán siempre mi más sincero reconocimiento.

Tambien estoy muy agradecido a los Drs. Ana G. Gayubo, Andrés T. Aguayo y Martín Olazar. A mis compañeros: Ainhoa, Alaitzi, Bea Go, Bea Va^a, Betete (me debes algo), Diana, Esti, Gorka (ambos), Iker (Dr.), Ivan Go^a (un gran amigo), Miri^a, Nagore, Patri, Raul, Rubén, Sandra, Ander... A **todos** a los que no olvido ni olvidaré. Mención espacial debo a mis "niños", por su implicación directa en este trabajo: Lau (la primera), Susana (la que más me ha enseñado), Koke (el sueño de todo estudiante de doctorado) y sobre todo tengo mucho que agradecer a AlaZne (testigo del milagro de mi creación) cuya asociación a este proyecto es ya un hecho.

^a Gracias por enseñarme cada día con vuestro ejemplo la más preciada cualidad en este negocio: La paciencia. ¡Suerte!

Agradezco al Dr. Hugo de Lasa enseñarme tantas buenas cosas y darme la oportunidad de relacionarme con gente tan estupenda como mis compañeros *fake-Canadians*. De entre los cuales he tenido la suerte de conocer a una persona fantástica y que me ha influido mucho; Aarón (mi amiguito y el mega-Bi...).

Tengo una gran deuda hacia los Drs. Bárbara G. Pawelec y Jose Luis García Fierro por la gran oportunidad que me brindaron de aprender y conocer su apasionante mundo, además de poder conocer a la gente entre la que me sentí como en casa desde el primer día.

Por ultimo no agradezco sino que dedico todo este esfuerzo a las dos personas que me han apoyado, escuchado y enseñado, que han estado siempre ahí. **Todo** es gracias a vosotros; mis padres: Fernando y M^a Nieves.

Lejona

4 de Mayo de 2006

INDICE

	<u>Página</u>
OBJETIVOS	1
1. INTRODUCCION	7
1.1. CARACTERISTICAS DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS	7
1.1.1. NATURALEZA	7
1.1.2. PAPEL COMO CONTAMINANTES EN LOS COMBUSTIBLES	9
1.1.3. OFERTA, PRESENTE Y FUTURO DE SU PRODUCCIÓN	15
1.1.4. DEMANDA, UTILIZACIÓN COMO MATERIA PRIMA	20
1.2. EL HIDROPROCESADO INDUSTRIAL	25
1.2.1. LA UNIDAD DE HIDROPROCESADO	25
1.2.2. HIDROPROCESADO DE FRACCIONES PESADAS DE REFINERÍA	32
1.2.3. HIDROTRATAMIENTO DE COMBUSTIBLES DE AUTOMOCIÓN	35
1.3. HIDROCRAQUEO DE AROMATICOS LIGEROS PARA LA OBTENCION DE PARAFINAS C₂₊	39
1.3.1. LAS PARAFINAS C ₂₊ COMO ALIMENTACIÓN SINTÉTICA EN EL CRAQUEO CON VAPOR	41
1.3.2. METODO EN DOS ETAPAS, EL PROCESO ARINO®	43
1.3.2.1. <u>PRIMERA ETAPA: HIDROGENACIÓN DEL ANILLO AROMÁTICO</u>	43
1.3.2.2. <u>SEGUNDA ETAPA: RUPTURA DEL ANILLO NAFTENICO</u>	49
1.3.3. METODO EN UNA ETAPA, EL HIDROCRAQUEO	59
2. EXPERIMENTAL	65
2.1. ALIMENTACIONES-REACTIVOS LIQUIDOS Y GASEOSOS	66
2.2. CATALIZADORES	67

2.2.1.	CATALIZADORES DE HIDROGENACION	68
2.2.2.	CATALIZADORES DE RUPTURA HIDROGENOLITICA	70
2.2.3.	CATALIZADORES INDUSTRIALES DE HIDROTRATAMIENTO	75
2.3.	METODOS DE CARACTERIZACION	76
2.3.1.	ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION DE NITROGENO	76
2.3.2.	ISOTERMAS DE ADSORCION SELECTIVA DE H ₂ Y CO	76
2.3.3.	REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	78
2.3.4.	CALORIMETRIA DE ADSORCION DIFERENCIAL (TG-DSC)	79
2.3.5.	DESORCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)	79
2.3.6.	DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)	80
2.3.7.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)	81
2.3.8.	ANALISIS QUIMICO	83
2.3.9.	FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)	84
2.3.10.	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA (XPS)	84
2.4.	EQUIPO DE REACCION Y ANALISIS	85
2.4.1.	DESCRIPCION DEL EQUIPO DE HIDROPROCESADO	85
2.4.2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE REACCION	87
2.4.3.	EQUIPO DE ANALISIS E IDENTIFICACION	89
3.	HIDROGENACION DE TOLUENO	99
3.1.	CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS Y DIFUSIONALES	102
3.2.	CONSIDERACIONES CINETICAS	104
3.2.1.	NATURALEZA DE LOS CENTROS ACTIVOS	104
3.2.2.	ESQUEMAS CINETICOS	105
3.3.	CATALIZADORES BASADOS EN METALES NOBLES	107
3.3.1.	PROPIEDADES	107

3.3.2.	COMPORTAMIENTO CINETICO	114
3.3.2.1.	<u>EFECTO DE LA TEMPERATURA</u>	115
3.3.2.2.	<u>EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DE HIDROGENO</u>	121
3.3.2.3.	<u>MECANISMO GENERAL</u>	123
3.3.2.4.	<u>EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION, DESACTIVACION</u>	124
3.3.3.	ENERGIA DE ACTIVACION	125
3.4.	CATALIZADORES INDUSTRIALES	129
3.4.1.	PROPIEDADES	129
3.4.2.	COMPORTAMIENTO CINETICO	132
3.4.2.1.	<u>EFECTO DEL ESTADO DE OXIDACION DEL METAL</u>	132
3.4.2.2.	<u>EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO</u>	134
3.5.	SELECCION DEL CATALIZADOR	136
3.6.	MODELADO CINETICO	139
3.6.1.	DATOS CINETICOS	139
3.6.2.	METODOLOGIA DE AJUSTE	144
3.6.3.	MODELOS EMPIRICOS	145
3.6.4.	MODELOS MECANISTICOS	147
3.6.4.1.	<u>MECANISMOS CON DOS CENTROS ACTIVOS (NO-COMPETITIVOS)</u>	147
3.6.4.2.	<u>MECANISMOS CON UN CENTRO ACTIVO (COMPETITIVOS)</u>	150
3.6.5.	RESULTADOS DEL AJUSTE Y DISCRIMINACION ESTADISTICA	153
3.6.6.	SIMULACION Y CONSIDERACION DE LA TERMODINAMICA	157

4. RUPTURA HIDROGENOLITICA DE METILCICLOHEXANO	165
4.1. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES	168
4.2. INDICES DEL MECANISMO	172
4.3. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACION	174
4.3.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA	175
4.3.2. EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DE REACTIVOS	178
4.3.2.1. <u>PRESION PARCIAL DE HIDROGENO</u>	178
4.3.2.2. <u>PRESION PARCIAL DE METILCICLOHEXANO</u>	182
4.3.3. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION	184
4.4. EFECTO DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR	186
4.4.1. EFECTO EN LA ACTIVIDAD	186
4.4.2. EFECTO EN LA SELECTIVIDAD	189
4.5. MODELADO CINETICO	193
4.5.1. DATOS CINÉTICOS	195
4.5.2. MODELO CINETICO PROPUESTO Y METODOLOGIA DE AJUSTE	198
4.5.3. PARAMETROS CINETICOS	201
4.5.4. SIMULACION	203
5. HIDROCRAQUEO DE TOLUENO	209
5.1. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES	211
5.2. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN	217
5.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA	217
5.2.2. EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DE REACTIVOS	219
5.2.2.1. <u>PRESION PARCIAL DE HIDROGENO</u>	219

5.2.2.2. <u>PRESION PARCIAL DE TOLUENO</u>	222
5.3. SINERGIA DE LAS FUNCIONES DEL CATALIZADOR Y VENTAJAS DEL PROCESO EN UNA ETAPA	224
5.4. EFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR	229
5.4.1. EFECTO DE LA ACIDEZ DE LA ZEOLITA	229
5.4.2. EFECTO DE LA INTERACCION Pt-ZEOLITA	230
5.5. MODELADO CINETICO	234
5.5.1. DATOS CINETICOS	234
5.5.2. MODELO CINETICO PROPUESTO Y METODOLOGIA DE AJUSTE	238
5.5.3. PARAMETROS CINETICOS	240
5.5.4. SIMULACION	242
6. HIDROPROCESADO DE GASOLINA DE PIROLISIS	247
6.1. PROPIEDADES DE LA ALIMENTACION	249
6.2. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACION	252
6.2.1. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION	252
6.2.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA	257
6.2.3. EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DE HIDROGENO	258
6.3. EFECTO DEL CATALIZADOR	262
6.3.1. CONVERSION COMPLETA	263
6.3.2. CONVERSION PARCIAL	264
6.4. COMPOSICION DE LA FRACCION DE n-ALCANOS C₂₊	267
7. RESUMEN	271
8. CONCLUSIONES	277
9. NOMENCLATURA	287

10. BIBLIOGRAFIA	295
APENDICE A: HERRAMIENTAS DE CALCULO Y DE TRATAMIENTO DE DATOS	315
A.1. REGRESION NUMERICA NO-LINEAL	315
A.2. METODOS ESTADISTICOS PARA LA DISCRIMINACION DE MODELOS	316
A.3. PROGRAMAS PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS	319

OBJETIVOS

La sensibilización social respecto al medio ambiente ha suscitado la creación de leyes que persiguen una composición "más limpia" de los combustibles fósiles, con objeto de que los gases de combustión sean lo más inocuos posibles. Son bien conocidos hitos históricos en la reformulación de la gasolina y del diesel como la eliminación del plomo o la reducción del contenido de azufre.

Los hidrocarburos aromáticos forman parte de la fracción del petróleo destinada a combustibles de automoción y presentan la peculiaridad de que tienen un impacto muy negativo en el medioambiente, formando el "smog" fotoquímico, y además, tienen propiedades mutagénicas y cancerígenas en la población. Por esta razón, los actuales y futuros requerimientos en la composición de combustibles restringen severamente el contenido de hidrocarburos aromáticos.

En base a las escasas posibilidades de una reducción de la producción de estos compuestos en las refinerías y dadas las limitaciones de las rutas de su utilización como materias primas en la industria petroquímica, urge desarrollar vías de valorización mediante su transformación en productos que sí tengan interés industrial. Estas conclusiones surgen como consecuencia de que confluyen las siguientes circunstancias:

- i. Los hidrocarburos aromáticos se forman principalmente en operaciones cuya producción no puede ser disminuida, léase el reformado catalítico o el craqueo con vapor, ya que tienen una importancia crucial en la industria petroquímica actual.
- ii. El mercado impone una creciente demanda de productos ligeros, lo que obliga, en base a una óptima utilización del crudo de las reservas mundiales, a la creciente tendencia de valorización de crudos más pesados, a la valorización de corrientes secundarias de refinería de alto peso molecular, bajo valor añadido y residuales (desde el LCO del FCC hasta el residuo de la destilación primaria del crudo), así como a la transformación de corrientes aromáticas procedentes de procesos de valorización de materiales residuales, como el craqueo de plásticos disueltos o la pirolisis de biomasa o de neumáticos. Todos estos procesos tienen un rendimiento muy significativo de hidrocarburos aromáticos y su viabilidad es potenciada por su valorización en refinería.
- iii. La demanda de estos compuestos aromáticos por parte del mercado está estancada y no se espera que aumente en los próximos años, a lo que contribuyen las mencionadas legislaciones medioambientales, que hacen de los aromáticos un material de síntesis cuyo ciclo de vida tiene un problemático final.

El hidrocrqueo (eliminación de las insaturaciones por hidrogenación y escisión de los enlaces C-C) es el proceso clave para la valorización de hidrocarburos aromáticos y su implantación industrial es una prioridad estratégica en las refinerías. Ahora bien, el hidrocrqueo es aún un proceso que tiene por delante un amplio camino para su pleno desarrollo industrial, tal como ha sucedido con procesos que cubren parcialmente sus expectativas, como el hidrotratamiento, el craqueo con vapor o el FCC.

Esta Tesis contribuye al desarrollo tecnológico del hidrocrqueo estudiando, un proceso particular para valorizar aromáticos obteniendo selectivamente parafinas C_{2+} . El interés surge para afrontar las realidades antes comentadas: (i) La creciente demanda de olefinas ligeras exige aumentar la operatividad de unidades de craqueo con vapor. (ii) Una corriente de productos, la denominada gasolina de pirólisis (PyGas) tiene un contenido de aromáticos que impide su antigua valorización como componente de la gasolina de automoción (mezclada con otras corrientes de refinería). La solución que propone el proceso patentado como proceso ARINO[®] (*Aromatic RING Opening*) es la transformación de la gasolina de pirólisis en parafinas C_{2+} , las cuales son una alimentación idónea para el proceso de craqueo con vapor, cerrando así el ciclo que genera los aromáticos y mejorando la calidad de la corriente de olefinas producto, cuyas expectativas de demanda comercial son muy halagüeñas.

El proceso hidrocrqueo de aromáticos ligeros tiene dos alternativas tecnológicas, bien el proceso en dos reactores en serie (hidrogenación sobre un catalizador metálico y craqueo de la corriente de cicloalcanos producto sobre una zeolita ácida), o bien la integración de las dos etapas en un reactor (hidrocrqueo, utilizando un catalizador con funciones metálica y ácida).

El estudio en esta Tesis de las dos alternativas persigue discernir las ventajas del proceso integrado y contribuir a su desarrollo tecnológico. Este estudio es en primer lugar un reto nuevo para el grupo de investigación en cuyo marco se realiza la Tesis, y en segundo lugar es un amplio reto que persigue un conocimiento en profundidad de un proceso en cuyos aspectos individuales hay grandes lagunas en la bibliografía y donde se requiere relacionar conocimientos sobre estos aspectos individuales. Con este objetivo general, importante para sentar las bases de futuros estudios de hidrocrqueo, se han cubierto objetivos particulares encaminados a la mejora del conocimiento de aspectos fundamentales sobre: (i) La preparación, caracterización y conocimiento estructural de catalizadores (tanto metálicos como ácidos y bifuncionales); (ii) El efecto de las condiciones de proceso sobre la conversión y los rendimientos de cada agrupación de productos; (iii) La relación entre las propiedades de los catalizadores y su

comportamiento cinético (actividad, selectividad y desactivación); (iv) El modelado cinético de las etapas individuales (hidrogenación y ruptura de anillo) y del proceso integrado (hidrocraqueo), en base a esquemas de reacción con una base mecanística sólida, pero con la sencillez necesaria para el manejo en el diseño del reactor; (v) El desarrollo de programas de simulación de los reactores para las dos alternativas de diseño.

El modelado cinético se ha realizado con moléculas patrón: Tolueno (para la hidrogenación e hidrocraqueo), y metilciclohexano (como alimentación a la reacción de craqueo, segunda etapa del proceso ARINO[®]), con el objetivo de profundizar en los aspectos científicos antes indicados. Este modelado se ha desarrollado con catalizadores preparados en el laboratorio, con Pt como función metálica y zeolitas HZSM-5 como función ácida. Estos catalizadores se han seleccionado entre un amplio grupo preparados con un dilatado espectro de composiciones y en el caso de la reacción de hidrogenación tomando como referencia catalizadores comerciales.

El estudio final de hidrocraqueo de una gasolina de pirólisis procedente de refinería, tiene como objetivo sentar las bases para futuros estudios de modelado cinético desde el conocimiento del efecto de las variables de proceso y de la composición del catalizador y conociendo problemáticas de estas alimentaciones aromáticas reales, como la desactivación asociada a la presencia de azufre.

La novedad que ha supuesto este proceso en el grupo de investigación ha exigido la puesta en funcionamiento de nuevos sistemas de reacción a elevada presión en lecho fijo y fluidizado, equipos de análisis y de caracterización de mezclas líquidas hidrocarbonadas y nuevos catalizadores. En el modelado cinético se ha contado con la colaboración de la *Universidad de Western Ontario* (Canadá), mientras que la preparación y caracterización estructural de los catalizadores bifuncionales se ha realizado en colaboración con el *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC* (Madrid).

Las herramientas de trabajo experimental y los modelos matemáticos de diseño de los reactores se han desarrollado con la perspectiva de continuación, profundizando en el modelado cinético de la gasolina de pirólisis y posteriormente de otras alimentaciones aromáticas que interesa valorizar por hidrocraqueo.

Capítulo I

Introducción



为了横渡长城，
它是必要采取第一步。

Para recorrer la gran muralla, es necesario dar el primer paso.

Proverbio chino

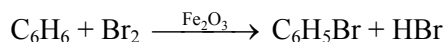
1. INTRODUCCION

1.1. CARACTERISTICAS DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS

1.1.1. NATURALEZA

Los aromáticos deben su nombre a su distintivo olor, del griego *aroma* que significa fragancia. Se conocen desde el siglo XIX cuando se obtenían de las resinas de las plantas con la finalidad de conseguir un aroma agradable.

En 1825 Michael Faraday consiguió por primera vez aislar compuestos bencénicos, partiendo de residuos del aceite utilizado para iluminar las calles de Londres. Más tarde Emil Erlenmeyer sugirió llamar aromáticos a todos los compuestos con propiedades similares al benceno. El criterio definitivo que utilizó para clasificarlos fue que el compuesto debería tender más fácilmente a las reacciones de sustitución que a las de adición, al contrario que sucede con los alquenos u olefinas. Entre las propiedades descubiertas a mediados del siglo XIX se comprobó que si el benceno se trataba con bromo en presencia de Fe_2Cl_3 (actuando de catalizador), se obtenía un sólo compuesto identificado como $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, lo cual hizo pensar a los investigadores que los seis carbonos de la molécula estaban combinados con otros seis átomos de hidrógeno:



Friedrich August Kekulé de Stradonitz, en el año 1872, propuso la estructura tipo anillo del benceno, donde los átomos de carbono estaban unidos entre sí intercambiando electrones en enlaces simples y dobles (Figura 1.1a), lo que explicaba todos los fenómenos descritos anteriormente. Esta estructura, basada en observaciones experimentales, fue sujeto de controversias en las décadas siguientes, principalmente por que no se consideraba coherente que teniendo dobles enlaces tuviese una reactividad diferente a la de los alquenos.

En los años treinta del siglo XX se establecieron las teorías de la hibridación de orbitales moleculares y de la resonancia, dando la primera explicación mayoritariamente aceptada sobre la estructura del benceno. Así, en 1931 Erich Hückel hizo una exitosa definición de la aromaticidad de un compuesto, conocida tras él como “La Regla de Hückel”, con la cual se podía diferenciar entre un compuesto aromático y uno no-aromático, basándose en el número de electrones presentes en orbitales π :

Aromático es un sistema plano, monocíclico, totalmente conjugado con $(4n + 2)$ electrones π en un armazón de orbitales enlazantes, hecho que le confiere una gran estabilidad. Los sistemas análogos con $4n$ electrones π son anti-aromáticos.

El esqueleto del benceno es un hexágono, con un ángulo de 120° para los enlaces C-C y H-C-C. Para este tipo de enlace, el carbono utiliza electrones de sus orbitales híbridos sp^2 y el hidrógeno los $1s$, que al solaparse (sp^2-sp^2 y sp^2-1s) forman un enlace σ quedando todos ellos en un mismo plano. Existen seis electrones de los seis átomos de carbono en orbitales $2p$ sin hibridar, perpendiculares al plano de los enlaces σ . Estos electrones se combinan entre sí formando enlaces π , dando lugar a dos nubes de mayor densidad electrónica con forma de toroide a ambos lados del plano (Figura 1.1b), deslocalizándose y dando el fenómeno conocido como resonancia.

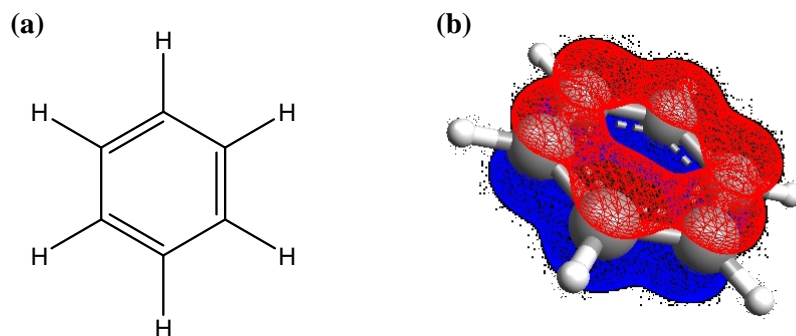


Figura 1.1. Estructura del anillo bencénico; (Gráfica **a**) la propuesta por Kekulé y (Gráfica **b**) la actualmente aceptada con la deslocalización de los electrones π .

Robinson, basándose en la estructura de Kekulé, propuso el símbolo del anillo bencénico. Los electrones estaban deslocalizados y la molécula se puede representar con dos posibles esquemas, y ninguno de ellos es real según la teoría de la resonancia. El fenómeno experimental de la elevada estabilidad del benceno respecto a su homólogo hidrogenado, el ciclohexano, se explicó en base a que el benceno es una estructura híbrida entre dos equivalentes y por tanto más estable que ellas. Este fenómeno se cuantifica con la denominada energía de resonancia del benceno, que es la diferencia de energía entre la estructura híbrida y la estructura que más contribuye en que la densidad electrónica esté centrada en átomos y enlaces particulares. Una forma de calcular la energía de resonancia del anillo bencénico es comparar las energías de hidrogenación del ciclohexeno ($\Delta H_{hc} = -120$ kJ/mol) y del benceno ($\Delta H_{hb} = -205$ kJ/mol) para dar ciclohexano. Dado que para

saturar el benceno se han de hidrogenar tres dobles enlaces, la energía necesaria será tres veces la energía de hidrogenación del ciclohexeno a ciclohexano ($\Delta H_{hb}^* = 3(-120 \text{ kJ/mol}) = -360 \text{ kJ/mol}$). La diferencia de esta energía de hidrogenación y la del benceno es la correspondiente a la energía de resonancia ($\Delta H_{res} = -155 \text{ kJ/mol}$).

1.1.2. PAPEL COMO CONTAMINANTES EN LOS COMBUSTIBLES

Los hidrocarburos aromáticos (AH¹) así como los policíclicos (PAH), a los que se ha prestado mayor atención, son un grupo de contaminantes atmosféricos incluidos en la categoría de sustancias tóxicas persistentes (PTS) y de compuestos orgánicos volátiles (VOC) (Mastral y cols., 2003).

El control de los PAH es prioritario debido a su actividad cancerígena y mutagénica, así como a su efecto sobre los sistemas inmunológico y nervioso, generando defectos congénitos (Gupta y Singh, 1982; Samanta y cols., 2002; Farmer y cols., 2003). Entre los PAH se considera que tienen esta capacidad al menos los 16 siguientes: Fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, naftaleno, acenaftaleno, acenaftileno, criseno, benzo[g,h,i]pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, benzo[b]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[a]pireno y pireno (Figura 1.2). Es relevante la comprobada actividad del benzo[a]pireno para generar metabolitos cancerígenos preferentemente en los bronquios y en el esófago (Autrup y cols., 1977). Incluso se ha relacionado el riesgo potencial a contraer una enfermedad cancerígena con el periodo de trabajo en un medio con alta circulación de vehículos (Tsai y Su, 2004).

La Organización Mundial de la Salud (WHO, 2000) ha establecido el concepto de “Factor de Riesgo Unitario” para calcular el riesgo de contraer cáncer tras un tiempo de exposición a una concentración determinada en el aire de un agente cancerígeno. Tomando como referencia el benzo[a]pireno con una concentración de 1000 pg m^{-3} , en una población de 1 millón de habitantes, 87 contraen cáncer a lo largo de su vida (WHO, 2000). Un breve resumen bibliográfico (Menichini y cols., 1999; De Martinis y cols., 2002; Mastral y cols., 2003; Vasconcellos y cols., 2003; de Abrantes y cols., 2004) de contenidos de benzo[a]pireno en áreas urbanas, nos aporta los datos de 590 pg m^{-3} en Los Angeles (EE.UU.), 2200 pg m^{-3} en La Spezia (Italia), 1200 pg m^{-3} en Bolonia (Italia),

¹ Otros autores como Stanislaus y Cooper (1994) utilizan estas siglas para referirse a la hidrogenación de aromáticos (*Aromatic Hydrogenation*)

1100 pg m^{-3} en Julich (Alemania), 1040 pg m^{-3} en Leeds (Gran Bretaña), 2700 pg m^{-3} en Sao Paulo (Brasil) y 10670 pg m^{-3} en Rio de Janeiro (Brasil).

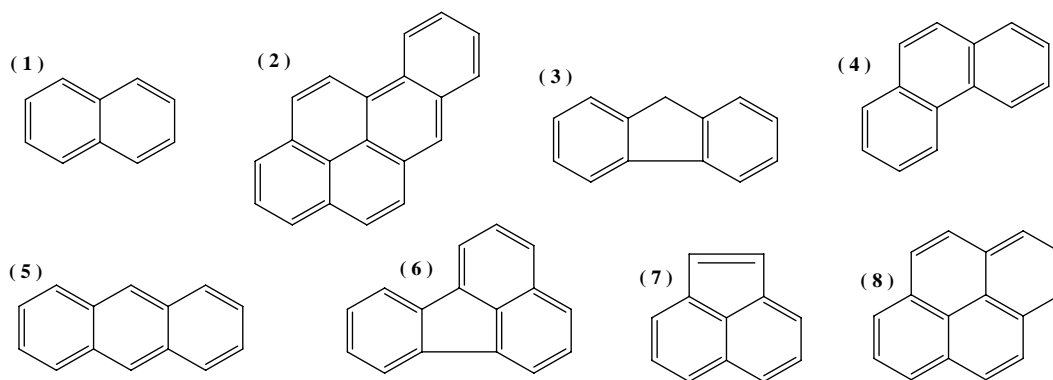


Figura 1.2. Estructura de algunos de los PAH más representativos: (1) Naftaleno, (2) benzo[a]pireno, (3) fluoreno, (4) fenantreno, (5) antraceno, (6) fluoranteno, (7) acenaftileno y (8) pireno.

La presencia de AH/PAH en la atmósfera es consecuencia de la combustión de combustibles fósiles y no fósiles. Las fuentes son muy diversas: Motores de vehículos, procesos industriales, gas natural, carbón (Pisupati y cols., 2000; Liu y cols., 2001), biomasa (madera o briquetas) (Ross y cols., 2002; Venkataraman y cols., 2002), sistemas de calefacción doméstica, incineradoras (Rowat, 1999; Liu y cols., 2001), y fuentes naturales tales como erupciones volcánicas y fuegos de bosque. Es notoria la emisión de PAH en la combustión incompleta de vertederos incontrolados a cielo abierto, sobre todo cuando se incineran materiales poliméricos: Plásticos, pinturas, componentes de electrodomésticos o de automóviles (Lemieux y cols., 2004).

En los medios urbanos y en el ámbito geográfico de carreteras y autopistas, la concentración de BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos) en la atmósfera se ha relacionado con la emisión de los vehículos con motores de combustión (Guicherit, 1997; Mohamed y cols., 2002). Diferentes factores, relacionados con la calidad de la combustión, volatilidad y reactividad de estos aromáticos, hacen que su presencia en la atmósfera dependa de la época del año. Además, estas condiciones atmosféricas favorecen en diferente medida el transporte (especialmente grave para los PAH) al terreno y a las aguas fluviales (Mowat y Bundy, 2001).

La medida de los PAH en la atmósfera presenta dificultades debidas a: (i) La baja concentración, lo que exige una elevada sensibilidad (Santos y Galceran, 2002); (ii) a las limitaciones de las técnicas de recogida de la muestra a analizar (Kirton y Crisp, 1990; Schauer y cols., 2003), y sobre todo; (iii) a que los PAH constituyen una fase gas, incluyendo los aerosoles y partículas en torno a 1 μm de diámetro o menor, y otra fase sólida, moléculas de cinco a más anillos que constituyen partículas mayores de 3-5 μm (Burtcher y cols., 2001). Debido a la elevada volatilidad de estos compuestos, la partición entre fases es fuertemente dependiente de la temperatura (Sitaras y cols., 2004). Por otro lado, es igualmente difícil el análisis de PAH en el terreno y en medio acuoso (Weickhardt y cols., 2002).

La emisión de AH/PAH por los automóviles está sometida a la atención pública, particularmente desde la década de 1970, por la gravedad de los episodios de contaminación urbana en EE.UU. y porque la emisión de partículas de PAH en suspensión es “visible” cuando existen situaciones anticiclónicas, llegando incluso a quedar depositadas como polvo. Tomando como referencia la “*U.S. Clean Air Act*” de 1970, Gerard y Lave (2005) analizan la evolución de la política industrial del automóvil en EE.UU., destacando dos medidas de fuerte impacto en el mercado, como la implantación del convertidor catalítico en 1975 y el catalizador de tres vías en 1981. Las prestaciones en la combustión de estos últimos consiguen minimizar la emisión de CO, NO_x y también de benceno en los gases de combustión (Palmgren y cols., 2001).

Posteriormente, la reducción de AH/PAH ha estado enmarcada en la reducción del conjunto de los VOC, NO_x y otros agentes tóxicos como el azufre, mediante la reformulación de la gasolina y del diesel. En la Tabla 1.1 se representan los hechos históricos más notorios en la reformulación de combustibles (Absi-Halabi y cols., 1998).

Ante las dificultades tecnológicas de eliminación en los gases de emisión (Kim Oanh y cols., 2005), la reducción de AH/PAH y otros contaminantes en la combustión se ha abordado con medidas tales como: (i) La modificación de la alimentación a la unidad FCC² (Lappas y cols., 1999); (ii) la adición de oxigenados antidetonantes a la gasolina (MTBE, ETBE, TAME y otros éteres), y; (iii) el hidrot ratamiento de la gasolina, proceso que será comentado posteriormente en mayor detalle. El grado de éxito en el desarrollo tecnológico de estos procesos aplicados a los derivados del petróleo es clave en la decisión entre la reformulación y la vía alternativa de los combustibles sintéticos,

² *Fluid Catalytic Cracking*, craqueo catalítico fluidizado

obtenidos fundamentalmente vía gas de síntesis y partiendo del gas natural como materia prima (Courty y cols., 1999).

La presencia problemática de los aromáticos en los combustibles es bien distinta para los motores de gasolina y de diesel. Por un lado, en la gasolina los aromáticos son deseados por mejorar el índice de octano, hecho que ha justificado su adición a lo largo de las décadas pasadas al *pool*. Sin embargo, en los combustibles diesel los aromáticos disminuyen el número de cetano y consecuentemente la calidad del combustible.

Tabla 1.1. Evolución histórica en los límites de composición de los combustibles.

Gasolina		Diesel	
Periodo	Especificaciones	Periodo	Especificaciones
Antes de 1994	<ul style="list-style-type: none"> • Disminución de Pb • Bajada de Rvp 	Antes de 1993	<ul style="list-style-type: none"> • Azufre: 1-0.2 %_m³ máx. • Cetanos: Sin límites • Aromáticos: Sin límites
1995-2000	Gasolina reformulada (RFG) <ul style="list-style-type: none"> • Eliminación de Pb • Benceno: 1 % máx.; Aromáticos: 25 %_v máx. • Oxígeno < 2 %_m • Rvp: 7.2/8.1 psi máx. 	1993-2000	<ul style="list-style-type: none"> • Azufre: 0.2-0.05 %_m • Cetanos: 40-46 min. • Aromáticos: 35 %_v máx.
2000 en adelante	RFG, fase II <ul style="list-style-type: none"> • Azufre: 30 ppm • Benceno: 0.8 %_v máx.; Aromáticos: 22 %_v máx. • Rvp: 7.2/8.1 psi máx. • Olefinas: 4 %_v 	2000 en adelante	<ul style="list-style-type: none"> • Azufre: 0.001-0.05 %_m • Cetanos: Incremento • Aromáticos: Reducción • Volatilidad: Incremento

En Europa, desde el año 2000 el contenido de benceno en la gasolina no supera el 1 % y los aromáticos deben constituir un máximo del 42 %_v⁴ según la directiva UE 89/70/EC (Gil-Robles y Einem, 1998). A partir del año 2005 este porcentaje se debe reducir hasta el 35 %_v según la directiva 2000/71/EC (Wallstrom, 2000), y posteriormente

³ Porcentaje en Peso

⁴ Porcentaje en Volumen

se espera llegar al 22 %_v (Tabla 1.1). La reducción mencionada en Europa entre los años 2000 al 2005 representa un 10 %_v del total de la gasolina, o lo que es lo mismo: 14 MTm al año de aromáticos excedentes. Si no se disminuye su producción o el mercado no aumenta su demanda es previsible una saturación inminente del mercado de estos compuestos.

Legislaciones análogas vigilan la composición de aromáticos en el diesel (Lee y cols., 1993; Unzelman, 1993; Khan y Reynolds, 1996; US EPA, 1999).

La presencia de los AH/PAH en los gases de combustión no es consecuencia directa de su presencia en el combustible aunque guarda relación con ésta. Gran parte de los AH no son “inquemados” de la alimentación sino que son productos de la condensación de olefinas. Asimismo, los PAH son mayoritariamente productos de la reactividad de los AH y de otros PAH de menor peso molecular presentes en el combustible. En consecuencia, la limitación en los gases de combustión, requiere de la estrategia de la reducción de sus fuentes en el combustible. Estas fuentes, además de los AH y los PAH, son las olefinas por su capacidad de condensación a AH y PAH.

Una circunstancia que ha tenido una gran incidencia en la contaminación causada por los vehículos con motor de combustión es el creciente parque de aquellos que utilizan como combustible el diesel. Su menor consumo tiene ya una fuerte incidencia en la reducción de emisiones y obviamente de CO₂. Además, es menor la emisión de contaminantes tradicionales como el CO, NO_x e hidrocarburos (HC), si bien la de AH/PAH es mayor que la de los motores de gasolina a pesar de las mejoras tecnológicas en la inyección, en la geometría de la cámara de combustión o a la combustión en dos etapas (Rhead y Hardy, 2003).

La emisión de PAH de los automóviles con motor diesel se ha evaluado entre 1000 y 6000 mg km⁻¹, siendo los componentes mayoritarios: Naftaleno, fenantreno, fluorantreno, pireno y criseno. Los tres primeros constituyen el 87 %_m de los PAH emitidos (de Abrantes y cols., 2004).

Se han realizado numerosos estudios para relacionar la composición del combustible diesel, y en particular de su contenido y composición de aromáticos, con la emisión de PAH (Chen y cols., 1999; Mi y cols., 2000; Kidoguchi y cols., 2000; Duran y cols., 2001; Rhead y Hardy, 2003). Una conclusión reseñable de los estudios experimentales es la mayor responsabilidad de los poliaromáticos respecto a los monoaromáticos en la emisión de PAH, lo que aconseja dar prioridad a la reducción de poliaromáticos en el combustible. Como ejemplo, la adición de un 3 %_v y un 5 %_v de fluoreno al combustible

diesel aumenta la emisión de PAH 2.6 y 5.7 veces respectivamente, mientras que una adición de hasta el 10 %_v de tolueno no tiene incidencia en la emisión de PAH (Mi y cols., 2000). La reducción de PAH conseguida con la adición de etanol y aún mejor DME (dimetiléter) es una vía complementaria al reformado (Hoon Song y cols., 2003).

Rhead y Hardy (2003) han identificado mediante radiotrazadores la fracción de cada PAH que es emitido como “inquemado” o que ha sido piro-sintetizado, como consecuencia de procesos de pirólisis de otros AH, PAH y HC, y posterior síntesis de los radicales y moléculas reactivas generadas. La reactividad de los componentes del combustible es muy heterogénea y depende del régimen del motor (Figura 1.3).

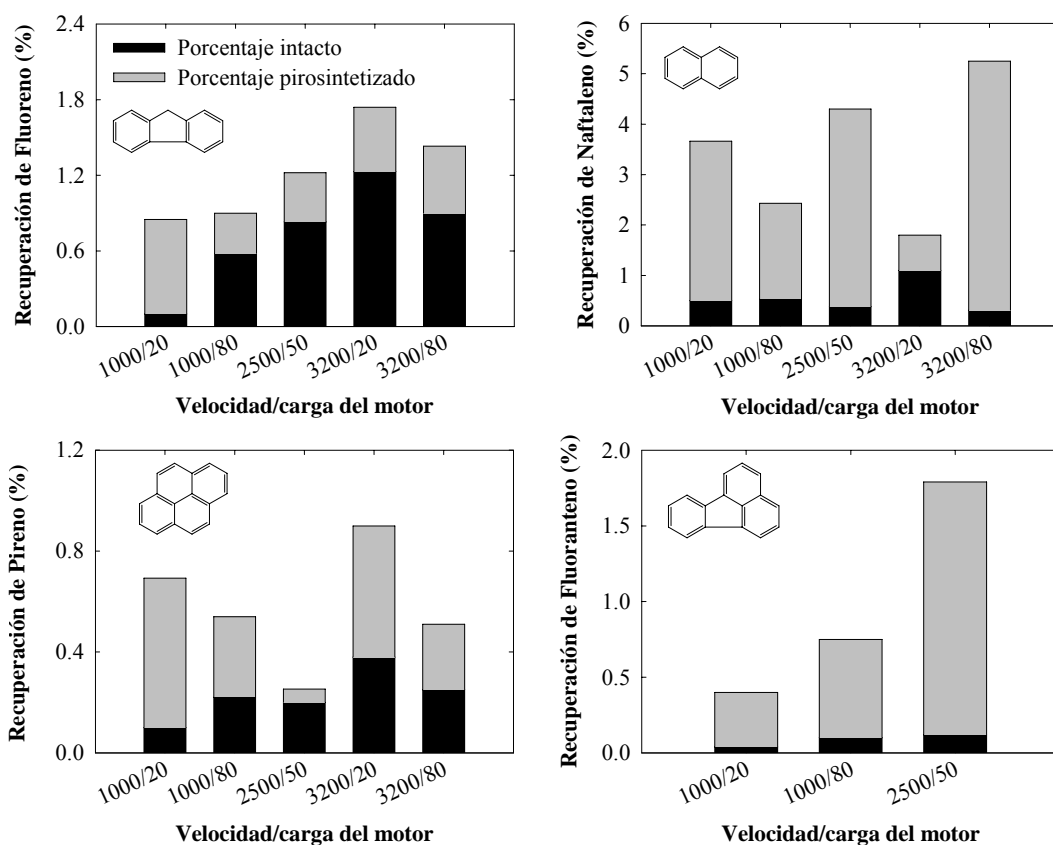


Figura 1.3. Recuperación en la combustión de algunos componentes representativos de los PAH del combustible diesel a diferentes regímenes de un motor de explosión (Rhead y Hardy, 2003).

Es notable la mayor recuperación del pireno y del fluoreno, para los que (salvo en condiciones de arranque y baja velocidad) es mayor la fracción que se mantiene intacta que la que es producto de las reacciones de piro-síntesis. La importancia de la piro-síntesis es muy grande en el naftaleno y fluoranteno, para el que la emisión es mayoritariamente fruto de estos procesos. Estos resultados ponen de manifiesto que la mera limitación selectiva de estos PAH en el combustible es una buena medida, pero que tiene limitaciones.

Por otro lado, los hidrocarburos aromáticos intervienen activamente en la formación de material particulado por parte de los motores diesel y su disminución ejerce una importante influencia en la eliminación de esta clase de emisiones (Cooper y Donniss, 1996; Song y Ma, 2003).

1.1.3. OFERTA, PRESENTE Y FUTURO DE SU PRODUCCION

La producción de benceno, tolueno y xilenos, más conocidos como fracción BTX, fue de 65 MTm en el año 2002 (CEFIC, 2005), con un valor de 20 billones de euros, muy superior a la correspondiente del resto de hidrocarburos aromáticos incluidos los PAH. P. ej., en 1996 la producción europea del hidrocarburo aromático polinuclear más importante, el naftaleno, fue de 0.24 MTm (Weissermel y Arpe, 2003), frente a las 6.9 MTm/año del benceno (CEFIC, 2000). Por ello, la revisión siguiente se centrará en la mencionada fracción BTX. Europa produce casi un cuarto del total (Figura 1.4), siendo Asia el mayor productor de estos productos, seguido de Norteamérica.

El benceno, con una producción mundial de 43 MTm en 2002 (CEFIC, 2005) de las cuales 9.5 MTm provienen de Europa, representa el compuesto aromático de mayor producción y se espera un incremento del 3.5 % en su demanda en los próximos años. Este hecho se debe fundamentalmente al emergente mercado del fenol a partir del cumeno con crecimientos anuales del 5.6 %. El tolueno tuvo una producción anual de 15 MTm en 2003 (Chem.Week, 2004), cayendo desde las 20 MTm en 2002 (CEFIC, 2005). La fracción de xilenos, donde el interés comercial se centra en el *para* y *orto*-xileno, tuvo una producción en el 2002 de 36 MTm (CEFIC, 2005), con un crecimiento anual estimado del 5 % debido a la demanda de *para*-xileno.

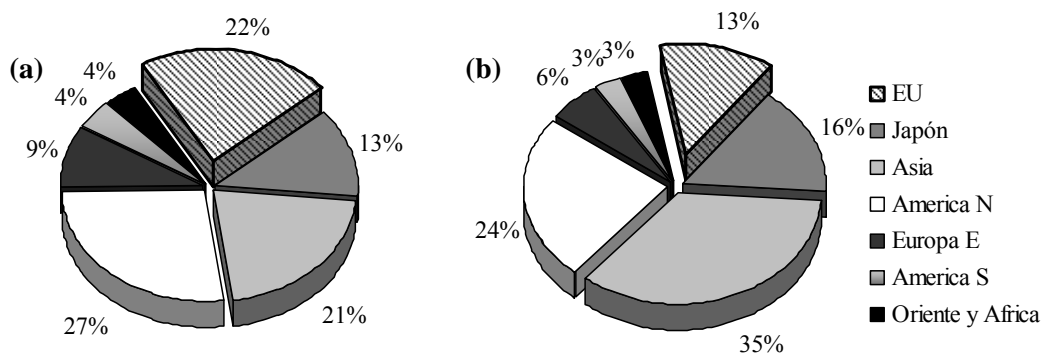


Figura 1.4. Distribución de la capacidad de producción de la fracción BTX en el mundo: (a) Benceno y (b) Tolueno y Xilenos.

Puesto que la demanda de tolueno es sustancialmente más baja que la del benceno y los xilenos, y además decrece cada año, una parte de su producción se destina a la interconversión a benceno y xilenos *vía* desproporción, hidrodealquilación o transalquilación con aromáticos- C_9 . Las mezclas de los compuestos aromáticos producidos no se separan y son difíciles de especificar y cuantificar. Anteriormente se incorporaban al *pool* de la gasolina, pero actualmente constituyen un volumen aún más importante y su valorización es apremiante, dada su baja demanda e inminente saturación de mercado por las actuales legislaciones ambientales (Weitkamp y cols., 2001).

Las fuentes de hidrocarburos aromáticos son las siguientes (CEFIC, 2005):

- *Reformado catalítico con vapor de agua para la producción de gas de síntesis y/o hidrógeno*: Es la fuente más importante de aromáticos, siendo el origen del 36 % del benceno, 87 % del tolueno y 73 % de los xilenos.
- *Craqueo con vapor o "steam cracking" para la producción de olefinas ligeras*: En este proceso se genera como subproductos hidrógeno y la denominada gasolina de pirólisis (Hoffer y cols., 2004) que contiene gran cantidad de aromáticos. El 34 % del benceno, el 10 % del tolueno y el 6 % de los xilenos tienen este origen.
- *Hidrodealquilación para incrementar el índice de octano de la gasolina*. Generando el 16 % del benceno consumido.
- *Desproporción del tolueno (TDP)*: El 8 % del benceno y el 21 % de los xilenos proviene de esta ruta.

- *Carbonatación, industria del carbón:* Los restantes 6 % del benceno y aproximadamente el 3 % del tolueno.

En el reformado catalítico se produce hidrógeno, cuya oferta se incrementa en las refinerías debido a los requerimientos de los procesos de hidrotratamiento, cada vez más severos (hidrodesulfuración, hidrogenitrificación, hidrodemetalización, hidrogenación, hidrocrackeo, etc.) para mejorar la calidad de la gasolina y el diesel, y en aras de minimizar las emisiones de compuestos perjudiciales. Las capacidades del reformado pueden reducirse en el futuro sólo si se ponen en funcionamiento a gran escala otros procesos para la producción de hidrógeno. Hoy por hoy, las únicas opciones viables son el reformado con vapor de agua del gas natural, LPG o gasolina ligera, y la oxidación parcial de los residuos de la destilación, combinadas con una reacción de cambio consecutivo del monóxido de carbono (Bauquis, 2000; Fritsch y Wolff, 2000). Estos procesos están comercialmente disponibles, sin embargo su puesta en práctica sería muy cara por lo que se deduce que es inverosímil una reducción considerable de las capacidades del reformado en un futuro cercano.

En Europa la principal fuente de benceno es el craqueo con vapor de agua ya que se utiliza como alimentación la nafta ligera y se obtiene un 21 % de gasolina de pirólisis (Hoffer y cols., 2004), compuesta por más de un 70 % de aromáticos (Dembny, 1999). Además, se espera que crezca esta fuente en los próximos años (Weitkamp y cols., 2001) incrementando notablemente la producción de benceno y xilenos y permaneciendo constante la de tolueno (Figura 1.5). La fuente dominante de tolueno y xilenos es el reformado catalítico (Figura 1.5) cuya corriente de salida consiste principalmente en benceno (10 %_m), tolueno (US EPA, 1999), aromáticos-C₈ (US EPA, 1999) y aromáticos-C₉ (10 %_m).

El crecimiento anual de la demanda del eteno y del propeno para los próximos 10 años es de 2.3 y 3.1 % respectivamente, comparado con el 1.5 % para benceno-xilenos y el 0.4 % para el tolueno (Zehnder, 1998; Oil Gas J., 1998). Esto hace esperar un aumento significativo de la producción de la gasolina de pirólisis.

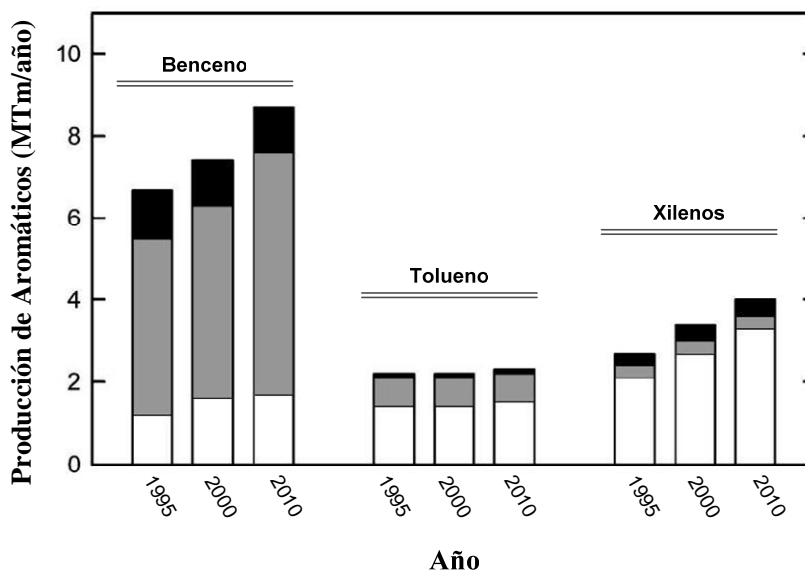


Figura 1.5. Producción de BTX en Europa excluyendo la fracción gasolína. *Leyenda: Blanco* ⇒ Reformado catalítico; *gris* ⇒ Craqueo con vapor; *negro* ⇒ Carbonatación del carbón.

Existen tres posibilidades para reducir la producción de la gasolína de pirólisis en las unidades de craqueo con vapor de agua (Dembny, 1999), maximizando a la vez la producción de eteno y propeno:

- 1) Aumentar la temperatura, lo que presenta serias limitaciones de material y de costes.
- 2) Modificar el diseño de los reactores, aumentando su número y disminuyendo su sección y longitud, para disminuir el tiempo de residencia. El efecto es el aumento de la pérdida de carga y dificultades de intercambio de calor.
- 3) Mejorar la alimentación. La naturaleza de la alimentación de la unidad ejerce una influencia muy fuerte en la composición. En la Figura 1.6 se aprecia dicha influencia en la composición de la corriente de salida del *steam cracker*. De esta forma, sustituyendo la nafta por LPG o mejor aun, etano, el rendimiento de eteno más propeno aumenta desde el 50 al 82 %_m y al 96 %_m respectivamente. Mientras, los rendimientos de gasolína de pirólisis disminuyen drásticamente desde el 36 %_m al 15 %_m y 1 %_m respectivamente. El hecho de alimentar gasóleo

(Figura 1.6), cosa que se realiza en el *steam cracker* de la refinería de Tarragona (Repsol YPF), disminuye muy significativamente el rendimiento de olefinas.

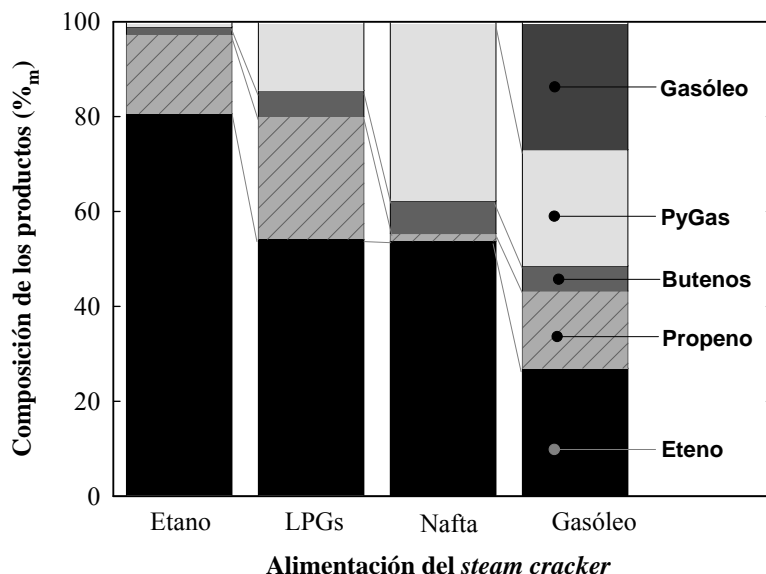


Figura 1.6. Composición de la corriente de salida de la unidad de craqueo con vapor al utilizarse distintas alimentaciones (abscisas).

Dado los índices de crecimiento de la demanda, sensiblemente más altos para el propeno que para el eteno, tal cambio de nafta a etano, como alimentación de la unidad de craqueo con vapor, sería solamente concebible si la demanda de propeno se cubriese por otros procesos, tales como la deshidrogenación directa del propano, el FCC o más concretamente el DCC⁵ del gasóleo de vacío (VGO), o por transformación de olefinas, conversión de 2-buteno y de eteno a propeno (Cosyns y cols., 1998).

Además, el etano no se comercializa a nivel internacional y puede ser utilizado solamente en lugares donde está localmente disponible (EE.UU. o en Oriente Medio) (Zehnder, 1998). En Europa se espera para el futuro próximo un aumento (Dembny, 1999; Petzny y Hälsig, 1999) o por lo menos un uso constante (Zehnder, 1998) de la nafta como materia prima del *Steam Cracker* (el 86 %_m en 1999), y en consecuencia está pendiente la necesidad de hacer viable la valorización de la gasolina de pirólisis.

⁵ *Deep Catalytic Cracking*, craqueo catalítico severo

La importancia de los productos derivados del carbón para la producción de los compuestos aromáticos BTX ha disminuido constantemente en las pasadas décadas. Sin embargo, el agua del horno de coque y el alquitrán del carbón continúan siendo fuentes muy importantes de compuestos aromáticos oxigenados y nitrogenados, siendo alguno de estos polinucleares. El coque metalúrgico, producto principal de la carbonización de carbón, sigue siendo una materia prima necesaria para la industria metalúrgica del hierro, y por lo tanto, no es esperable la potencial reducción de las capacidades de esta ruta. Por otra parte, debe considerarse que la cantidad de compuestos aromáticos producidos como subproductos en la carbonización de carbón está ya muy limitada (Figura 1.5).

En conclusión, una disminución significativa de la producción de los compuestos aromáticos es inverosímil o poco probable en el futuro, principalmente porque en los tres importantes procesos en los que los aromáticos son subproductos, se obtienen otras materias que tienen una consolidada demanda, como es el hidrógeno en el reformado, eteno y propeno en el craqueo con vapor de agua, y el coque metalúrgico en la carbonización de carbón.

1.1.4. DEMANDA, UTILIZACION COMO MATERIA PRIMA

Los hidrocarburos aromáticos se emplean fundamentalmente en la industria de los plásticos, si bien también forman parte de la composición de detergentes, disolventes y por último del *pool* de la gasolina. En las Figuras 1.7 y 1.8 se muestran esquemáticamente las vías de utilización como materia prima de la fracción BTX (CEFIC, 2000).

En el año 2000 la demanda de benceno en Europa crecía anualmente cerca del 3.0 % (Petzny y Hälsig, 1999) y el 3.5 % en todo el mundo (CEFIC, 2005). Se pronostica que este ritmo de crecimiento bajará al 1.6 % anual en la siguiente década (Zehnder, 1998). Más de la mitad del benceno producido se convierte a etilbenceno y a estireno (Figura 1.8), usados para la producción de poliestireno (PS), de caucho sintético de estireno-butadieno (SBR), y de caucho de acrilonitrilo-butadieno (ABS) (Weissermel y Arpe, 2003), un producto con un crecimiento esperado similar al del benceno.

Por otro lado, están emergiendo rutas alternativas para la producción de estireno, por ejemplo desde butadieno, que es otro compuesto del que existe exceso en el mercado (Ackermann y cols., 1999; Weissermel y Arpe, 2003). En esta situación es poco probable

el uso del benceno excedente para la producción adicional del estireno (Raichle y cols., 2001a).

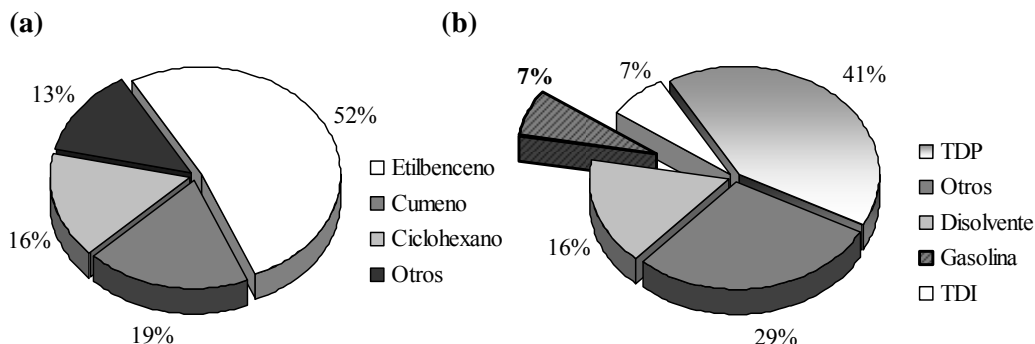


Figura 1.7. Distribución del uso de (a) benceno y (b) tolueno en la industria petroquímica en el año 2002. TDI = Diisocianato de tolueno y TDP = Desproporción del tolueno.

La segunda salida importante para el benceno es la síntesis de Hock para dar fenol y acetona vía cumeno. El cumeno se produce desde la Segunda Guerra Mundial por alquilación de benceno con propileno sobre un catalizador ácido y del orden del 95 % se utiliza como intermedio para la producción de fenol. Es interesante remarcar el cada vez mayor interés industrial del fenol, que en un 90 % se obtiene vía cumeno, y que juega un papel primordial en el mercado de policarbonatos (resinas sintéticas y termoplásticos vía bifenol A). Otros materiales derivados del fenol son las resinas fenólicas y el nylon-6.

Gracias al emergente mercado del poliuretano, la producción de anilina, que se sintetiza a partir del benceno vía nitrobenzénico, ha aumentado notablemente (CEFIC, 2000), y en los próximos años se puede esperar la misma tendencia. En contraste, el potencial de crecimiento del mercado de nylon (producción con benceno vía ciclohexano y ϵ -caprolactama, hexametildiamina (HMD) y ácido adípico o vía fenol) se considera un valor decreciente (Chem.Week, 1999). La tecnología de producción de fenol tiene un extraordinario desarrollo (Schmidt, 2005) y puede destacarse el interés por nuevos procesos que no tengan la acetona como subproducto.

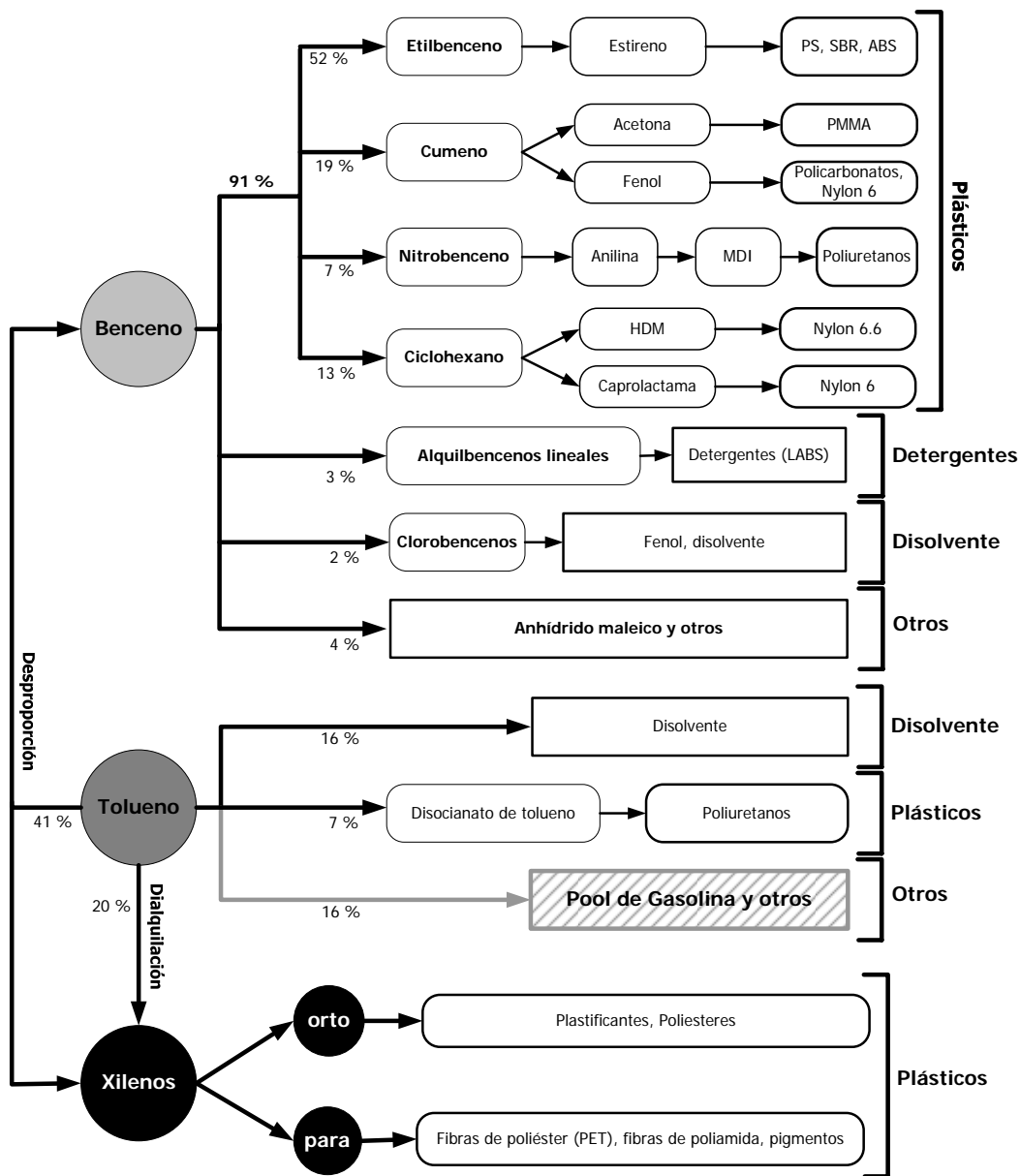


Figura 1.8. Usos petroquímicos actuales de la fracción aromática BTX en petroquímica.

Por otra lado, están surgiendo nuevas rutas de síntesis basadas en el benceno: (i) Síntesis del ácido adípico y adipodinitrilo a partir de butadieno (McCoy, 2000; Weissermel y Arpe, 2003); y los nuevos procesos de (ii) síntesis combinada HMD/ ϵ -caprolactama a partir del adipodinitrilo, y (iii) síntesis de ϵ -caprolactama a partir de butadieno y monóxido de carbono (Chem.Week, 1999; McCoy, 2000). La demanda para los otros dos productos derivados del benceno, léase los alquilbencenos y los clorobencenos lineales (clorobenceno y diclorobenceno), está estancada (CEFIC, 2000). Por último, el anhídrido maleico (la base para las resinas del poliéster) ya no se seguirá produciendo a partir de benceno (Weissermel y Arpe, 2003).

El tolueno es uno de los compuestos aromáticos con menores aplicaciones directas, y cerca de la mitad del total producido se convierte a benceno y xilenos (Ullmann, 2006). Esto se logra, bien por hidrodesalquilación térmica (ya obsoleta por su baja rentabilidad económica) o catalítica a benceno y metano, o bien *vía* desproporción con catalizadores ácidos, para dar benceno y xilenos (TDP). Existen dos opciones para este proceso: (i) El “Mobil selectivo de desproporción del tolueno” (MSTD), con selectividades a benceno y *para*-xileno de hasta 95 % (Hydrocarbon Process., 1991), y (ii) el proceso de Tatoray (Ullmann, 1996).

Otra forma de aprovechamiento del tolueno es su uso como disolvente, sobre todo de pinturas y pegamentos (Chem.Week, 1998). Pero esta ruta que requería 0.46 MTm/año en 1995 (Ullmann, 2006) ha ido disminuyendo rápidamente. Mantienen su atractivo comercial los procesos de conversión del tolueno en otro/s compuesto/s de mayor interés:

- Isocianato de tolueno (TDI), cuya producción en 1995 fue de 0.25 MTm para la industria del poliuretano (Ullmann, 2006). Existe una creciente competencia con el metanodifenil diisocianato (MDI), por lo que se esperan bajos crecimientos en la producción de TDI.
- Utilización para los mercados de fenol o ϵ -caprolactama, que son también accesibles a partir del tolueno *vía* ácido benzoico (Ullmann, 2006). Esta ruta sin embargo ha quedado obsoleta por sus bajos rendimientos y altos costes, así como por el desarrollo tecnológico de la obtención del fenol *vía* cumeno.
- La alquilación selectiva con eteno para dar p-metilestireno, compuesto que se deshidrogena y se polimeriza para dar poli-p-metilestireno, un material que, por su alta calidad, puede sustituir parcialmente al poliestireno convencional (Kaeding y cols., 1982; Chem. Eng. News, 1982).

El tolueno excedente era añadido al *pool* de la gasolina, hasta un 7 % (Figura 1.7), por su contribución al nivel de octanos, sin embargo esta cantidad se redujo al 5 % en el 2003 (Chem.Week, 2004) por las citadas legislaciones ambientales. Parece claro, que el tolueno es uno de los compuestos aromáticos que más dificultades tiene a la hora de encontrar salida en el mercado. Las posibles rutas de valorización de este compuesto serán analizadas en profundidad a lo largo de esta Tesis.

El segundo hidrocarburo aromático en volumen de producción es el *para*-xileno (1.4 MTm/año en Europa), con las cuotas de crecimiento anuales más elevadas hasta el 2005, 4.9 % en Europa (Zehnder, 1998) y 6.0 % a nivel mundial (Oil Gas J., 1998). La vía del ácido tereftálico y dimetil tereftalato sirve para la producción de fibras y películas, en concreto el tereftalato de polietileno (PET), material usado extensamente para las botellas y envases en un mercado que es muy dinámico en la actualidad. En contraste, el mercado para el *orto*-xileno es notablemente más pequeño, cerca de 0.5 MTm/año (CEFIC, 2000), y decrece continuamente (Zehnder, 1998; Petzny y Hälsig, 1999). El *meta*-xileno es el menos utilizado de los xilenos. Atendiendo a este desfase entre producción y demanda, es creciente la implantación de los procesos de isomerización para la producción del *para*-xileno a partir de sus isómeros. Entre estos procesos están el “Mobil de alta actividad en la isomerización” (MHAI) o el “Isomar” de UOP (Ullmann, 2006).

1.2. EL HIDROPROCESADO INDUSTRIAL

De los procesos de refinería que pueden llevar a cabo la valorización de los aromáticos, el que ha tenido una mayor implantación industrial es el hidroprocesado, tecnología que es apta para la obtención de productos de alto valor añadido (Weitkamp y cols., 2001; Chupin y cols., 2001).

Partiendo de que la mayor proporción de destilados medios que se genera en una refinería provienen de la unidad de FCC (Santes y cols., 2005) y que es aquí de donde parte la mayor fracción de aromáticos y azufre (90-99 %) presentes en estos combustibles (Valavarasu y cols., 2003), se pueden plantear tres situaciones del hidroprocesado respecto a dicha unidad: (a) En serie *a priori*, (b) en paralelo y (c) en serie *a posteriori*. Las dos primeras opciones implican el tratar alimentaciones de alto peso molecular, mientras que la última supone un acabado de los combustibles. Por otro lado, la utilización de catalizadores o aditivos en la FCCU para minimizar el contenido de aromáticos y azufre a la salida es insuficiente para conseguir combustibles con estos requerimientos (Humphries y cols., 2003; Lesemann y Schult, 2003a, b).

En este Apartado se pretende incidir en el diseño del reactor-catalizador de esta unidad industrial, para más tarde estudiar el hidroprocesado aplicado a corrientes pesadas de refinería y a combustibles de automoción.

1.2.1. LA UNIDAD DE HIDROPROCESADO

El hidroprocesado se define genéricamente como una etapa de refinería en la que la alimentación se trata en condiciones de alta presión de hidrógeno y alta temperatura (Gary y Handwerk, 2001). Los procesos de hidroprocesado emergieron en los años 20 en Leuna (Alemania), para obtener parafinas a partir del carbón. En 1931 la compañía inglesa ICI, ahora Zeltia, desarrolló una planta de hidrocraqueo para producir combustible de aviación a partir de alquitrán del carbón y gasóleo. Buena parte del combustible que utilizó la RAF durante la guerra procedía de este proceso. Después de la II Guerra Mundial se abandonó la utilización de este proceso porque las altas presiones utilizadas, de hasta 30 MPa (300 bar), y los espesores del reactor que de ellas derivaban, requerían inversiones demasiado elevadas.

A partir de 1960, el avance de los catalizadores permitió trabajar a menor presión, mejorando la conversión y la selectividad de la reacción. Este hecho, unido a la disponibilidad de hidrógeno en muchas refinerías, procedente del reformado con vapor, derivó en la construcción de un gran número de unidades, sobre todo en EE.UU. En Europa, la introducción del proceso fue más tardía, dado que las plantas se orientaban menos hacia la producción de gasolina y que el hidrógeno sólo estaba disponible en las grandes refinerías.

Por aquella época, empezaron a utilizarse zeolitas en el craqueo catalítico, *Mobil* y *Rowland Handsford* reconocieron el potencial que tenían las zeolitas para ser utilizadas en el hidroprocesado, sin embargo las limitaciones que plantea el azufre y el nitrógeno han restringido hasta la actualidad, las aplicaciones de éstas en estos procesos.

El hidroprocesado se puede dividir en (Speigh, 1999):

- Procesos con ruptura hidrogenolítica; hidrotratamiento destructivo o hidrocrqueo.
- Procesos sin ruptura hidrogenolítica; hidrotratamiento no-destructivo, hidrotratamiento o simplemente hidrogenación.

El principal objetivo del hidrotratamiento es la estabilización de los productos del petróleo eliminando compuestos no deseados (aromáticos, azufre o nitrógeno), mediante la reacción de la alimentación con hidrógeno (Gary y Handwerk, 2001), saturando los dobles enlaces de olefinas y aromáticos. El hidrotratamiento destructivo, al que se le refiere como hidrocrqueo (HC), implica la utilización de condiciones más severas, sobre todo en la temperatura, y supone, además de lo dicho para el hidrotratamiento, la ruptura de enlaces C-C, con objeto de transformar fracciones pesadas en otras más ligeras. El hidrocrqueo, a su vez, se puede subdividir en (Ing. Quím., 2000):

- **Hidrocrqueo de alta conversión (HC)** ⇒ Conversiones mayores al 50 %. Opera a presiones de entre 100-250 bar.
- **Hidrocrqueo medio, suave o *mild-hydrocracking* (MHC)** ⇒ Se emplea para obtener conversiones más reducidas, requiriendo por tanto menores presiones, menor consumo de hidrógeno e inversiones más moderadas.
- **Desencerado-Hidrodesencerado, *dewaxing-hydrodewaxing*** ⇒ La alimentación es gasóleo atmosférico, se emplea para la conversión de parafinas de alto peso molecular y opera a baja presión (35-80 bar).

Para dar luz a la nomenclatura industrial y científica que a veces lleva a confusión, en la Figura 1.9 se esquematizan los diferentes procesos que se engloban aquí bajo el nombre de hidroprocesado, abarcando desde la hidrogenación hasta la ruptura hidrogenolítica.

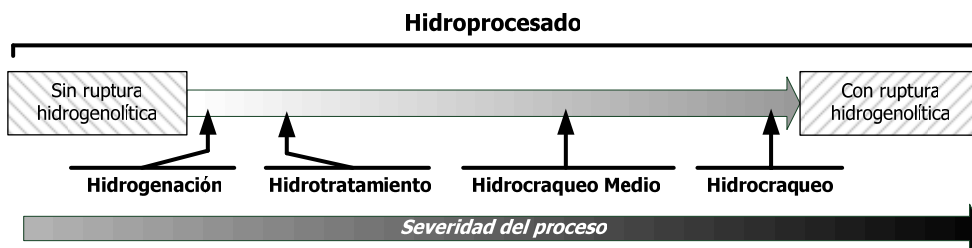


Figura 1.9. Esquema de reacciones presentes bajo el nombre de hidroprocesado. Dentro de epígrafe "severidad del proceso" se incluyen variables como acidez del catalizador, presión total, presión parcial de hidrógeno o temperatura.

Las reacciones que tienen lugar en el hidroprocesado son esencialmente las mismas y su importancia depende de la temperatura de operación, de la alimentación, del catalizador o de la presión parcial de hidrógeno. En general, pueden ser las siguientes:

- Hidrogenación (HYG)⁶; saturación de los dobles enlaces.
- Hidro craqueo (HC) y ruptura de anillo (RO); escisión de enlaces C-C.
- Hidrodesaromatización (HDA); eliminación de compuestos aromáticos.
- Hidrodesulfuración (HDS); eliminación de azufre en heteroátomos.
- Hidrodesnitrificación (HDN); eliminación de nitrógeno en heteroátomos.
- Hidrodesmetalización (HDM); eliminación de metales de la alimentación.
- Eliminación de haluros orgánicos y coque.

De esta forma, a partir de una alimentación y modificando las condiciones de operación, se pueden obtener un amplio espectro de productos, que van desde gases licuados del petróleo (LPG) hasta aceites lubricantes. La unidad es denominada con el nombre de la reacción para la cual fue inicialmente diseñada, valga de ejemplo "unidad de hidrodesulfuración", sin embargo bajo las condiciones industriales estándar es muy

⁶ Otros autores utilizan el acrónimo HYD para la hidrogenación

probable que en la misma unidad se den, aunque con diferente velocidad, todas las reacciones anteriores (Furimsky, 1998).

La situación de unidades de hidroprocesado dentro de la refinería depende fundamentalmente del objetivo final de dicha unidad. El hidrotratamiento es una tecnología profusamente aplicada al tratamiento final de muchas corrientes como gasolina, diesel o jet y puede haber más de una unidad en una refinería (Speigh, 1999). La unidad de hidrocraqueo (HCU) está menos difundida (una sola unidad, o ninguna, para toda la refinería) y su situación suele ir en paralelo a la unidad de craqueo catalítico. La primera trata corrientes con mayor contenido en aromáticos, azufre, nitrógeno y/o metales (Valavarasu y cols., 2003), mientras que la segunda corrientes más parafínicas.

Las variables más importantes en las reacciones de hidroprocesado son las siguientes:

- **Temperatura del reactor** ⇒ Generalmente sirve para el control de la conversión de productos, de tal forma que una variación de 10 °C puede duplicar la velocidad de reacción, si bien la conversión no experimenta una variación tan notable. Para compensar la pérdida de actividad del catalizador la temperatura se incrementa a razón de 0.1 °C por día.
- **Presión en el reactor** ⇒ El incremento de la presión total conlleva al desplazamiento de los equilibrios de saturación, mejorando la hidroconversión.
- **Velocidad espacial** (LHSV⁷ o WHSV⁸) ⇒ Tiempo que tarda una unidad de volumen o masa de alimentación en recorrer la misma cantidad de catalizador. Inversa del tiempo espacial.
- **Contenido en nitrógeno** ⇒ El nitrógeno molecular que tiene la alimentación es eliminado en forma de amoníaco, que se adsorbe en los centros ácidos del catalizador, envenenándolo.
- **Contenido en azufre** ⇒ Las reacciones de hidrosulfuración dan como producto H₂S que actúa inhibiendo la actividad de la fase metálica del catalizador.
- **Contenido de aromáticos polinucleares (PAH)** ⇒ Para evitar la condensación de los anillos aromáticos, sobre todo en las colas de las columnas de *stripping* y/o fraccionadores, es necesario la instalación de sistemas que puedan limpiar estos compuestos.

⁷ *Liquid Hour Space Velocity*, velocidad espacial horaria referida al volumen de catalizador

⁸ *Weight Hour Space Velocity*, velocidad espacial horaria referida a la masa de catalizador

- **Contenido de agua** ⇒ El contenido de agua en la alimentación debe ser menor a 25 ppm, ya que colapsa la estructura cristalina de la función ácida del catalizador, hecho que se conoce como *steaming*, a la vez que actúa aglomerando las tierras raras presentes como estabilizantes del catalizador.

Las condiciones típicas de las unidades de hidroprocesado industrial se muestran en la Tabla 1.2 (Ing. Quím., 2000; Gary y Handwerk, 2001; Valavarasu y cols., 2003). Se puede ver que gracias a un aumento de la temperatura y de la presión se consigue un régimen de hidrotratamiento diferente.

Tabla 1.2. Condiciones estándar de diversas unidades de hidrotratamiento industrial.

Condiciones	Hidrogenación (HYG)	Hidrocraqueo medio (MHC)	Hidrocraqueo (HC)
Temperatura (°C)	270-340	320-450	350-450
Presión total (bar)	7-207	50-100	100-250
H ₂ :Oil (m ³ /m ³)	360-500	300-700	800-2000
LHSV (h ⁻¹)	1.5-8.0	0.5-1.5	0.8-1.7

Existen decenas de licencias de hidroprocesado (McCarthy y cols., 1996; McVicker y cols., 2002; Du y cols., 2005) y este número crece cada año por dos motivos: (i) La flexibilidad del proceso y, (ii) por los nuevos requerimientos en la reformulación de combustibles, siendo las unidades de hidrotratamiento las piezas clave para conseguir dichos fines (Furimsky, 1998). Tal es así que muchas de las unidades originalmente diseñadas para un hidrotratamiento suave (unidades de HDS/HYG) están experimentando *revamps*⁹ (convirtiéndose en unidades de HDS/MHC o HC) para poder hacer frente a una mayor hidroconversión de los productos (Valavarasu y cols., 2003).

Las licencias coinciden en que las unidades han de tener tres secciones; (i) reacción, (ii) separación o fraccionamiento y por último, (iii) *facilities*¹⁰. Siendo la corriente a tratar el parámetro determinante a la hora de elegir el diseño (Furimsky, 1998), si bien el más frecuente con gran diferencia es el reactor de lecho fijo, con varias etapas de conversión o

⁹ Renovar el reactor, instalar alguna mejora que permita un aumento de la capacidad de diseño inicial

¹⁰ Operaciones auxiliares anexas a una unidad de este tipo; tratamiento de aguas ácidas, absorción con aminas y producción de hidrógeno generalmente

en varios reactores independientes (Figura 1.10). Para optimizar el uso del catalizador, minimizando los fenómenos difusionales y de caminos preferenciales, entre los lechos se disponen redistribuidores de flujo, p. ej. las licencias *Equi-Flow* de *Axens* y *Spider-Vortex* en el proceso *MAK-Fining* (*Mobil Technology Company*, *Akzo Nobel Catalysts*, *Kellogg Technology Company* and *Fina Research S.A.*).

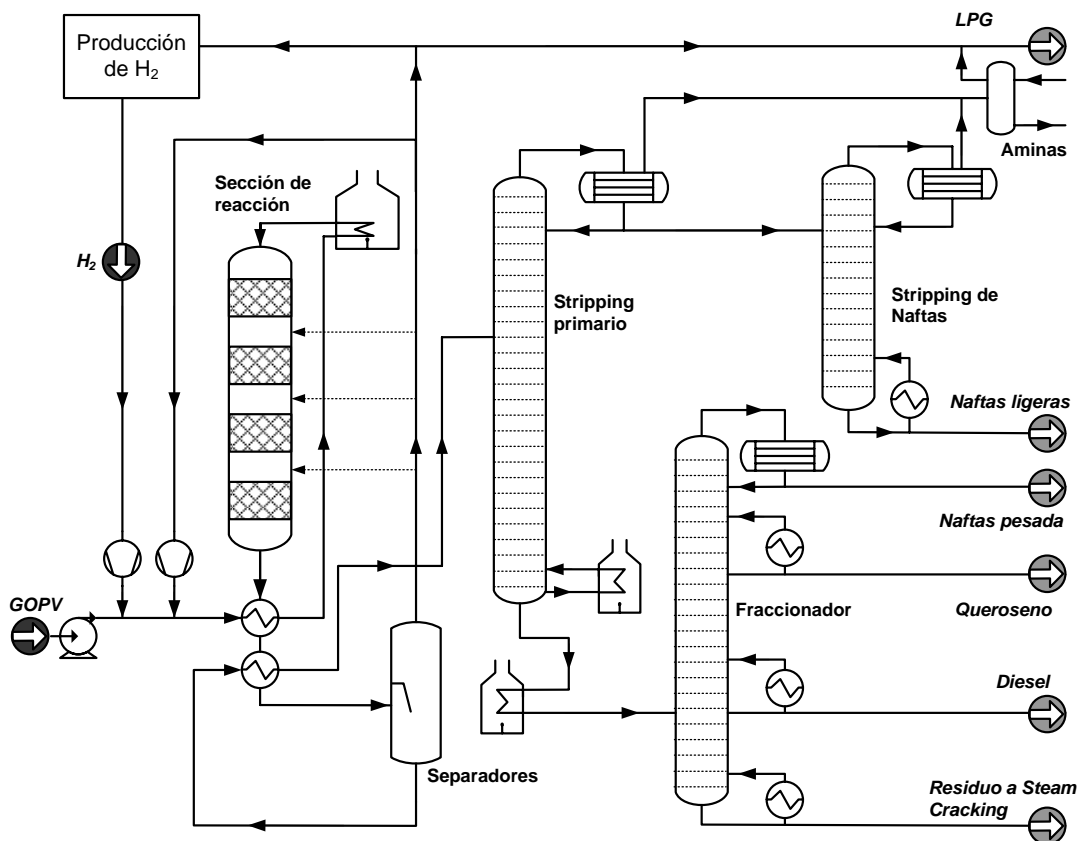


Figura 1.10. Diagrama de flujo simplificado de una unidad de hidroprocesado convencional. Alimentación estándar: GOPV = gasóleo pesado de vacío.

La alimentación se mezcla con un gas rico en hidrógeno, antes o después del precalentamiento, donde llega a temperaturas de 260-427 °C, dependiendo de la unidad. El producto de reacción se enfría hasta aproximadamente 30 °C y se separa el hidrógeno, para su recirculación, mientras tanto el producto más pesado se lleva a fraccionamiento.

Si en el proceso se ha llevado a cabo una hidrodesulfuración, en la cabeza de la columna obtendremos hidrocarburos ligeros mezclados con H_2S , con lo cual es necesaria otra etapa de eliminación de este compuesto.

La sección de reacción suele consistir en una sucesión de lechos catalíticos, cada uno de los cuales tiene una finalidad distinta. Las primeras etapas se destinan a la eliminación de heteroátomos (HDS, HDN y HDM). En el caso de utilizar metales nobles, en fases posteriores es necesario separar previamente el H_2S generado en la HDS por problemas de envenenamiento de los centros (Song y Ma, 2003). En el caso de utilizar catalizadores zeolíticos será necesario desprenderse del NH_3 generado por la HDN que produce la neutralización de los centros ácidos del catalizador (Ohshio y cols., 2004). La implantación de una HDA severa implica la utilización de catalizadores de elevada actividad y consiguientemente, la opción lógica es colocar este lecho catalítico en último lugar.

Los catalizadores convencionales de hidrotratamiento industrial tienen una fase metálica de cobalto, molibdeno, níquel, tungsteno y/o vanadio que se activa desde su estado oxidado a su estado metálico o sulfurado. Esta fase metálica está soportada en alúmina o en zeolitas ácidas. La fase metálica promueve las reacciones de saturación con hidrógeno (HYG, HDS, HDN) mientras que el soporte, si es lo suficientemente ácido, promueve las reacciones de ruptura de enlaces C-C. Todas estas características serán analizadas en profundidad en puntos posteriores.

Dado el gran volumen de aromáticos que es necesario transformar de los destilados medios, Stanislaus y Cooper (1994) y Speight, (1997) opinan que las unidades de hidrotratamiento actuales no están preparadas para tales metas, haciéndose necesario la implementación de nuevos catalizadores y diseños de reactores más eficaces. En este sentido se desarrollan catalizadores más activos; (i) basados en metales nobles, como el platino, paladio y rodio, (ii) con soportes zeolíticos que presentan una acidez muy superior y la posibilidad de utilizar su estructura cristalina para aumentar el rendimiento de ciertos productos, lo que se conoce como *selectividad de forma*. Por otro lado los materiales zeolíticos ayudan en la actividad catalítica del metal soportado, incrementando su actividad (Galperin y cols., 2003).

Con todo, el coste de una unidad de hidrocrqueo (aproximadamente $136-235 \cdot 10^6$ US\$ de 1999) es notablemente superior al de una unidad FCC, del orden de cuatro veces más. Sin embargo la versatilidad de la operación de hidrocrqueo abre las siguientes posibilidades: (i) Valorización de corrientes de bajo valor añadido; (ii) eliminación de

productos no deseados tales como el azufre, el nitrógeno o metales; (iii) obtención de un amplio abanico de productos de alto valor añadido. Estos factores hacen que sea una tecnología de creciente implantación en las refinerías y que sea considerada como la unidad cuyo desarrollo influirá más en la reformulación de la gasolina (Gary y Handwerk, 2001). Por último es interesante subrayar que esta unidad se perfila como la más firme candidata para valorizar corrientes de desecho especialmente refractarias, por su alto porcentaje de aromáticos, para producir productos de valor añadido (Weitkamp y cols., 2001).

1.2.2. HIDROPROCESADO DE FRACCIONES PESADAS DE REFINERIA

La creciente demanda prevista en los próximos años de destilados medios y productos ligeros está inclinando la balanza comercial en detrimento de las fracciones más pesadas (Figura 1.11) obligando a las refinerías al hidroprocesado de estas fracciones para mejorar la relación H:C a la vez de disminuir el peso molecular. Por estos motivos se tiende a ***procesos con ruptura hidrogenolítica***.

Las alimentaciones pesadas tienen un alto contenido en PAH y presentan un reto tecnológico para su valorización, siendo el hidroprocesado la vía comúnmente más aceptada, bien en paralelo o en serie con las unidades de FCC. Speight (1999) enumera las ventajas de hidroprocesado previo de la alimentación del FCC: (i) Mejora del rendimiento de destilados medios y gasolina; (ii) mejora de la composición de los productos en términos de contenido de aromáticos, azufre, nitrógeno y metales; (iii) el azufre que produce corrosión en FCCU es eliminado de la alimentación; (iv) los productos requieren menos tratamientos de “acabado”, (v) se disminuye el rendimiento de coque y se mejora la conversión. Los estudios de Pitchel y Hartkamp (1994) revelan que un MHC severo con zeolitas, previo al FCC, puede ser más rentable económicamente que un MHC suave con catalizadores amorfos.

Lappas y cols. (1999) han estudiado la relación entre el contenido de aromáticos de la alimentación del FCC y el de la gasolina producida. El hidrotratamiento previo conduce a un menor rendimiento de aromáticos, olefinas y diolefinas, además de una menor deposición de coque en el catalizador. Estos autores proponen una expresión para relacionar el contenido de AH en gasolina con parámetros propios de la alimentación

(MeABT¹¹, SG¹², RI¹³ y contenidos de azufre y nitrógeno molecular) y variables de proceso del FCC: WHSV y temperatura.

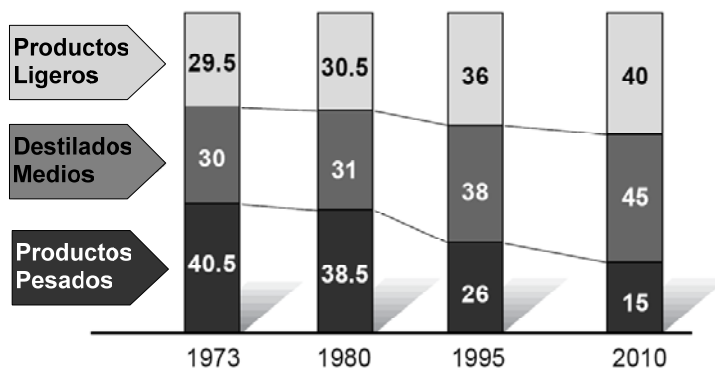


Figura 1.11. Porcentaje de la demanda a nivel mundial de fracciones petrolíferas.

El pretratamiento con hidrógeno de la alimentación del FCC no sólo mejora la composición de los destilados medios sino que también aumenta su rendimiento en detrimento de gases secos, aceites de ciclo y coque (Salazar-Sotelo y cols., 2004). P. ej., una unidad de MHC previa al FCC puede incrementar un 20 % el rendimiento de gasolina, disminuyendo un 7 % el LCO, un 12 % el residuo y un 1 % el coque (Bhaskar y cols., 2002a, b; Valavarasu y cols., 2003). Estas mejoras han sido constatadas por otros autores (Pankaj y cols., 1997; Shorey y cols., 1999; Zeuthen y cols., 2002).

Las fracciones pesadas de refinería plantean diversos problemas a la hora de su hidrotreamiento, los cuales son particularmente importantes cuando existen notables concentraciones de asfaltenos o contenidos elevados de metales, azufre o nitrógeno (Ohshio y cols., 2004; Ancheyta y cols., 2005; Santes y cols., 2005). En estas condiciones es necesario replantearse el diseño para que se pueda operar en estado estacionario durante un periodo de tiempo aceptable. En este sentido y dado el cada vez mayor interés por valorizar corrientes muy pesadas, están surgiendo nuevos diseños de reactor donde el catalizador desactivado es reemplazado durante la operación (Furimsky, 1998):

¹¹ *Mean Average Boiling Point*, punto de ebullición promedio

¹² *Specific Gravity*, gravedad específica

¹³ *Refractive Index*, índice de refractariedad

- **Reactores de lecho móvil** ⇒ El sistema de hidroprocesado *trickle-bed* más conocido es el *reactor tipo bunker de Shell* (Figura 1.12a), que combina las ventajas del reactor de lecho fijo con las de uno con circulación de catalizador. Tanto el catalizador como la alimentación se introducen por la parte superior, de esta forma a la entrada siempre existe catalizador fresco. Por la parte inferior sale la corriente de productos y se recoge un fango o *slurry* de catalizador mezclado con un transportador.
- **Reactores de lecho fluidizado burbujeante** ⇒ Este reactor representa, probablemente, la culminación en el diseño de reactores de hidroprocesado, su licencia esta comercializada bajo las denominaciones de *H-Oil*, *LC-Fining* y *T-Star*. Las tres versiones poseen multitud de similitudes, el modelo original corresponde a *H-Oil*. En la Figura 1.12b se muestra como la alimentación es introducida por la parte inferior del reactor para que se produzca la fluidización.

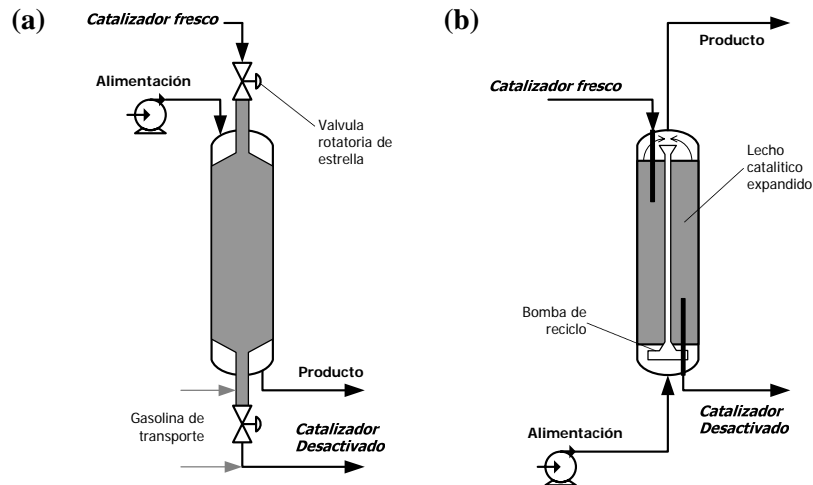


Figura 1.12. Esquema de dos plantas para el hidroprocesado de corrientes pesadas de refinería: (a) Reactor *trickle bed* de lecho móvil y (b) reactor de lecho fluidizado.

Una de las ventajas más significativas de los reactores de lecho fluidizado es que necesitan partículas catalíticas más pequeñas, con lo que se minimizan los efectos difusionales y puedan alcanzarse mejores conversiones. Estos hechos unidos a su versatilidad, indican que el reactor de lecho fluidizado tiene buenas expectativas futuras.

La licencia de *T-Star* permite operar en un régimen de MHC con conversiones del 35-70 % gracias a presiones parciales de H₂ de entre 50-110 bar (Billon y cols., 2005). Los procesos de *H-Oil* y *RC-Fining* suelen operar en régimen de HC aunque con varios regímenes (Furimsky, 1998): (i) Baja conversión (< 65 %); donde se consigue un 1 %_m de azufre; (ii) alta conversión (90 % aprox.); casi total destrucción del gasóleo tratado.

A pesar de todo, siempre que la alimentación lo permita, se tiende aún a usar el reactor de lecho fijo, ya que requiere menores inversiones, no necesita equipos de circulación de sólidos, y es sencillo el control y el aprovechamiento del calor generado. Siempre, eso sí, que los periodos de vida útil del catalizador estén entre 2 y 4 años, hecho que sucede industrialmente incluso tratando GOPV (Billon y cols., 2005).

Los catalizadores utilizados en el tratamiento de corrientes pesadas de refinería con elevados contenido de PAH son prácticamente análogos al resto de los utilizados en el hidroprocesado, si bien la posible utilización de metales nobles y zeolitas está restringido al contenido de azufre y nitrógeno de la alimentación.

1.2.3. HIDROTRATAMIENTO DE COMBUSTIBLES DE AUTOMOCION

Las reformulaciones en los combustibles de automoción, fruto de las legislaciones medioambientales, prevén un contenido máximo en aromáticos del 22 %_v en la gasolina y menores al 35 %_v en el diesel (Tabla 1.1). Reducciones análogas son aplicables al contenido de azufre. Magyar y cols. (2005) opinan que con el hidroprocesado de corrientes pesadas de refinería no se pueden alcanzar las especificaciones de azufre (menos de 10 ppm) y aromáticos en la gasolina y el diesel, por lo que es necesario otra etapa de hidroprocesado.

El objetivo principal de este hidrotratamiento, conocido como *hidroacabado*¹⁴, es el de alcanzar las especificaciones dadas por las legislaciones. Es una etapa menos severa que el tratamiento de corrientes pesadas para no disminuir el peso molecular medio o la temperatura de ebullición de la mezcla.

Atendiendo a los dos principales combustibles; la gasolina y el diesel, debe entenderse cada uno desde un enfoque diferente. En el caso de la gasolina, dado que es una fracción ligera, es imprescindible minimizar el craqueo porque disminuiría el

¹⁴ También llamado *hydrofinning*

rendimiento de esta fracción. Por otro lado, la hidrogenación debe ser suave, ya que las corrientes de salida del FCC son notablemente olefinicas (20-30 %_v) y su saturación conlleva la disminución del índice de octano (Magyar y cols., 2005; Bremaud y cols., 2005). Partiendo de la mayor energía requerida para la hidrogenación del anillo aromático, debida a la resonancia, se hace difícil pensar en un hidrotratamiento selectivo de compuestos aromáticos respecto a los olefinicos. En conclusión el *hidroacabado* de gasolina no persigue una reducción significativa de compuestos aromáticos, sí la de azufre. Para contrarrestar el efecto de la disminución del índice de octano se suele llevar a cabo una isomerización sobre catalizadores ácidos a bajas temperaturas.

El *hidroacabado* de diesel es un proceso muy extendido, basta con señalar que el 83.5 % de esta fracción consumida en EE.UU. en el año 2000 había sufrido algún hidrotratamiento, además, es de esperar que este porcentaje crezca notablemente en los años venideros (Song y Ma, 2003). Por otro lado, dado que la mayor proporción de los aromáticos y azufre presentes en el diesel proviene del LCO y que éste es un corte con intervalo de puntos de ebullición muy estrecho, algunos autores, como alternativa al *hidroacabado*, proponen la separación en componentes del aceite de ciclo evitando su adición a los combustibles (Gerristen y cols., 2000; Song y Ma, 2003) o su realimentación al FCC (Mayo, 1999). El hecho negativo de esta ruta es que así se disminuye un 3 % la producción de diesel.

Según la clasificación de Stanislaus y Copper (1994), la fracción aromática mayoritaria en la gasolina es la correspondiente a AH; benceno y alquilbencenos mientras que en el diesel corresponde a PAH; benzoparafinas (tetralina, decalina o ciclohexilbenceno), naftalenos, bifenilos e indanos. Mientras la hidrogenación de la fracción AH implica la disminución del RON¹⁵ en la gasolina (la ruptura del anillo y posterior isomerización puede aliviar esta caída (Figura 1.13a)), en el caso de las fracciones PAH del diesel, tanto la hidrogenación como la apertura de anillo selectiva aumentan el índice de cetano (Figura 1.13b), sin disminuir significativamente el punto de ebullición de la mezcla (Cooper y Donnis, 1996; Song y Ma, 2003).

Según lo expuesto, el hidrotratamiento de gasolina requiere *procesos sin ruptura hidrogenolítica*, mientras que para el diesel son necesarios *procesos con ruptura hidrogenolítica selectiva*.

¹⁵ *Research Octane Number*, numero de octano teórico según Anderson y cols. (1972)

El reactor de hidroprocesado de combustibles es, en la mayor parte de las licencias actuales, de lecho fijo (Figura 1.10) gracias a las facilidades de control que presenta y la gran vida útil que presentan los catalizadores. El diseño de estos dos, reactor-catalizador, esta íntimamente ligado como se verá a continuación.

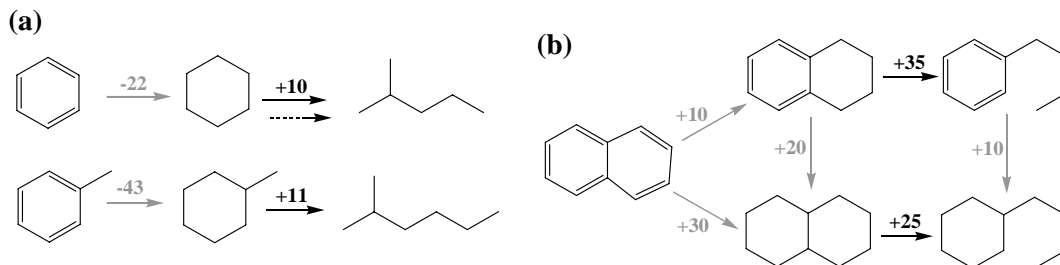


Figura 1.13. Variación de los índices de (a) octano (Anderson y cols., 1972) y (b) cetano (Arribas y cols., 2004a) en los combustibles de automoción debida al hidroprocesado de diversos compuestos aromáticos. Línea gris = hidrogenación, línea negra continua = RO y línea negra discontinua = isomerización.

Los catalizadores más utilizados en el hidroprocesado de combustibles están basados en sulfuros bimetalicos (NiMo, CoMo) soportados en sólidos amorfos levemente ácidos (Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Song y Ma, 2003). Ali y Siddiqui (1997) constataron experimentalmente como esta clase de catalizadores sufre grandes limitaciones de actividad para la HDA severa de LCO, lo que hace necesario mayores temperaturas para alcanzar iguales conversiones donde el equilibrio termodinámico es predominante. Por todo ello existe la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores más activos a menor temperatura (Cooper y Donniss, 1996). Los mejores candidatos son los metales nobles, lo que hace necesario un proceso en dos etapas; primero una HDS severa, eliminación de H_2S y por último, la mencionada HDA.

Existen diversas licencias de hidroprocesado que utilizan dos etapas y catalizadores basados en metales nobles, entre los que se pueden destacar las de Shell (Lucien y cols., 1994; Stork, 1996), Haldor-Topsøe (Cooper y cols., 1994), IFP^{16} (Marchal y cols., 1994) y SynSat de Criteriummus (Suchanek, 1996; Maxwell, 1997), que tomaremos como ejemplo y que es un proceso con un sólo reactor y múltiples lechos catalíticos. Los primeros (generalmente dos) tienen el objetivo de eliminar heteroátomos para lo que se

¹⁶ Institut Français du Pétrole, Instituto Frances del Petroleo

disponen catalizadores sulfurados de NiMo. Posteriormente hay una eliminación del gas intermedio y finalmente un lecho catalítico basado en metales nobles sobre zeolitas. Existe una variante, denominada *SynShift*, cuyas zeolitas en el proceso de HDA son más ácidas, con lo que se favorece la RO selectiva. Las presiones utilizadas oscilan entre 30-60 bar, con temperaturas entre 315-400 °C (ABB, 1998) dependiendo de las propiedades de la alimentación y de la hidroconversión deseada.

La mayor implantación de los metales nobles en los catalizadores de este tipo de procesos es función de la *tioresistencia* de los mismos. Los parámetros deseadas para una alta estabilidad en presencia de azufre son: (i) Distribución bimodal del tamaño de poro, (ii) diferenciación de *tioresistencia* (iii) *spill over* de hidrógeno, (iv) selectividad de forma y (v) alta acidez del soporte (Song, 1999):

- i. Depositando el metal en dos tipos de poro se crean dos tipos de partículas metálicas: Tipo I; tamaño grande y II; pequeño. Cada tipo de partícula tiene una *tioresistencia* diferente.
- ii. Es de esperar que las de tipo II (depositadas en poros del soporte más estrechos) tengan mayor resistencia al H₂S gracias a una interacción más fuerte con el soporte. Por otro lado, la selectividad de forma del soporte impide que el azufre orgánico envenene estas partículas de tipo II, manteniéndolas activas para formar especies de hidrógeno *spill over*.
- iii. Las de tipo I pueden ser envenenadas con azufre, pero las tipo II, que aún siguen activas, donan hidrógeno *spill over* para la regeneración de las primeras, de tipo I. De esta forma el catalizador alcanza una actividad estacionaria.

Por último, son numerosas las referencias bibliográficas que relacionan la mayor *tioresistencia* del catalizador al aumentar la acidez del soporte (Reyes y cols., 1997; Egia y cols., 1998a; Yasuda y cols., 1999a; Simon y cols., 2001; Thomas y cols., 2002; Song y Ma, 2003; Venezia y cols., 2004; Du y cols., 2005).

1.3. HIDROCRAQUEO DE AROMATICOS LIGEROS PARA LA OBTENCION DE PARAFINAS C₂₊

La valorización de los compuestos aromáticos ligeros (hasta C₉) supone un gran reto industrial que ha propiciado el desarrollo de nuevas rutas, de entre las cuales la que mayor atención ha recibido es la propuesta por Weitkamp y cols. (2001). Esta vía supone el hidrocraqueo en una o dos etapas, para la obtención de una corriente óptima para ser alimentada en la unidad del craqueo con vapor de agua. A lo largo del siguiente punto se pretende estudiar esta ruta de valorización, así como sus condiciones de reacción, desarrollo e implantación de en el esquema de una refinería.

Cuando una alimentación aromática se trata en condiciones de ruptura hidrogenolítica se obtienen isoalcanos y/o alcanos ligeros lineales (que se denominarán n-alcanos C₂₊ o parafinas ligeras). La selectividad de uno u otro grupo es función de las condiciones de reacción, la cual se puede llevar a cabo en una sola etapa (hidrocraqueo) o en dos (hidrogenación más ruptura de anillo), tal y como muestra la Figura 1.14.

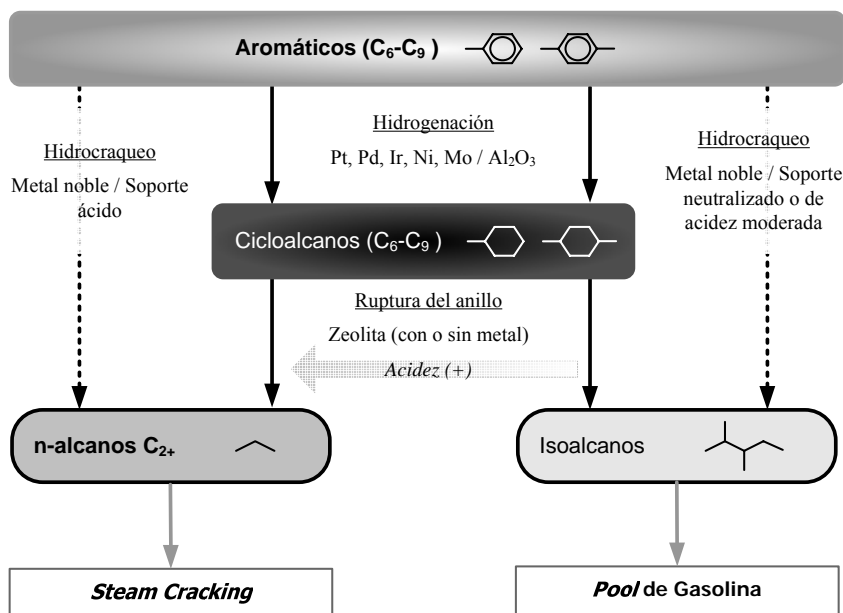


Figura 1.14. Esquema de las reacciones y selectividades posibles en la valorización de aromáticos ligeros mediante hidroprocesado, en una (flecha discontinua negra) o en dos etapas (flecha continua negra) y sus posibles usos (flecha continua gris).

Los isoalcanos son muy deseados para el *pool* de gasolina porque tienen un elevado índice de octano y las emisiones a las que da lugar su combustión son notablemente más inocuas que las correspondientes de naftenos y aromáticos. Los n-alcanos C_{2+} pueden, a su vez, alimentarse a la unidad de craqueo con vapor de agua para maximizar la producción de olefinas ligeras (Figura 1.6). Tanto los isoalcanos como las olefinas ligeras son productos cuya demanda crecerá significativamente en los próximos años (Zehnder, 1998).

Las olefinas ligeras son particularmente interesantes desde el punto de vista industrial atendiendo al mercado de los plásticos. Concretamente el eteno y propeno tienen un crecimiento anual previsto para la próxima década del 2.3 y 3.1 % respectivamente, mientras que la demanda de benceno-xileno y tolueno se incrementará 1.3 y 0.4 % en cada caso. Solamente el 28 % del propeno presumiblemente requerido en el año 2010 tendrá una fuente diferente a la del craqueo con vapor, tales como (i) el craqueo catalítico estándar (FCC) o severo (DCC) y (ii) la deshidrogenación directa desde propano (Zehnder, 1998).

Para el hidroprocesado de aromáticos ligeros en una sola etapa (hidrocraqueo) se necesitan catalizadores bifuncionales con una función metálica que catalice la hidrogenación y otra ácida para el craqueo. Se utilizan metales en forma reducida o sulfurosa sobre un soporte de alúmina, zeolita o sílice-alúmina (Weitkamp y cols., 2000b; Raichle y cols., 2001a), p. ej. Ni/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ o Pd/HZSM-5. Es necesaria una alta presión parcial de hidrógeno (aprox. 50 bar) y temperaturas entre 300 y 500 °C para asegurar la ruptura hidrogenolítica del enlace C-C. El parámetro más importante que regula la selectividad de la reacción a isoalcanos frente a n-alcanos C_{2+} es la severidad de la reacción: A mayor acidez del soporte, temperatura y presión parcial de hidrógeno, mayor rendimiento de n-alcanos C_{2+} (Raichle y cols., 2001d, 2003a).

La primera etapa del proceso en dos fases consiste en la saturación de los dobles enlaces del anillo aromático para producir naftenos. Los productos derivados de la fracción BTEX (ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano y dimetilciclohexanos) tienen un interés limitado como productos finales (Weitkamp y cols., 2001; Raichle y cols., 2003b), por lo que se hace necesaria una segunda etapa de craqueo o ruptura de anillo.

La etapa de hidrogenación se realiza bajo las condiciones de hidrotratamiento estándar con catalizadores de función metálica. La segunda etapa, ruptura de anillo hidrogenolítica, se realiza bien con catalizadores monofuncionales ácidos, o bien con

bifuncionales (Du y cols., 2005). La fase metálica de estos últimos tiene la función de hidrogenar todos los dobles enlaces generados en el craqueo, a la vez que se minimiza la deposición de coque. De todas formas, la función ácida es el agente determinante de la distribución final de productos (Galperin y cols., 2003).

1.3.1. LAS PARAFINAS C_{2+} COMO ALIMENTACION SINTETICA EN EL CRAQUEO CON VAPOR

El craqueo con vapor es un proceso de refinería que tiene como objetivo la producción de olefinas ligeras, mediante el tratamiento térmico o pirólisis de una alimentación pesada. Este proceso es la fuente más importante de eteno en la industria (por ello suele denominarse también planta de eteno o etileno), sin embargo la alimentación juega un papel primordial en la selectividad de este compuesto (Figura 1.6). De tal forma, partiendo de un GOPV se obtienen rendimientos del 20 % de eteno, mientras que alimentando etano dicho rendimiento crece hasta el 80 % a la vez que se minimiza la producción de coque en la unidad (Raichle y cols., 2003b; Ullmann, 2006). Debido a la endotermicidad del proceso, se requiere la utilización de altas temperaturas (800-900 °C) para cuyo objetivo se utiliza el vapor que no tiene otra función que la de donar calor a la corriente de entrada, no reacciona químicamente con la misma y se separa a la salida del reactor.

La alimentación más usual, sobre todo en Europa, es nafta, fracción C_5 - C_6 procedente de la destilación directa de crudo (Dembny, 1999). Siendo los productos:

- **Olefinas ligeras** como productos principales de reacción, las cuales se emplean para la industria de los plásticos.
- **Metano**, se separa a la salida del reactor y se utiliza el calor de su combustión para donar el calor necesario al vapor de agua.
- **Hidrógeno**, subproducto de reacción que puede ser destinado a otros procesos.
- **Gasolina de pirólisis**, una corriente con elevado contenido de aromáticos ligeros (60-70 %) y fuente predominante de estos compuestos en la industria de refino Europea.

Weitkamp y cols. (2001) proponen la valorización de la gasolina de pirólisis, utilizando el hidrógeno generado en la unidad para hidrocraquearla, produciendo una corriente con elevado contenido de n-alcenos C_{2+} . La alimentación de estos compuestos eleva notablemente el rendimiento de eteno y propeno a la vez que disminuye la cantidad de nafta requerida, la deposición de coque y la temperatura necesaria en el reactor (Ullmann, 2006). La Figura 1.15 representa el balance de materia y energía simplificados de una unidad de *steam cracking* con recirculación del hidrógeno y valorización de la gasolina de pirólisis.

Dos parámetros importantes en el control de la unidad de craqueo con vapor de agua y que tienen que ser minimizados son: (i) La deposición de coque, y (ii) el contenido de inertes en la alimentación: metano, aromáticos y cicloalcanos (Dembny, 1999; Ullmann, 2006). La generación de coque es un grave problema particularmente cuando se alimenta corrientes como nafta o GOPV, debido a que el coque empeora significativamente el intercambio de calor y disminuye la selectividad de olefinas. Es un hecho comprobado que diversos metales del propio reactor, concretamente el níquel, catalizan las reacciones de formación de coque (Ullmann, 2006). Por ello se utilizan aceros con composiciones específicas e interiores con recubrimiento inerte.

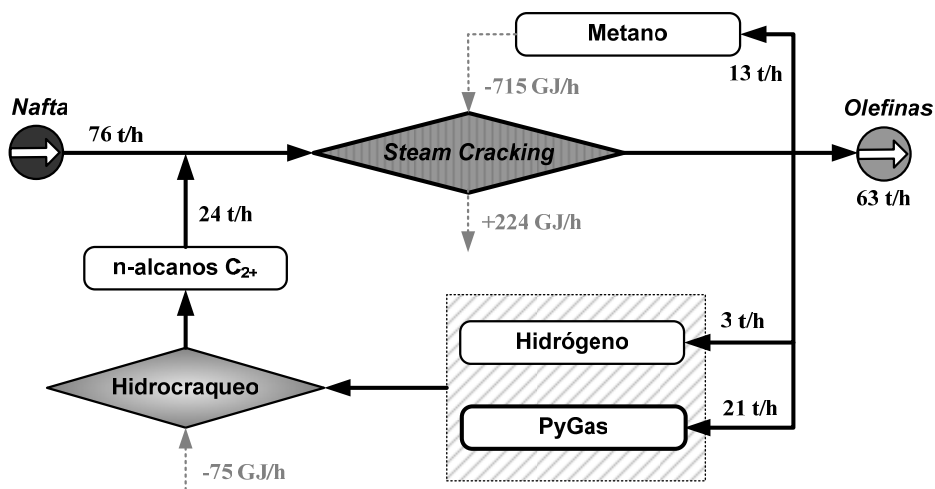


Figura 1.15. Balances de materia y energía simplificados de una unidad de craqueo con vapor operando en combinación con una unidad de hidrocrqueo de la gasolina de pirólisis

1.3.2. METODO EN DOS ETAPAS, EL PROCESO ARINO®

Ringelhan y cols. (2004) han propuesto la valorización de aromáticos ligeros mediante el hidroprocesado en dos etapas: (i) Hidrogenación del anillo aromático, y (ii) ruptura de anillo nafténico generado para la producción de una corriente sintética a la unidad de craqueo con vapor, mediante el denominado proceso ARINO® (Aromatic RING Opening) desarrollado por el consorcio *Linde, VEBA Oil y Süd-Chemie*.

1.3.2.1. PRIMERA ETAPA: HIDROGENACION DEL ANILLO AROMATICO

La hidrogenación de aromáticos supone la ruptura de los enlaces π del carbono a la vez que se crea un desplazamiento de carga que favorece la formación de enlaces σ C-H. Gracias a la mencionada y calculada energía de resonancia (Punto 1.1.1) la severidad del proceso ha de ser mayor que para hidrogenar un cicloalqueno o un alqueno y dado que es una reacción exotérmica reversible, y disminuye el número de moles totales, está favorecida por: (i) Altas presiones totales, (ii) altas presiones parciales de hidrógeno, y (iii) temperaturas moderadas (Gary y Handwerk, 2001; Raddi de Araujo y Schmal, 2002).

El desplazamiento de carga y por tanto la actividad hidrogenante se consigue gracias a un catalizador heterogéneo de uno de los siguientes tipos (Matar y cols., 1986; Cairon y cols., 2003):

- Metales Raney, tales como el Ni-Raney que son catalizadores básicos.
- Óxidos de metales soportados, como el óxido de Mo sobre alúmina.
- Sulfuros de metales soportados, como el sulfuro de Ni sobre alúmina.
- Metales nobles soportados, como el Pt/HZSM-5.
- Sólidos de alta acidez, zeolitas o zirconia.

Todos estos materiales tienen en común grupos aceptores de electrones, bien por orbitales d sin llenar o bien centros Lewis, que crean un efecto atrayente de los electrones de los orbitales π del anillo bencénico que promueve su adsorción. De entre todos estos catalizadores los más activos son los de metales nobles, si bien son los más sensibles al envenenamiento por azufre (Masalska, 2001; 2005). Esta indisposición puede solventarse con un proceso de hidrodesulfuración previo (Cooper y Donnis, 1996). Además, considerando el extendido criterio de que el contenido de heteroátomos (azufre y

nitrógeno) de una fracción crece parejo con la temperatura de ebullición media del corte (Song y Ma, 2003), es de esperar que la concentración de azufre en la gasolina de pirólisis sea moderada.

Para evaluar la actividad catalítica en esta reacción se utiliza el número de moléculas aromáticas hidrotratadas por unidad de tiempo y por átomo superficial de metal activo, lo que se conoce como “*Turn Over Frequency*” (Christoffel y Paal, 1982).

La comprobada existencia de un máximo en la conversión respecto a la temperatura puede ser debida, según se aprecia en la bibliografía, a dos factores:

- Si se utiliza un catalizador de actividad moderada (p. ej. NiS/Al₂O₃) el máximo aparece cerca de 300 °C y la disminución se debe al control termodinámico (Gary y Handwerk, 2001; Santes y cols., 2005).
- Con catalizadores de actividad más elevada (p. ej. Pt/HZSM-22) el máximo, próximo a 170 °C, se relaciona con la disminución de los centros activos del catalizador (Rahaman y Vannice, 1991; Coughlan y Keane, 1991a; 1991b; Lindfors y cols., 1993; Lindfors y Salmi, 1993; Lin y cols., 1994a; Keane y Patterson, 1999; Thybaut y cols., 2002).

El origen de la desactivación catalítica de los metales nobles soportados es el envenenamiento por azufre fundamentalmente, ya que las temperaturas de reacción son suficientemente bajas como para que los procesos de formación de coque y de migración del metal (sinterización) sean despreciables (Lindfors y Salmi, 1993; Keane y Patterson, 1996; 1997; 1999). Además, la formación de coque está inhibida por la elevada concentración de hidrógeno en el medio de reacción. Ahora bien, trabajando a presiones bajas, próximas a la atmosférica y con funciones metálicas muy activas, se forman especies hidrógeno-deficientes que polimerizan y forman coque (Lin y Vannice, 1993c).

El estudio de los mecanismos de reacción se ha realizado en la bibliografía en base a compuestos modelo, tales como benceno, tolueno, xileno o etilbenceno. Corma y cols. (2001) proponen moléculas de peso molecular más elevado: naftaleno, decalina o tetralina como compuestos modelo de la hidrogenación de corrientes complejas con PAH, como el aceite de ciclo ligero (Mayo, 1999). De manera general, existen dos grandes tendencias en lo que la mecanismo de reacción se refiere, que difieren en el lugar donde se adsorbe el anillo bencénico, bien en los centros metálicos o bien en la superficie ácida del soporte, como se muestra en la Figura 1.16:

- **Modelos de adsorción no competitiva:** El grupo de Vannice y cols. (Chou y Vannice, 1987a; Rahaman y Vannice, 1991; Lin y Vannice, 1993c) proponen que el anillo aromático se adsorbe en los centros ácidos, mientras el hidrógeno se quimisorbe disociativamente en la superficie del metal, migrando hacia el soporte o función ácida, en el fenómeno conocido como *spill over*. Ambas moléculas reaccionan en la fase ácida, para posteriormente, tras la completa hidrogenación, desorberse el cicloalcano correspondiente.
- **Modelos de adsorción competitiva:** Otros autores (Lindfors y cols., 1993; Lindfors y Salmi, 1993; Thybaut y cols., 2002; Gaidai y cols., 2002; Kazantsev y cols., 2003; Saeys y cols., 2004, 2005) opinan que tanto la adsorción del anillo aromático como la del hidrógeno se producen en la superficie del metal, siendo la función del soporte la de aumentar el efecto atrayente del metal sobre el anillo. Por tanto, existe una competencia por alcanzar los centros activos del catalizador.

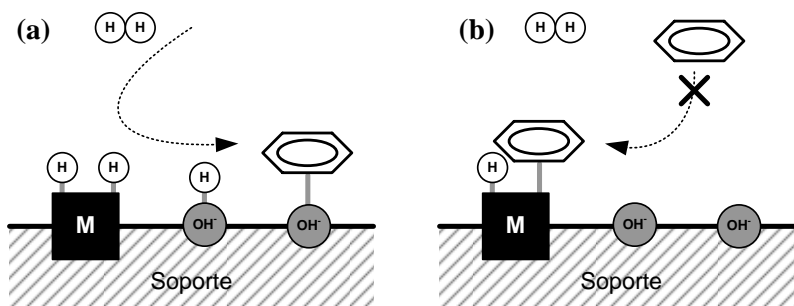


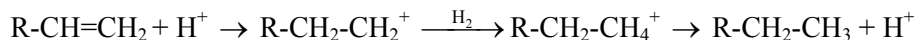
Figura 1.16. Esquema de los dos mecanismos de hidrogenación del anillo aromático: (a) Modelos de adsorción no competitiva con *spill over* del hidrógeno y (b) Modelos de adsorción competitiva. $M = \text{metal}$, $\text{OH}^- = \text{centro ácido}$.

Las fases metálicas estudiadas en la bibliografía incluyen: Pd, Pt, Rh, Nd, Ni, W, Mo o Ir, entre otros, siendo el Ni, Mo o W activos tanto en su forma reducida como sulfurada. Los metales nobles son extremadamente activos en estado de oxidación cero y el TOF de sus homólogos sulfurados es varios órdenes de magnitud inferior, son inestables y pueden desprenderse del soporte (Bartholomew y Pannell, 1982; Barbier y cols., 1986; Marecot y cols., 1992a, b).

Los sulfuros metálicos utilizados industrialmente para la hidrogenación de aromáticos están basados en aleaciones CoMo, NiW o NiMo y la actividad más elevada

dentro de este grupo se consigue utilizando grandes áreas específicas y cantidades metálicas muy notables (20 %_m). Sin embargo, las altas temperaturas exigidas para obtener un TOF apreciable hacen que aparezcan limitaciones termodinámicas. De entre los metales nobles, los más estudiados son el Pt y Pd, por sus buenas características, siendo el primero del orden de 20-60 veces más activo que el segundo (Chupin y cols., 2001). Los soportes o funciones ácidas estudiadas incluyen: Alúmina, sílice-alúmina, zeolitas (HZSM-5 (Masalska, 2005), ITQ-21 (Corma y cols., 2001), HY (Arias y cols., 2000), H β (Pawelec y cols., 2002)), sólidos mesoestructurados (MCM-41 (Corma y cols., 1997a; Albertazzi y cols., 2003)) o MWNT¹⁷ (Pawelec y cols., 2006).

Diversos autores han estudiado la hidroconversión de aromáticos sobre catalizadores ácidos, particularmente zeolíticos (Sano y cols., 1987; Chambellan y cols., 1992; Cairon y cols., 2003) ya que estos sólidos son capaces de adsorber los dobles enlaces de forma similar a los metales. De hecho, los modelos de adsorción no competitiva vistos anteriormente consideran que la adsorción del anillo aromático se produce solamente en el soporte. Kanai y cols. (1992) proponen el siguiente mecanismo para la hidrogenación de un alqueno en un centro ácido:



Donde R₂-CH₂⁺ es un ión carbenio y R₂-CH₄⁺ es el ión carbonio penta-coordinado formado gracias a una transferencia de hidrógeno. Ambos iones son inestables y dan lugar a isomerización, alquilación-oligomerización y escisiones- α y β . Por esta razón la hidroconversión de compuestos insaturados sobre catalizadores ácidos tiene una selectividad no despreciable a compuestos alquilados, isomerizados, ligeros (procedentes de escisiones) y coque (oligomerización), dando lugar a una rápida desactivación (Cairon y cols., 2003).

Los catalizadores más interesantes para la hidrogenación de aromáticos de bajo peso molecular son los metales nobles soportados (Stanislaus y Cooper, 1994). Dentro del gran esfuerzo actual por superar las limitaciones que tienen particularmente el Pd y el Pt en este proceso, es ya un hecho conocido e industrialmente aplicado que un soporte ácido es capaz de mejorar la resistencia al azufre de un metal de forma sobresaliente (Yasuda y cols., 1999a; Simon y cols., 2001; Thomas y cols., 2002). Este comportamiento se ha explicado en la bibliografía por la interacción que sufre el centro ácido fuerte con las partículas metálicas (Lin y cols., 1994a, b; Poondi y Vannice, 1997; Vannice y Poondi,

¹⁷ *Multi Wall Nano-Tube*, nano tubo de multi pared

1997), que hacen posible que los electrones puedan saltar desde el metal al soporte, creando una deficiencia de carga en el primero que es la responsable de que disminuya la fuerza del enlace entre el donante de electrones -azufre- y el aceptor (Dalla Betta y Boudart, 1973; Minderhoud y Lucien, 1988). La situación del protón (H^+) es aún tema de debate, entre las teorías que postulan que se encuentra adherido al centro ácido o asociado al metálico, siendo esta segunda opción la más aceptada en la bibliografía (Homeyer y cols., 1990; Sachtler y Stakheev, 1992).

El soporte utilizado tiene, de esta forma, un papel fundamental para conseguir una estacionaria y elevada actividad específica del metal y este fenómeno experimental se ha explicado de dos formas en la bibliografía, junto con los mecanismos previamente comentados en la Figura 1.16:

- a. **Fenómeno de *spill over*** \Rightarrow El incremento de la actividad se debe al aumento de la estabilidad de los átomos de hidrógeno disociados, lo que aumenta igualmente su número (Chou y Vannice, 1987a; Rahaman y Vannice, 1991; Yang y cols., 1996; Wang y cols., 1999; Chupin y cols., 2001).
- b. **Interacción fuerte metal-soporte (SMSI¹⁸)** \Rightarrow El sólido ácido modifica las propiedades electrónicas del metal, aumentando su capacidad de adsorción y en consecuencia, la actividad catalítica (Coughlan y Keane, 1991a; Lin y cols., 1994a, b; Poondi y Vannice, 1997; Vannice y Poondi, 1997; Gaidai y cols., 2002). Algunos investigadores llegan a considerar la formación de especies metal-soporte del tipo $[M_n-H_z]^{z+}$ (Homeyer y cols., 1990).

Sun y cols. (2003) han estudiado la reacción entre la actividad y el número de centros ácidos y su fuerza ácida, llegando a la conclusión de que es el segundo factor el determinante de la actividad. Sin embargo, los catalizadores depositados sobre materiales fuertemente ácidos son susceptibles de favorecer reacciones de craqueo (Yasuda y cols., 1999a) y de desactivación por coque (Masalska, 2005), por lo que es usual que una vez depositado adecuadamente el metal se lleve a cabo una neutralización de aquellos centros ácidos aislados, generalmente con tratamiento químico con una base (álcali o KNO_3) o utilizando soportes débilmente ácidos ($\gamma-Al_2O_3$, ASA¹⁹ o NaUSY²⁰).

¹⁸ *Strong Metal-Support Interaction.*(Poondi y Vannice, 1997)

¹⁹ *Amorphous Silica Alumina*, Silice-alúmina amorfa.

²⁰ *Ultra Stable Y-Zeolite*, Zeolita Y ultra estable. Generalmente la estabilización se lleva a cabo gracias a una desaluminización.

De todas formas se puede asegurar una elevada estabilidad de los catalizadores de Pt y Pd manteniendo una presión parcial de H₂S suficientemente baja, gracias a una elevada presión parcial de hidrógeno (Qian y cols., 2004).

Otro efecto a tener en cuenta como vía de incremento de la actividad es el efecto de las aleaciones poli-metálicas. Pawelec y cols. (2002) han investigado el comportamiento de las fases bimetálicas (Pt-Pd) en la hidrogenación de tolueno, concluyendo que: (i) Los catalizadores bimetálicos dan velocidades un orden de magnitud superiores que los catalizadores monometálicos sobre el mismo soporte. (ii) Los catalizadores bimetálicos son más resistentes al envenenamiento por azufre. Estos resultados son acordes a los previos de la bibliografía (Stanislaus y Cooper, 1994; Cooper y Donnis, 1996; Arias y cols., 2000).

Navarro y cols. (2000) opinan que el Pd provoca una mayor deficiencia electrónica tanto en el Pt como en los centros ácidos, contribuyendo al aumento de la actividad catalítica. Fujikawa y cols. (2000) afirman que las aleaciones de Pt-Pd sólo tienen influencia en la actividad catalítica del Pt y que la *tioresistencia* no se ve modificada por las fases bimetálicas respecto a las monometálicas. Estos mismos autores han estudiado la influencia de otros metales (Cerqueira y cols., 2001b), no encontrando ninguna aleación que ofrezca ventajas sobre la actividad del Pt salvo Pt-Pd. Hu y cols. (2001), adoptando como fase metálica noble el Pd, sí han comprobado los efectos positivos en la resistencia al azufre de otros metales como Cr, W o Ag.

Rousset y cols. (2000), por otro lado, dan resultados experimentales totalmente diferentes para el sistema Pt-Pd, mostrando un nulo efecto sinérgico en la adición de la segunda fase metálica. Ahora bien, a diferencia de la gran mayoría de autores, Rousset y cols. (2000) preparan sus catalizadores metálicos no por métodos químicos, sino por métodos de deposición láser. De este modo tienen un control más preciso del tamaño de las partículas metálicas depositadas en la superficie del soporte y pueden relacionar de una forma más exacta el contenido metálico-efecto bimetálico con el TOF o la velocidad de reacción. En los experimentos de estos autores el Pt se revela como el catalizador más activo por unidad de masa en el soporte.

Existen referencias en la bibliografía acerca de promotores y aditivos que pueden llevar los catalizadores de hidrogenación. En este sentido Zhang y cols. (2003) han confirmado las ventajas de añadir tierras raras (Nd) como promotores de la hidrogenación. Yasuda y cols. (1999b) y otros (Corma y cols., 1997a; Reyes y cols., 1998; Navarro y cols., 2000; Fujikawa y cols., 2000) coinciden en destacar los efectos

positivos del B_2O_3 como aditivo para disminuir la influencia del azufre. En esta línea, dado que el envenenamiento con azufre es la principal restricción para el uso de catalizadores con metales nobles soportados en zeolitas, se están realizando grandes esfuerzos con el fin de conseguir catalizadores de hidrogenación resistentes al envenenamiento. En el trabajo de Augusto y cols. (2001) se puede encontrar una buena revisión de cómo afecta el azufre a la selectividad y actividad de los catalizadores de hidrogenación.

1.3.2.2. ~~SEGUNDA ETAPA: RUPTURA DEL ANILLO NAFTENICO~~

El craqueo del anillo nafténico a baja presión sobre catalizadores ácidos convencionales conduce a la formación de aromáticos (Cerqueira y cols., 1998, 2001b), fenómeno que lleva a descartar las condiciones de la unidad FCC para la conversión de cicloalcanos. La creciente demanda de hidrocarburos con una elevada relación H:C está propiciando el desarrollo de tecnologías para la ruptura hidrogenolítica del anillo nafténico. Para llevar a cabo esta reacción se utilizan altas presiones parciales de hidrógeno y catalizadores heterogéneos bifuncionales:

- Función ácida \Rightarrow Responsable de la ruptura de enlaces C-C y de la selectividad de la reacción (Galperin y cols., 2003). Además es capaz de hidrogenar los alquenos generados en el craqueo.
- Función metálica \Rightarrow No es imprescindible para que tenga lugar el proceso (Weitkamp y cols., 2001) pero favorece las etapas de hidrogenación. Esta función sólo es necesaria cuando no se dispone de una alta presión parcial de hidrógeno y cuando se desea minimizar la desactivación por coque (Raichle y cols., 2003a).

Galperin y cols. (2003) han demostrado que cuando el objetivo son los isoalcanos no son imprescindibles altas presiones parciales de hidrógeno, obteniendo conversiones cercanas al 50 %, con selectividades de isoalcanos (3-metilpentano y 2-metilpentano) y alcanos (n-hexano) de aproximadamente el 98 %. Raichle y cols. (2003a) han comprobado que por encima de 4 MPa de presión total se minimiza la producción de coque y compuestos indeseados, y que con altas presiones parciales de hidrógeno (0.6-10 MPa) se minimiza la selectividad de hidrocarburos aromáticos.

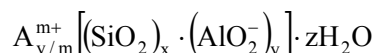
La ruptura de enlaces C-C supone la escisión de uniones σ , para lo cual se utilizan catalizadores ácidos entre los cuales cabe destacar la γ -alúmina, sílice-alúmina, zirconia y

zeolitas. Estas últimas presentan una serie de ventajas decisivas para su elección: (i) Alta cristalinidad del soporte, lo que le confiere mayor resistencia y estabilidad térmica, (ii) Tamaño de poro uniforme en toda la estructura cristalina, (iii) Distribución y fuerza ácida fácilmente controlable. Finalmente, esta elevada ordenación conduce a la catálisis con selectividad de forma, la cual abarca todos los efectos en los que la distribución final de productos depende inequívocamente de la anchura o de la arquitectura de poro del catalizador. Los efectos hasta hoy conocidos se pueden clasificar en una de las siguientes categorías:

- i. **Selectividad de forma del reactante:** Cuando existen al menos dos reactantes con diferencias en sus dimensiones moleculares, si la difusión de las moléculas del reactante más voluminoso se ve dificultada en el interior de los poros, las moléculas menos voluminosas reaccionarán preferentemente. El caso límite es una exclusión de tamaño de un reactante, que abandona el reactor catalítico sin convertirse.
- ii. **Selectividad de forma del producto:** Cuando al menos dos productos con diferencias en sus dimensiones moleculares se pueden formar en reacciones paralelas o consecutivas, y el más voluminoso ve dificultada su difusión hacia el exterior. Saliendo preferentemente a la corriente de productos moléculas menos voluminosas.
- iii. **Selectividad de forma de un estado de transición restringido:** A pesar de que ni las moléculas de reactivo ni las de producto sufran una difusión dificultada, puede existir una reacción paralela o consecutiva que tenga lugar a través de estados de transición o intermedios voluminosos que no pueden ser acomodados en el interior de los poros de la zeolita.

Se ha de destacar que los casos (i) e (ii) son idénticos en su naturaleza y tienen sus orígenes en efectos de transferencia de materia. Si se desea, estos efectos pueden ser amplificados (o debilitados) utilizando cristales más grandes (o más pequeños) de la misma zeolita, esto es, alargando (o acortando) las trayectorias difusionales en el interior de los poros, o utilizando otra zeolita con poros ligeramente más estrechos o más anchos. En contraste, el caso (iii) es un efecto intrínseco de la estructura cristalina y la selectividad será independiente del tamaño del cristal.

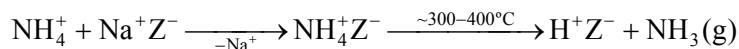
Las zeolitas son unidades tetraédricas de SiO_4 y AlO_4 combinadas en el espacio para formar una estructura tridimensional. Dado que comparten los oxígenos, las unidades verdaderas netas son SiO_2 y AlO_2 quedando una estructura que compensa su carga negativa con moléculas de agua y cationes:



donde A es un catión con carga m, (x+y) es el número de tetraedros por unidad cristalográfica y x/y es la denominada relación molar silicio/aluminio ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ o simplemente Si:Al).

La IUPAC (Everett, 1972) clasifica el sólido poroso atendiendo al diámetro de los mismos como: (i) Microporoso: $dp < 2$ nm. (ii) Mesoporoso: $2.0 < dp < 50$ nm y/o (iii) Macroporoso: $dp > 50$ nm. Las zeolitas y zeotipos corresponden generalmente al grupo de materiales microporosos, mientras que los sólidos amorfos convencionales (γ -alúmina o sílice-alúmina) tienen diámetros de poro superiores a los 10 nm. De la región intermedia entre 2 y 10 nm no se conocían materiales, lo cual se ha solventado con el descubrimiento de la familia M41S (Vartuli y cols., 1998), entre la que destacan MCM-41 o la SBA-15. Diversos estudios realizados han utilizado estos materiales mesoporosos o mesoestructurados en el hidrocraqueo de aromáticos de alto peso molecular como el naftaleno (Albertazzi y cols., 2003). Sin embargo, su aplicación industrial está limitada, hasta ahora, por su baja estabilidad térmica comparada con la de las zeolitas.

Los centros ácidos se diferencian en su (i) naturaleza (Brønsted o Lewis), (ii) densidad y concentración, (iii) fuerza y (iv) localización precisa en la estructura cristalina. Los centros Brønsted, asociados a donantes de protones (H^+), son generados en casi todas las zeolitas mediante la utilización de sales, de lantano o más comúnmente de amoníaco, y descomposición térmica:



En la calcinación a partir de 500 °C se produce una deshidroxilación de los centros Brønsted, formando centros Lewis (aceptores de electrones). La naturaleza de estos últimos es menos clara, pensándose durante algún tiempo que se podían asociar a lugares tri-coordinados del Al. Más tarde, Kühl demostró en 1977 que el silicio permanece tetra-coordinado y la mayor parte del Al pasa a estado octaédrico en vez de trigonal, lo cual sugería que los verdaderos sitios corresponden a lugares $[(\text{AlO})^+]_n^{n+}$.

Los centros Brønsted pueden detectarse por espectroscopia IR o $^1\text{H-NMR}$. Estas técnicas combinadas han contribuido a la clarificación y el entendimiento de la acidez de las zeolitas y su relación con la actividad catalítica. Para medir la distribución de fuerza ácida se utilizan técnicas calorimétricas. La interpretación de estos métodos debe hacerse con precaución debido a que existe la posibilidad de difusión de la base desorbida fuera de los poros de la zeolita y adsorción-desorciones múltiples (estequiometría adsorbato-centro desconocida) que pueden enmascarar los resultados. Se pueden encontrar interesantes revisiones de: (i) La importancia de los centros ácidos y su distribución (Rabo y Gajda, 1990), (ii) las propiedades más significativas de las zeolitas (Weitkamp, 2000), o (iii) la reactividad de las mismas (Stöcker, 2005).

En aquellos regímenes de hidropesado donde es necesario la HDN hay que considerar la formación amoniaco como subproducto (análogamente al H_2S en la HDS), el cual neutraliza los centros ácidos y desactiva el catalizador. Si se van a utilizar zeolitas y la concentración de nitrógeno en la alimentación es elevada, será necesaria una eliminación del NH_3 generado previo al lecho zeolítico. Por suerte, las alimentaciones con aromáticos ligeros (como la gasolina de pirólisis) son un corte ligero con baja concentración de nitrógeno.

Algunos autores opinan que la actividad de las zeolitas proviene exclusivamente de los centros Brønsted, siendo la función de los Lewis la de incrementar la actividad de los primeros (Haag y cols., 1984). Otros (Stöcker, 2005), por el contrario, opinan que los dos son responsables de la formación de dos tipos de carbocationes: (i) Carbenio, y (ii) carbonio; ambos son inestables, reaccionan rápidamente y dan lugar a los dos mecanismos principales de craqueo catalítico (ver Figura 1.17):

- a. **Mecanismo bimolecular o clásico** \Rightarrow Greensfelder y Voge descubrieron en 1949 que el mecanismo más abundante en el craqueo catalítico transcurre con iones carbenio como intermedios, los cuales provienen: (i) De la adición de un protón (H^+) a un alqueno, (ii) por la sustracción de un ión hidruro (*transferencia de hidrógeno*) a un alcano (Figura 1.17a), o (iii) por la adición de un protón a un alcano para dar un ión carbonio que colapsa en dos iones carbenio. Este ión puede romperse por escisión- β para dar un alqueno que se desorbe y otro ión carbenio más ligero, este a su vez puede seguir escindiéndose o abstraer un ión hidruro para dar un alcano (Kotrel y cols., 2000).

- b. Mecanismo monomolecular o Haag-Dessau** \Rightarrow En 1984 Haag y Dessau propusieron un mecanismo para explicar la formación de metano en la unidad de FCC, ya que este compuesto no puede provenir de una escisión- β : una cadena hidrocarbonada puede abstraer un protón para dar un ión carbonio penta-coordinado, que es muy inestable y se degrada para dar un alcano y un ión carbenio, transfiriendo este último un protón para dar una olefina (Figura 1.17b). Numerosos resultados experimentales posteriores dieron fe de las tesis de Haag y Dessau, incluida en la ruptura de anillo (Raichle y cols., 2001b). La energía de activación de este mecanismo es muy superior a la correspondiente al craqueo bimolecular.

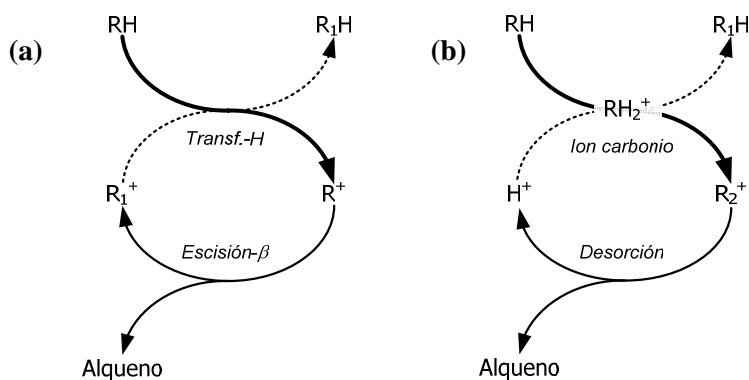


Figura 1.17. Esquema de los dos mecanismos principales de craqueo: (Gráfica **a**) Bimolecular o clásico mediante transferencia de hidrógeno y (Gráfica **b**) Monomolecular o Haag-Dessau.

Otros dos mecanismos son posibles a priori: (a) El craqueo térmico, y (b) la oligomerización. El craqueo térmico está desfavorecido en las condiciones de apertura hidrogenolítica del anillo ya que tiene mayores energías de activación que el craqueo catalítico. Transcurre a través de radicales libres (Bhore y cols., 1990), cuyos tiempos de vida son extremadamente cortos y reaccionan rápidamente de tres maneras: (i) Escisión- α , (ii) escisión- β , u (iii) oligomerización. El craqueo térmico compite con el mecanismo monomolecular en la formación de metano, y tal es así que no queda claro cual es la verdadera procedencia de este compuesto en la unidad FCC. La oligomerización supone la adición de un alqueno a un ión carbenio para dar otro ión carbenio de mayor peso molecular, es decir, es un paso intermedio en el mecanismo bimolecular de craqueo. Dada la gran inestabilidad de los alquenos en las condiciones de reacción de la apertura

hidrogenolítica del anillo nafténico, se hace poco probable que proceda en estas circunstancias. Se puede encontrar una buena explicación de estos mecanismos en el trabajo de Kotrel y cols. (2000).

Existen varios tipos de escisión- β , cada uno de los cuales se clasifica en función de la coordinación de los carbocationes inicial y final, desde el tipo A (carbocatión terciario-terciario) hasta el E (carbocatión terciario-primario). Cada uno de los tipos difiere en su velocidad de reacción en órdenes de magnitud, disminuyendo desde el tipo A al tipo E (Weitkamp y cols., 1983; Martens y cols., 1984). Este hecho se debe a que los carbocationes intermedios más estables son aquellos que más número y más largos grupos alquilo tienen en el átomo de carbono donde descansa la carga positiva. Por otro lado, algunas zeolitas (como la HZSM-5) tienen la propiedad de favorecer determinados tipos de escisiones- β gracias a su selectividad de forma.

Una vez formado el carbocatión intermedio no sólo reacciona por escisión- β sino que también puede isomerizar o alquilar y es aquí donde surge una gran fuente de controversia en estos mecanismos, ya que partiendo de una distribución de productos no se puede asegurar que una molécula determinada provenga inequívocamente de un sólo mecanismo. De hecho, el número de reacciones unitarias que se pueden proponer para la ruptura hidrogenolítica del anillo nafténico es tan grande que ha obligado a simplificar los esquemas cinéticos y a proponer mecanismos de reacción sencillos. Además, a este hecho hay que unir la complejidad añadida de tratar mezclas multicomponentes, lo que dificulta aún más, si cabe, el tratamiento cinético. Por todo ello han sido diversas las aproximaciones que se han tomado para poder simular el proceso: (i) Agrupación discreta de moléculas o *lumps*, y (ii) teoría de eventos únicos o *single events*.

Cerqueira y cols. (1998) establecieron un pionero esquema de reacción para la transformación del metilciclohexano (Thybaut y cols., 2002) sobre zeolita HY (Figura 1.18) sin presencia de hidrógeno y a presión atmosférica. A partir de un modelo cinético que contempla la desactivación, comprobaron que en las condiciones en las que transcurre la reacción, el paso más rápido es la transformación de metilciclohexano a tolueno, con la consiguiente formación de alcanos a partir de alquenos, y que el resto de los pasos son mucho más lentos.

A pesar de las diferencias en las condiciones de reacción respecto a la ruptura hidrogenolítica, este mecanismo puede ser de gran utilidad a la hora de explicar la distribución de productos en esta última.

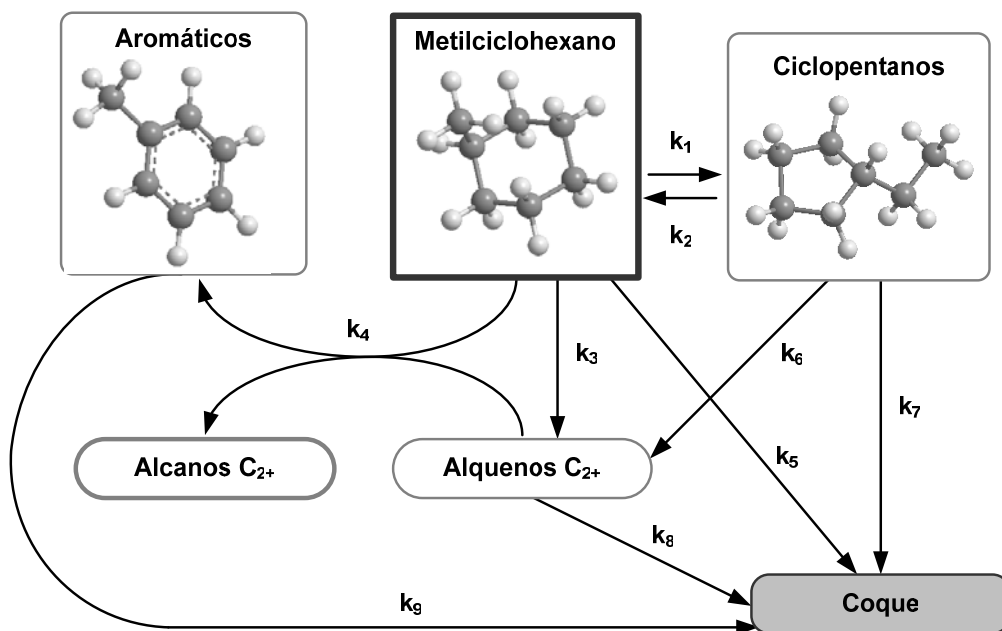


Figura 1.18. Modelo propuesto por Cerqueira y cols. (1998) para el craqueo catalítico del metilciclohexano sobre zeolitas HY.

De entre los modelos propuestos para la ruptura de anillo, el propuesto por Weitkamp y cols. (2001) para condiciones de hidrocraqueo y con catalizadores bifuncionales, se basa en los mecanismos de Mills y cols. (1953) y Weisz y Swegler (1957). En ningún momento se plantean ecuaciones cinéticas y simplemente sirve para explicar la distribución de productos. Berger y cols. (2003) proponen un esquema más comprensible, donde desaparecen los alquenos, ya que simplemente son intermedios y no aparecen a la salida del reactor. El esquema diferencia etapas del craqueo: primario (RO), secundario y terciario. Galperin y cols. (2003) también han desarrollado un modelo para el craqueo de ciclohexano (CH) en catalizadores bifuncionales. En este modelo se pueden diferenciar las reacciones de isomerización, hidrogenación-deshidrogenación, así como las de ruptura de enlaces C-C, cada una de las cuales puede darse en los centros activos de las funciones metálica o ácida según corresponda.

En el diseño de una buena estructura zeolítica para este proceso hay que reconsiderar el tamaño de los componentes de la gasolina de pirólisis (o sus correspondientes saturados) comparándolo con el diámetro de poro de dicha estructura, para asegurar una

buena difusión (Figura 1.19). Pensando en el hidrotratamiento de aromáticos ligeros, las estructuras en las que primero podemos pensar son la MFI (HZSM-5), BEA (H β) y FAU (HY), ya que todas ellas se aplican industrialmente en esta clase de procesos, son fáciles de adquirir y su comportamiento se puede contrastar en la bibliografía.

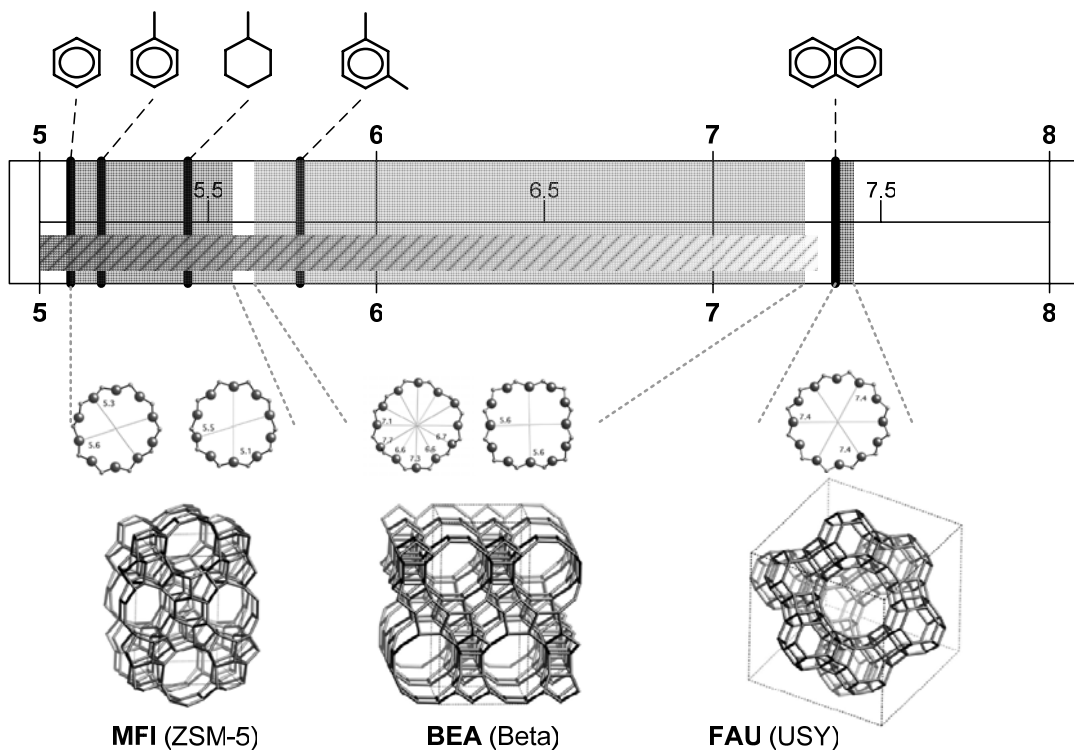


Figura 1.19. Esquema de algunas estructuras zeolíticas aplicables al proceso de ruptura hidrogenolítica. En la parte superior se representan los diámetros cinéticos (en Å) de algunas moléculas presentes en este proceso y en la inferior los tamaños de poro (en Å) de algunas estructuras cristalinas aplicables.

La estructura MFI (HZSM-5) se utiliza industrialmente en procesos de *dewaxing*, hidrocrqueo, producción de etilbenceno y estireno, alquilación de benceno, desproporción de tolueno, isomerización de xilenos, MTG²¹, aromatización catalítica y como aditivo del FCC. La zeolita BEA (H β) se emplea igualmente como

²¹ *Methanol To Gasoline*, proceso de metanol a gasolina

aditivo en la unidad de FCC y para la producción de etilbenceno y cumeno. La zeolita FAU (HY o USY) es la que tiene un mercado más amplio en la industria ya que es el principal catalizador en el FCCU y se usa en hidrocraqueo, alquilación aromática y procesos de purificación, separación y desecado.

Weitkamp y cols. (2001) han estudiado la influencia de la geometría de microporos de distintas zeolitas sobre la ruptura del anillo del metilciclohexano (Thybaut y cols., 2002). El tamaño de poro disminuye en el orden (HY > H β > HZSM-11 > HZSM-5 > HZSM-22 > HZSM-35) y los resultados de la bibliografía se pueden agrupar:

- Las zeolitas de tamaño de poro grande (HY, H β) presentan desactivación por deposición de coque, lo que se achaca a la formación de PAH (poliaromáticos) en el interior de los poros (Guisnet y Magnoux, 2001), cosa que no ocurre en el resto de zeolitas de tamaños de poro más pequeño.
- Se consiguen altas conversiones para las zeolitas de tamaño de poro grande y medio, y menores para las de tamaño de poro más pequeño, como consecuencia de la mayor dificultad difusional de los reactivos (Weitkamp y cols., 2001).
- La selectividad hacia alcanos lineales ligeros aumenta a medida que disminuye el tamaño de poro (Cerqueira y cols., 2001b).

El compromiso entre conversión y selectividad de n-alcanos C₂₊ es resuelto por Weitkamp y cols. (2001) con una zeolita de tamaño de poro medio como la HZSM-5. Esta puede mejorar sus prestaciones de dos formas: (1) Mediante deposición líquida de TEOS²², que contribuye a una mayor concentración de centros Lewis y a una disminución del diámetro de los microporos, lo que mejora las reacciones de craqueo secundarias y terciarias (Berger y cols., 2003). (2) Mediante incorporación de galio (Raichle y cols., 2001c), que mejora la selectividad de n-alcanos C₂₊ en un 5 %, como consecuencia de la contribución de este elemento al craqueo Haag-Dessau. El problema de este último catalizador es que para tiempos de contacto elevados aumenta el rendimiento de metano (producto no deseado como alimentación a la unidad de craqueo con vapor), debido a la sinterización del galio en la superficie de la zeolita.

Figueras y cols. (1997) han estudiado el comportamiento del sulfuro de zirconia (SZ) en la hidroconversión de MCH. Con el catalizador bifuncional Pt/SZ se obtienen

²² Tetraetoxisilano

conversiones ligeramente mayores que con el Pt/HY, con mayores selectividades de los productos isomerizados.

Alvarez y Resasco (1996) han profundizado en la influencia del Pt sobre los cambios morfológicos en la estructura cristalina de las zeolitas, proponiendo la ruptura hidrogenolítica de MCP como reacción *test* y en base a la observación de diversas distribuciones de productos. Así el bloqueo parcial de poros de la zeolita debido al Pt tiene consecuencias sobre la relación 3-metilpentano (3MP)/2-metilpentano (2MP) y sobre el porcentaje de n-hexano.

Raichle y cols. (2001b) encuentran que se obtiene mayor selectividad de n-alcanos C_{2+} con bajas concentraciones de Pd en la zeolita (10-100 ppm). Este hecho se explica gracias a las diversas contribuciones del craqueo clásico y del craqueo Haag-Dessau de las fases metálica y ácida. En las condiciones de reacción los centros metálicos de los catalizadores bifuncionales actúan deshidrogenando el anillo nafténico y no producen hidrogenolisis²³, ya que por mucho que se aumente el contenido metálico no crecen los rendimientos de metano y etano. Los compuestos insaturados formados son más tarde adsorbidos en los centros ácidos y proceden a la formación del ión carbenio correspondiente. Cuando se utiliza un catalizador con bajas concentraciones metálicas se minimizan las reacciones de deshidrogenación y el craqueo Haag-Dessau toma más importancia, pudiendo llamar a estos materiales “catalizadores Haag-Dessau” (Raichle y cols., 2001b).

Onyestyak y cols. (2002) han investigado la reacción de RO del CH (ciclohexano) sobre Pt/zeolita llegando a conclusiones similares a las obtenidas por Raichle y cols. (2001b). Por un lado no se aprecia la influencia del Pt en la distribución final de productos y por otro, el metal sí interviene en el mecanismo de formación de hidrógeno *spill over*, lo que aumenta la velocidad de hidrogenación de los alquenos formados en el craqueo.

La selectividad en la apertura de anillo es controlada por la acidez de la zeolita y como tal, la relación Si:Al de la misma, juega un papel primordial (Raichle y cols., 2001d) análogamente a la conversión de los n-alcanos (Wielers y cols., 1991). La hidroconversión de MCH aumenta notablemente con el contenido de aluminio, es decir, cuando crece la concentración de centros ácidos. Esto se produce hasta una relación Si:Al de 35 (2.7 % de Al), por debajo de la cual el aumento del rendimiento de los productos

²³ Se suele denominar 'hidrogenolisis' a aquella escisión de enlaces C-C que esta catalizada exclusivamente por los centros metálicos.

indeseados (metano y aromáticos) es muy elevado. Estos productos se forman como consecuencia del craqueo bimolecular clásico (Weitkamp y cols., 1984; Cerqueira y cols., 2001a).

A presión atmosférica y con catalizadores bifuncionales zeolíticos el rendimiento de aromáticos es elevado (Galperin y cols., 2003), fenómeno que puede minimizarse neutralizando los centros ácidos con KNO_3 , obteniendo conversiones ligeramente más bajas pero con una selectividad de isoalcanos muy superior.

Para el desarrollo tecnológico del proceso es necesario considerar que la corriente de salida del reactor de tratamiento primario en el proceso ARINO[®] (hidrogenación del anillo aromático) es una mezcla nafténica en presencia de exceso de hidrógeno a alta presión. Por tanto, son dos las soluciones que son necesarias en el esquema de la unidad de hidroprocesado de la Figura 1.10:

- Instalar en el mismo reactor de hidrogenación otro lecho catalítico (*revamp* del reactor) que, con las condiciones adecuadas, tenga la función de apertura del anillo.
- Instalar otro lecho separado con el catalizador adecuado y sus condiciones óptimas correspondientes.

1.3.3. METODO EN UNA ETAPA, EL HIDROCRAQUEO

El hidrocraqueo es la suma de las dos reacciones vistas anteriormente: la hidrogenación y el craqueo, que ocurren simultáneamente en una sola etapa, mismo reactor o lecho catalítico. La ventaja principal que presenta es que el equilibrio de hidrogenación primario se ve totalmente desplazado cuando los naftenos formados sufren ruptura hidrogenolítica (Raichle y cols., 2003a).

Resumiendo, existen tres tipos de reacciones; (i) hidrogenación-deshidrogenación, (ii) isomerización y (iii) craqueo, pudiendo dividirse este último en primario (apertura de anillo), secundario y sucesivas. A bajas temperaturas las reacciones predominantes son la hidrogenación y la isomerización esqueletal (Figura 1.20), debido a su menor energía de activación, siendo apreciable la apertura del anillo a temperatura superior (Arribas y Martínez, 2002; Arribas y cols., 2004a). Si la fase craqueante no es suficientemente activa el metal favorecerá la deshidrogenación. Comparativamente hablando, las reacciones que se dan en la fase metálica (i) son más rápidas que las que suceden en la ácida (ii y iii), tal

y como muestra la Figura 1.20. Comparado con el hidrocrqueo de compuestos modelo alifáticos, proceso que ocurre típicamente con zeolitas a 250 °C, las temperaturas requeridas para la escisión del anillo nafténico son relativamente altas, y esto puede deberse a que los carbocationes intermedios que toman parte en el craqueo tienen una orientación orbital desfavorecida comparada con las correspondientes de parafinas u olefinas (Brouwer y Hogeveen, 1970; Weitkamp y cols., 1984).

Considerando que el mecanismo de reacción del hidrocrqueo de aromáticos es la suma de los respectivos de hidrogenación y craqueo de forma simultánea, se pueden ver las etapas siguientes: El anillo aromático se adsorbe sobre los centros ácidos o sobre los centros metálicos, donde reacciona con hidrógeno atómico proveniente del metal. Los cicloalcanos formados reaccionan en los centros ácidos para, por un lado, isomerizar y en condiciones más severas, craquear. Diversos autores proponen mecanismos de este tipo para moléculas tales como: 1-Metilnaftaleno (Arribas y Martínez, 2002); naftaleno (Korre y cols., 1997); fenantreno (Leite y cols., 2001) o tetralina (Sato y cols., 1999; Arribas y cols., 2004b). Estos últimos autores, además, prueban la existencia de condensaciones electrofílicas al inicio de la reacción, gracias a las cuales se pueden formar compuestos de mayor peso molecular que los de entrada.

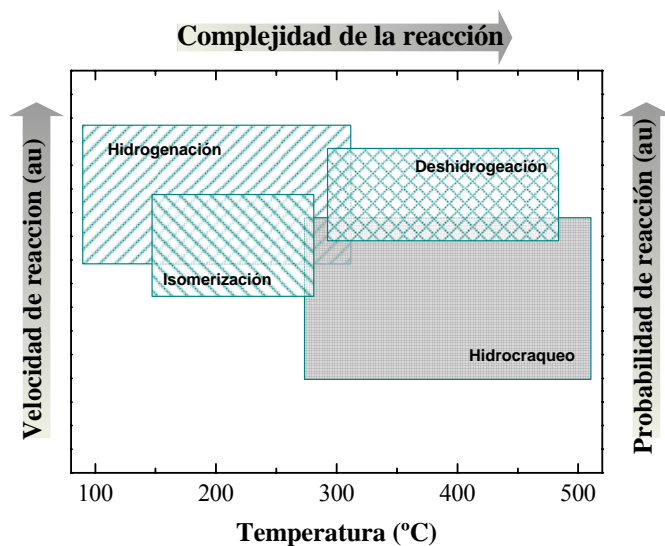


Figura 1.20. Reacciones principales que se dan en un catalizador bifuncional en presencia de hidrógeno, representando velocidad, complejidad y probabilidad de reacción respecto a la temperatura (Gates, 1992).

Dentro de los mecanismos de craqueo vistos con anterioridad, todo hace indicar que cuando la temperatura es baja o cuando la función hidrogenante del catalizador no es suficientemente activa se favorecen los craqueos bimoleculares, lo cual se explica si atendemos a la menor energía de activación de este mecanismo (Kotrel y cols., 2000) y a que una pobre fase metálica es incapaz de donar los átomos de hidrógeno (provenientes del *spill over*) requeridos para la estabilización de los iones carbenio (Sato y cols., 1999).

Raichle y colaboradores (2002) han estudiado en profundidad la hidroconversión de fracciones BTEX sobre catalizadores de alta actividad (Pd/HZSM-5) reportando rendimientos a n-alcanos C_{2+} superiores al 90 %, con conversiones del 100 % y selectividades menores al 4 % de metano, naftenos y aromáticos. Es necesario apuntar el gran exceso de hidrógeno y la baja velocidad espacial utilizada por estos autores.

Con los catalizadores bifuncionales industriales utilizados y dadas las condiciones del mercado de los aromáticos ligeros expuesta con anterioridad, es necesario diseñar nuevos catalizadores más activos y selectivos a la vez que sean estables en las condiciones de operación (Song y Ma, 2003).

Aparte de los parámetros significativos en el catalizador vistos en puntos anteriores, como puede ser la naturaleza del metal, la acidez del soporte, etc., Le Bihan y Yoshimura (2002) opinan que la temperatura de calcinación es de suma importancia, informando de disminuciones significativas en la HDA según se aumenta dicha variable. Nishijima y cols. (1998), señalan a su vez a la cristalinidad de la fase ácida como de vital importancia a la hora de obtener catalizadores que presenten actividades elevadas a la vez que estacionarias.

Leite y cols. (2001) y Ali y cols. (2002) han comparado diversos soportes ácidos encontrando el siguiente orden de actividad: H β (poros de 5.6-6.6 nm) > HY (7.6 nm) > SiO₂-Al₂O₃ (macroporos), explicando este comportamiento por el mayor número de choques moleculares con los centros Brønsted dentro del interior de los poros. Raichle y cols. (2002) señalan a la zeolita HZSM-5 (5.1-5.6 nm) como ideal para la obtención de una alimentación sintética a la unidad de craqueo con vapor de agua, desfavoreciendo diversos tipos de escisiones- β (Weitkamp y cols., 1983).

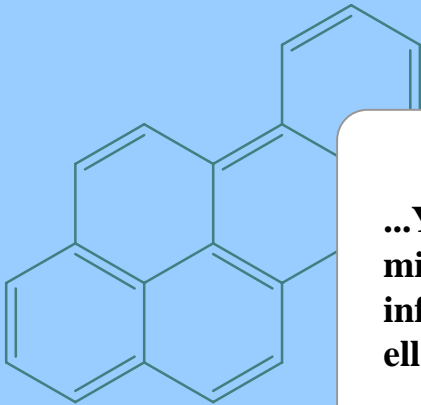
Weitkamp y cols. (2000b) han estudiado la influencia del contenido metálico de Pd (0.2, 0.5 y 1.0 %) sin observar ningún cambio en la actividad o en la selectividad catalítica a 400 °C. De hecho, cuando se desciende mucho en la cantidad de metal (100 ppm) los resultados se asemejan ya a los divulgados en la bibliografía para zeolitas libres

de metal, como HY, HMOR y H β (Chambellan y cols., 1992) o HZSM-5 (Sano y cols., 1987; Cairon y cols., 2003).

Dada la gran estabilidad térmica de los metales empleados se descartan efectos de sinterización, ya que las temperaturas de hidrocraqueo son moderadas. Potencialmente, es posible el envenenamiento por azufre, nitrógeno o metales y/o la deposición de coque. Sin embargo, no se observa ninguna desactivación tras 70 h siempre que se mantenga una elevada presión de hidrógeno (6 MPa) (Weitkamp y cols., 2000b). En contraste, tiene lugar una desactivación leve a temperaturas más bajas (entre 200 y 350 °C), aunque tiene como consecuencia favorable que disminuye el tamaño efectivo de los poros y aumenta el rendimiento de n-alcenos C₂₊ en un 7.6 % (Hydrocarbon Process., 1991). Este efecto se denomina "selectivación del coque" (Raichle y cols., 2002).

Capítulo II

Experimental



**...Y sobre esta piedra edificaré
mi iglesia, y las puertas del
infierno no prevalecerán contra
ella.**

Mateo 16:13-18

2. EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental está basado en las cuatro Fases que ya se anticiparon en el Apartado 1.3.1:

- **Fase 1.** Etapa I del proceso ARINO[®]; hidrogenación de aromáticos sobre catalizadores basados en metales nobles soportados *-de hidrogenación-* e industriales *-de hidrotratamiento-*, tomando el tolueno como molécula de prueba.
- **Fase 2.** Etapa II del proceso ARINO[®]; ruptura hidrogenolítica del anillo nafténico sobre catalizadores monofuncionales ácidos *-de ruptura hidrogenolítica-*, partiendo del homólogo saturado del tolueno (el metilciclohexano).
- **Fase 3.** Proceso en una etapa; hidrocrqueo de aromáticos sobre catalizadores bifuncionales *-de hidrocrqueo-*, a partir de tolueno.
- **Fase 4.** Valorización de gasolina de pirólisis (alimentación real de refinería) bajo condiciones similares a las estudiadas en las etapas anteriores.

Esta división se hará patente en la ordenación del apartado de resultados y también en la metodología experimental, los catalizadores, el sistema de análisis, etc.

En este apartado se describirán las características más importantes de los gases-líquidos utilizados, la denominación y el origen de los sólidos catalíticos estudiados, así como la metodología empleada en su caracterización. Por último se describirá el sistema de reacción y análisis puesto a punto a lo largo de esta Tesis.

Todos los datos experimentales de reacción en cada una de las Fases se introducen en una tabla *Excel* (Data.xls). Posteriormente se analizan, se ordenan y se exportan con una GUI¹ denominada **DataP** en lenguaje *Matlab R14*. Esta y otras subrutinas de programación desarrolladas a lo largo de esta Tesis pueden encontrarse en el Apéndice A.

¹ *Graphical User Interface*

2.1. ALIMENTACIONES-REACTIVOS LIQUIDOS Y GASEOSOS

Los reactivos líquidos utilizados son: Tolueno (*Panreac Química*) en Fases 1 y 3, con una riqueza mínima de 99.5 %_m, Metilciclohexano (*Merck*) en la Fase 2, con una pureza del 99 %_m, y una gasolina de pirólisis proporcionada por *Repsol-YPF* en la Fase 4, procedente de una unidad de craqueo con vapor de agua de dicha empresa en Tarragona. Esta alimentación consiste, según el proveedor, en una mezcla de productos hidrocarbonados fruto del tratamiento térmico de nafta de refinería, y contiene un mínimo del 25 %_m de benceno.

Para la determinación de la acidez de los catalizadores por FTIR se ha utilizado Piridina (*Ferosa*) del 99.9 %_v.

Los reactivos gaseosos utilizados han sido:

- a. Los gases exclusivos del sistema de reacción: N₂ (*Carbueros Metálicos*) e H₂ (*Praxair*) ambos del 99.999 % de pureza, además de una mezcla de H₂S:H₂ (*Praxair*) del 10 % en sulfídrico.
- b. Los gases de línea para aplicaciones de caracterización y cromatografía: He (*Carbueros Metálicos*) al 99.999 %, aire sintético y N₂ (99.999 %) procedentes de un generador *Dominic Hunter UHPA3001* e H₂ del 99.999 % procedente de una unidad *Dominic Hunter UHP-60H*.
- c. Botellas especiales para técnicas de caracterización por fisisorción de N₂, TPR, quimiadsorción de CO, TG-DSC y TPD de NH₃:N₂ (*Carbueros Metálicos*) del 99.999 %, H₂:Ar (*Alphagaz*) al 10 %, Ar (*Alphagaz*) del 99.999 %, NH₃ (*Union Carbide*) del 99.5 % y CO (*Alphagaz*) del 99.4 %.

2.2. CATALIZADORES

De acuerdo con la ordenación del desarrollo experimental anteriormente expuesto se han utilizado catalizadores monofuncionales de hidrogenación (Fase 1), monofuncionales de ruptura hidrogenolítica (Fase 2) y bifuncionales de hidrocraqueo (Fases 3 y 4). Además han sido proporcionados catalizadores de hidrotratamiento industrial para comparar los resultados en cada una de las Fases.

La denominación de los catalizadores se explica en la Figura 2.1. La primera parte aporta información de la función metálica, mientras que la segunda (no siempre tienen que estar las dos) de la función ácida. Se dan datos de composición cualitativa y cuantitativa así como de preparación y de activación.

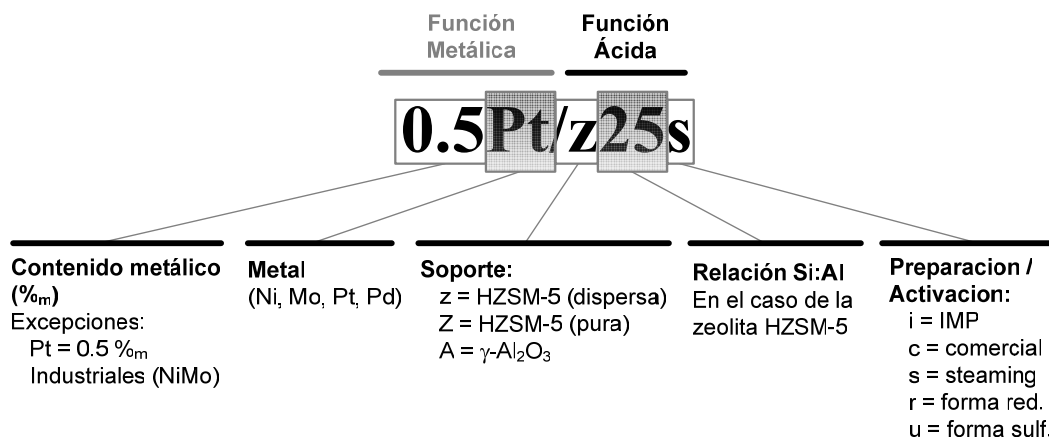


Figura 2.1. Esquema de la denominación de los catalizadores utilizados. *Excepciones que no incluyen composición metálica: Catalizadores industriales (no dada por el fabricante) y algunos bifuncionales (Pt corresponde a un valor de 0.5 %_m). El término "zeolita dispersa" significa mezclada con aglomerante e inerte. El término IMP viene de impregnación; 'r' forma reducida del catalizador y 'u' forma sulfurada. Los catalizadores con letra 's' han sufrido steaming para su estabilización. Todos estos términos se explican en detalle en apartados posteriores*

2.2.1. CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN

Se han utilizado siete catalizadores basados en metales nobles (Pt y Pd) sobre γ -Al₂O₃ denominados según el esquema de la Figura 2.1 y cuyas principales propiedades de composición nominal se detallan en la Tabla 2.1, seis de ellos están preparados en el laboratorio por IMP² (letra 'i') y el restante es comercial: *Johnson Matthey* (letra 'c').

Tabla 2.1. Catalizadores metálicos empleados.

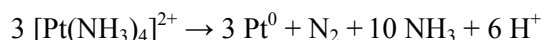
Denominación	Fase Metálica		Soporte	Preparación
	(% _m) _{nominal}	Metal		
0.5Pt/Ac	0.5	Pt	γ -Al ₂ O ₃	Comercial
0.1Pt/Ai	0.1	Pt	γ -Al ₂ O ₃	Impregnación
0.5Pt/Ai	0.5	Pt	γ -Al ₂ O ₃	Impregnación
1.0Pt/Ai	1.0	Pt	γ -Al ₂ O ₃	Impregnación
0.1Pd/Ai	0.1	Pd	γ -Al ₂ O ₃	Impregnación
0.5Pd/Ai	0.5	Pd	γ -Al ₂ O ₃	Impregnación
1.0Pd/Ai	1.0	Pd	γ -Al ₂ O ₃	Impregnación

La γ -Al₂O₃ utilizada como soporte se preparó partiendo de un hidróxido de aluminio (*Derivados del Fluor*) y mediante calcinación a 550 °C durante 3 h (Gates, 1992). Para la incorporación del metal se disolvieron las cantidades necesarias de sal precursora Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (*Alfa Aesar*) o Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ (*Strem Chemicals*) y la disolución resultante se puso en contacto con una cantidad adecuada de γ -Al₂O₃ durante 2 h manteniendo un pH de 7 (Toebe y cols., 2001). Pasado el tiempo de contacto se eliminó el disolvente a vacío en un rotavapor a 80 °C. El sólido resultante se secó durante 24 h a 120 °C, se tamizó y se calcinó a 500 °C durante 3 h. La elección de estos precursores se basa en la mayor actividad de los mismos y mayor estabilidad frente a la desactivación (Thomas y cols., 2002).

El tamaño de partícula del catalizador comercial (Pt/Ac) es de 0.05 - 0.10 mm y el del resto de catalizadores (Pd-Pt/Ai) de 0.15 - 0.30 mm. De esta forma se minimizan los efectos difusionales. Cada carga de catalizador, antes de ser introducida al sistema de reacción, se mezcla con 1 g de α -Al₂O₃ inerte (*Merck*) con tamaño de partícula de 0.3 mm para mejorar las propiedades fluidodinámicas y evitar los puntos calientes en el reactor.

² Método de IMPregnación húmeda

Diversos autores (van den Broek y cols., 1997; Oudenhuijzen y cols., 2002) han constatado que el Pd y Pt preparados a partir de tetraminas precursoras se auto-reducen simplemente con un flujo de inerte (He). Este hecho experimental ha sido verificado realizando al catalizador 0.5Pt/Ai, previamente a la calcinación, una TPMS³ en las siguientes condiciones: 80-500 °C (rampa de 5 °C/min), flujo de He de 30 cm³/min en un reactor tubular de cuarzo (*Micromeritics AutoChem II 2920*) analizando la señal de salida en un TCD y en un cuadrupolo-espectrómetro de masas (*Balzers Quadstar 422*), siguiendo el H₂O (18), N₂ (28), NO (30) y N₂O. En la Figura 2.2 se observa una deshidratación continua en el intervalo 80-300 °C y un pico de N₂ a 250 °C, que se atribuye a la reacción (van den Broek y cols., 1997):



Una vez formado el Pt⁰ este actúa de catalizador para la descomposición del NH₃ con H₂O y formar más N₂ y óxidos de nitrógeno que aparecen a temperaturas ligeramente superiores (260 °C). En este estudio experimental estos dos procesos suceden a temperaturas inferiores respecto a los resultados de van den Broek y cols. (1997) para el sistema Pt/HZSM-5, lo que puede explicarse debido a una más débil interacción metal-soporte en el caso de Pt/Al₂O₃.

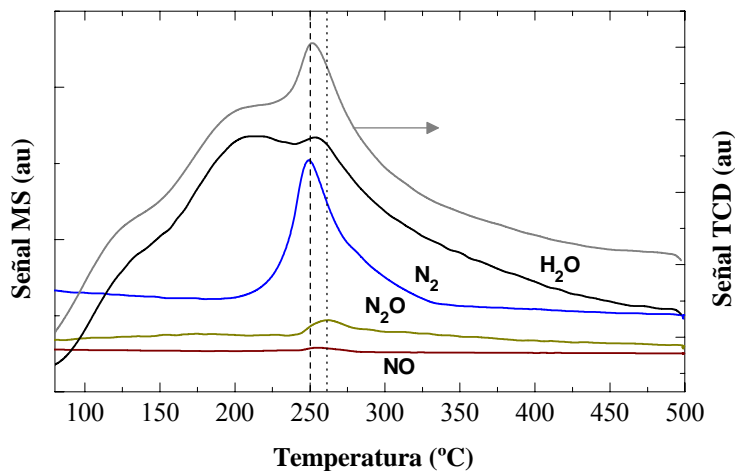


Figura 2.2. Proceso de deshidratación y auto-reducción del catalizador 0.5Pt/Ai (previa calcinación) bajo una corriente de He inerte.

³ *Temperature Programed + Mass Spectroscopy.*

Tras la calcinación a 550 °C se aprecian cambios en la tonalidad de los catalizadores debido a que este color es función de la concentración de metal noble en estado de oxidación cero (van den Broek y cols., 1997) y a que el fenómeno de auto-reducción se está dando en estas condiciones. De todas formas, para asegurar una completa reducción de la fase metálica, una vez dispuesto el lecho catalítico se trata 2 h a 400 °C con una corriente gaseosa consistente en 50 cm³/min de nitrógeno y 30 cm³/min de hidrógeno.

2.2.2. CATALIZADORES DE RUPTURA HIDROGENOLITICA

En la Fase 2 se han utilizado cuatro zeolitas HZSM-5 sin fase metálica, denominadas según el esquema de la Figura 2.1. Las originales puras (Tabla 2.2) fueron suministradas por *Zeolyst International* en estado amoniacal, con diferente relación Si:Al para alcanzar distinta acidez y concentración de centros Brønsted (Weitkamp, 2000). Posteriormente son dispersadas mezclándolas con: (i) Un aglomerante (bentonita; arcilla tipo montmorillonita sin actividad catalítica) que confiere al aglomerado resistencia mecánica a la abrasión, atrición y erosión, para soportar altas presiones, y (ii) una carga inerte de α -Al₂O₃ (*Merck*) para aumentar la estabilidad de la red cristalina en las condiciones de reacción (Shihabi y cols., 1985) y la conductividad térmica.

Tabla 2.2. Zeolitas originales utilizadas en la preparación de de catalizadores de ruptura hidrogenolítica del anillo nafténico. *Datos dados por el fabricante.*

Denominación ⁴	Si:Al ⁵	SiO ₂ :Al ₂ O ₃	Na ₂ O (% _m)	Sg. BET ⁶ (m ² /g)
Z15	15	30	0.05	400
Z25	25	50	0.05	425
Z40	40	80	0.05	425
Z140	140	280	0.05	400

Las proporciones para la preparación de los catalizadores finales (z) fueron las siguientes: 25 %_m de fase activa HZSM-5 pura (Z), 30 %_m de bentonita y 45 %_m de α -Al₂O₃. Las partículas catalíticas finales se obtienen tras extrusión húmeda (Prinz y

⁴ Se utilizará la terminología "Z" para referirse a zeolita pura y "z" para zeolita catalizador con carga inerte y aglomerante. En todos los casos en su forma ácida, calcinada.

⁵ La relación silicio:aluminio esta dada en átomo:átomo.

⁶ Área superficial medida por linealización BET de la isoterma de adsorción de N₂

Riekert, 1988), secado 24 h a 120 °C, tamizado en el intervalo 0.15-0.30 mm y calcinación final (3 h a 550 °C) para conseguir un control adecuado de la deshidroxilación, formando los centros ácidos (Brønsted y Lewis) responsables del craqueo (Stöcker, 2005).

2.2.3. CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE HIDROGENOLISIS

Se han utilizado dos tipos de catalizadores bifuncionales:

- i. Preparados por mezclas físicas de catalizadores monofuncionales: fase metálica más fase ácida.
- ii. Preparados por incorporación química del metal sobre un soporte ácido (descrita en la Figura 2.3).

Las fases ácidas de los catalizadores preparados por (i) son descritas en la Tabla 2.2, mientras que los soportes utilizados en (ii) se detallan en la Tabla 2.3 donde Z19 y Z95 han sido proporcionados por *Akzo Nobel*.

Tabla 2.3. Soportes ácidos originales utilizados en la preparación de catalizadores bifuncionales de hidrogenolisis por métodos químicos. *Datos dados por el fabricante.*

Denominación	Fase Ácida	Si:Al	Na ₂ O (% _m)	Sg. BET (m ² /g)
Z19	HZSM-5	19	-	331
Z95	HZSM-5	95	-	359

Los precursores metálicos utilizados en métodos (ii) han sido, al igual que en los catalizadores de hidrogenación: Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (*Alfa Aesar* y *Aldrich*), y Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ (*Strem Chemicals*).

En la Tabla 2.4 se detallan las composiciones y propiedades más importantes de todos los catalizadores bifuncionales utilizados así como los precursores metálicos y las fases ácidas.

Tabla 2.4. Catalizadores bifuncionales utilizados en las Fases 2 y 3 de este trabajo. Los métodos de preparación, según la división anteriormente expuesta son (i) físicos y (ii) químicos.

Denominación	Prep.	Fase Metálica			Fase Ácida
		Metal	(% _m)	Precursor	
Pt/Z15	(ii)	Pt	0.5	[Pt(NH ₃) ₄] ²⁺	HZSM-5 (Z15)
Pt/z15	(i)	Pt	0.5 ⁶	0.5Pt/Ac	HZSM-5 (Z15)
Pt/z25	(i)	Pt	0.5 ⁶	0.5Pt/Ac	HZSM-5 (Z25)
Pt/z40	(i)	Pt	0.5 ⁶	0.5Pt/Ac	HZSM-5 (Z40)
Pt/z140	(i)	Pt	0.5 ⁶	0.5Pt/Ac	HZSM-5 (Z140)
Pt/z25s	(i)	Pt	0.5 ⁶	0.5Pt/Ac	HZSM-5 (Z25s)
Pt/Z19	(ii)	Pt	0.5	[Pt(NH ₃) ₄] ²⁺	HZSM-5 (Z19)
Pt/Z95	(ii)	Pt	0.5	[Pt(NH ₃) ₄] ²⁺	HZSM-5 (Z95)

Los catalizadores preparados por métodos físicos, también llamados *híbridos*, consisten en la mezcla física de las proporciones adecuadas⁷ de 0.5Pt/Ac (Tabla 2.1) con Z15-Z140 (25 %_m HZSM-5) o con una Z25 que ha sufrido una estabilización con vapor de agua o *steaming*, denominada Z25s. Este proceso desaluminiza la zeolita, sustrayendo centros ácidos (Weitkamp, 2000) y consiste en someter a la zeolita a una corriente de vapor de agua (100 %) durante 5 h, 760 °C y presión atmosférica en un reactor de lecho fluidizado (Degnan y cols., 2000).

Existen algunas excepciones en la Tabla 2.4 del esquema de denominación de catalizadores representado en la Figura 2.1. Cuando no aparece la composición de Pt está será de 0.5 %_m.

⁷ El porcentaje metálico nominal siempre se refiere al contenido de fase ácida, no incluye inerte ni aglomerante.

La preparación de los catalizadores bifuncionales por métodos químicos, de acuerdo con la metodología de van den Broek y cols. (1997), está esquematizada en la Figura 2.3 y sigue el siguiente protocolo:

1. Se calcina una masa conocida de soporte para obtener su forma ácida y se pesa.
2. Se disuelve sal precursora para obtener el contenido metálico deseado.
3. Se mezclan el sólido y la disolución manteniendo un pH de 7, añadiendo NH_4Cl (*Fluka*) si fuera necesario y calentando a 80 °C para mejorar la atracción electrostática.
4. Se deja que se alcance el equilibrio tras 24 h de contacto y se elimina el disolvente a vacío en un rotavapor a 80 °C.
5. Se seca 24 h a 120 °C y se calcina (Cerqueira y cols., 2001a) en una mufla favoreciendo la auto-reducción de la muestra metálica.
6. Las partículas catalíticas finales se obtienen empastillando a 5 Tm/cm² durante 15 min y tamizando en el intervalo 0.15-0.30 mm.

Los catalizadores preparados por métodos químicos están soportados en sólidos fuertemente ácidos, por tanto muy activos. Para evitar puntos calientes, antes de introducirse en el sistema de reacción, se mezclan con 1 g de CSi (VWR) de 0.5 mm el cual se ha calcinado 4 h a 700 °C para asegurar su completa inertización.

Tal y como sucedía para los catalizadores de hidrogenación, para asegurar una completa reducción de la fase metálica se trata *in situ* 2 h a 400 °C con una corriente gaseosa consistente en 50 cm³/min de nitrógeno y 30 cm³/min de hidrógeno.

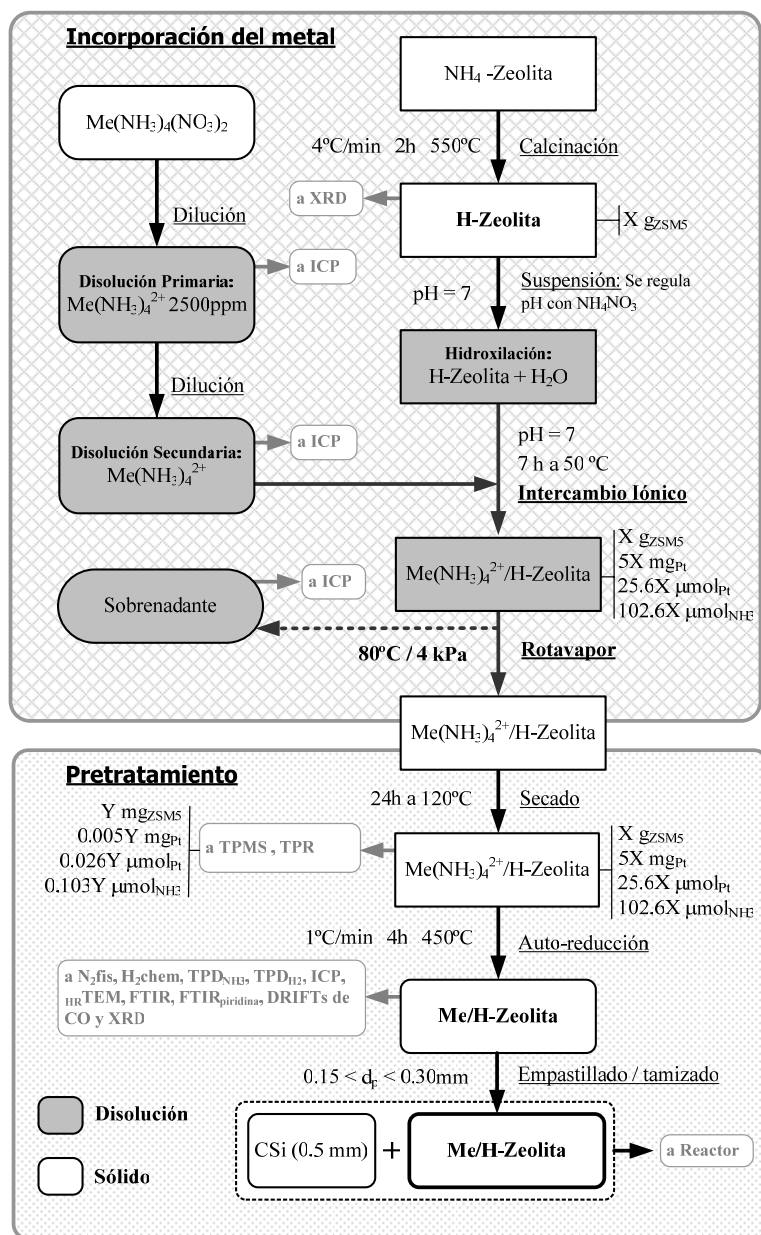


Figura 2.3. Esquema del método de incorporación del metal a un soporte zeolítico tipo HZSM-5.

2.2.4. CATALIZADORES INDUSTRIALES DE HIDROTRATAMIENTO

Además de los catalizadores previamente expuestos, fueron adquiridos otros dos industriales de hidrotratamiento para poder comparar los resultados. El primero esta basado⁸ en Ni (1-5 %_m) y Mo (10-20 %_m) sobre una sílice-alúmina (NiMo/SA). El segundo, tras su análisis cualitativo, se comprobó que era un catalizador bimetálico soportado en alúmina (NiMo/A). Su composición esta sujeta a secreto comercial y por esta razón no se citarán las casas suministradoras.

Las partículas utilizadas de estos catalizadores son los cilindros extruidos originales: NiMo/SA, 1.5 mm de diámetro por 4 mm de longitud y NiMo/A, 1 mm de diámetro por 2 mm de longitud. Posteriormente se mezclan con 1 g de CSi (VWR) inerte. La activación de estos catalizadores se realizó mediante:

- Reducción *in situ* 3 h a 450 °C bajo una corriente gaseosa compuesta por 50 cm³/min de nitrógeno y 30 cm³/min de hidrógeno. Recibiendo la 'r' según el esquema de la Figura 2.1; NiMo/Ar.
- Sulfuración *in situ* 3 h a 450 °C bajo 30 cm³/min de la mezcla H₂S (10 %) en H₂. Recibiendo la letra 'u'; NiMo/Au.

El estado de las fases metálicas activas (tanto reducidas como sulfuradas) se comprobó mediante el análisis de XPS (fundamentos y metodología que será vista en el siguiente Apartado) de muestras a las que se les aplicó el mismo tratamiento anteriormente explicado.

⁸ Composición dada por el fabricante

2.3. METODOS DE CARACTERIZACION

A continuación se pasa a estudiar los métodos más importantes utilizados para la caracterización de los sólidos catalíticos estudiados a lo largo de la Tesis. Es necesario indicar que se pueden encontrar buenas revisiones del tema en los trabajos de Leofanti y cols. (1997a, b, 1998).

2.3.1. ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION DE NITROGENO

Las técnicas de determinación de la superficie específica de sólidos por adsorción-desorción de gases, particularmente el nitrógeno, se basan en la adsorción en multicapa y en la aplicación de la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller en 1938:

$$\frac{p/p_0}{n^a(1-p/p_0)} = \left(\frac{c-1}{n_m^a c} \right) p/p_0 + \frac{1}{n_m^a c} \quad (2.1)$$

donde c se relaciona con el calor neto de adsorción, n^a es la cantidad de adsorbato sobre el sólido y n_m^a es dicha cantidad referida a la monocapa. A partir de este último valor y conociendo el espacio ocupado por el adsorbato se obtiene el área BET. Esta clase de análisis, además, permite determinar el volumen de los poros y la distribución del tamaño de los mismos.

Para este objetivo se ha utilizado un *Micromeritics ASAP 2010*. Previo al análisis se realiza una desorción de impurezas adsorbidas sobre la superficie de las muestras, calentando a 150 °C y a vacío (10^{-3} mm Hg) durante un tiempo mínimo de 8 h. El análisis de adsorción-desorción se realiza a -196 °C (Narayanan y cols., 1998) en el intervalo de presiones relativas de 0.01 a 1 respecto a la de condensación.

2.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCION SELECTIVA DE H₂ Y CO

Gracias al principio de quimiadsorción selectiva de moléculas sonda sobre superficies metálicas soportadas se puede calcular el área de esta fase así como su dispersión (porcentaje de átomos accesibles respecto a los totales). Considerando una adsorción irreversible, se aplica el criterio de restar al primer resultado del análisis (adsorción reversible e irreversible) el segundo para calcular la cantidad referida exclusivamente a la quimiadsorción. A partir de aquí se puede hallar el área metálica sabiendo el área del adsorbato y la estequiometría. Este último valor es aún tema de debate ya que depende

del tamaño de partícula, de la temperatura y del grado de cobertura del metal (Maciejewski y cols., 1985; Baiker y Monti, 1985).

El tamaño de partícula metálica (d_p^M) medio se calcula considerando unidades esféricas, a partir de la densidad (ρ) y área (A) del metal (M):

$$d_p^M = \frac{6}{\rho_M A_M} \quad (2.2)$$

En la Figura 2.4 se representa a modo de ejemplo la quimiadsorción selectiva de CO sobre el catalizador 0.5Pt/Ac, mostrando las curvas de quimiadsorción más fisisorción (1° análisis), fisisorción (2° análisis) y quimiadsorción selectiva (diferencia). El volumen de la monocapa por gramo de catalizador resulta ser, en este caso, de $0.3 \text{ cm}^3_{\text{CN}}$.

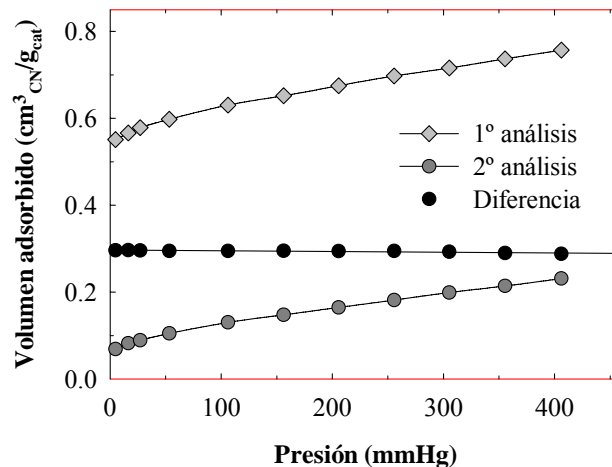


Figura 2.4. Resultados de la quimiadsorción selectiva de CO sobre 0.5Pt/Ac.

Para realizar esta clase de experimentos se utilizó un *Micromeritics ASAP 2010C* siguiendo la metodología descrita en la Tabla 2.5, donde las etapas 2 y 3 aseguran una completa reducción de la fase metálica, las etapas 4 y 5 limpian posibles impurezas de la superficie y a continuación el análisis (etapa 6) se efectúa a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 2.5. Datos de las etapas de acondicionamiento y análisis en la quimiadsorción selectiva de CO e H₂. *T*, temperatura final; *R*, rampa de temperatura y *t*, tiempo transcurrido en la temperatura final de cada etapa (*T*).

Etapas	Descripción	Gas	T (°C)	R (°C/min)	t (min)
1	Evacuación	He	100	10	45
2	Flujo	H ₂	100	10	5
3	Flujo	H ₂	350	10	120
4	Evacuación	-	350	10	300
5	Evacuación	-	35	10	30
6	Análisis	CO o H ₂	35	10	-

2.3.3. REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) consiste en hacer pasar un flujo de gas reductor a través de una muestra a la que se le aplica una subida de temperatura en rampa. Esta metodología se viene aplicando desde los años cincuenta para la elucidación de los estados de oxidación de las partículas metálicas y da información muy útil sobre la interacción metal-soporte gracias al desplazamiento de la temperatura de reducción (Wimmers, 1985; Burch y Collins, 1985). Generalmente, cuanto mayor es la interacción mayor es la temperatura de reducción.

El equipo utilizado para llevar a cabo este análisis cualitativo es un *Micromeritics AutoChem 2920*. El procedimiento consiste en introducir 0.5 g de catalizador sin calcinar (los precursores metálicos utilizados se auto-reducen en la mufla como se demostró en el Apartado 2.2.1) en un reactor tubular de cuarzo. El experimento comienza haciendo pasar 50 cm³/min de gas reductor (H₂:Ar al 10 %) a una temperatura T₀. Una vez alcanzado el estado estacionario, se sube la temperatura en rampa R hasta el valor máximo de T_F. Los valores de estos tres parámetros se recogen en la Tabla 2.6, siendo función de la fase metálica a analizar.

Los cambios en el consumo de la corriente de H₂ se registran en un TCD tras pasar por una trampa fría de isopropanol con N₂ líquido, que retiene el H₂O formada en el proceso. Por último, la señal es tratada con la subrutina **tpr** descrita en el Apéndice A.

Tabla 2.6. Valores de temperaturas iniciales (T_0) y finales (T_F), así como de la rampa (R) empleada en los experimentos de TPR

Fase Metálica	T_0 (°C)	R (°C/min)	T_F (°C)
NiMo	25	10	800
Pt	25	5	500
Pd	0	5	500

2.3.4. CALORIMETRIA DE ADSORCION DIFERENCIAL DE NH_3 (TG-DSC)

La combinación del análisis termo-gravimétrico (Benito y cols., 1996b) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC⁹) aplicada a la adsorción de amoníaco sobre un sólido ácido aporta información cuantitativa de los centros ácidos del mismo (considerando una estequiometría adsorbato-adsorbente de 1) así como el calor desprendido en el proceso y a partir de él la distribución de fuerza ácida (Sharma y cols., 1993; Aguayo y cols., 1993, 1994a, b; Muscas y cols., 1996; Brown y Rhodes, 1997; Auroux y Datka, 1997; Narayanan y cols., 1998; Dragoi y cols., 2004; Gayubo y cols., 2004).

El equipo utilizado para este propósito es un *Setaram TG-DSC 111* con una bomba de inyección *Harvard*. Durante todo el procedimiento circulan 20 cm³/min de He. Primero se efectúa una limpieza de impurezas a 550 °C durante 30 min, seguido del análisis a 150 °C, admitiendo 20-40 µl/min de NH_3 hasta la saturación completa. En este momento se detiene la alimentación de NH_3 y la fracción adsorbida de forma reversible abandona el sólido, finalizando el análisis. Posteriormente las señales de DTG¹⁰ y *Heat Flow*¹¹ son tratadas con la GUI **Filter**, Apéndice A.

2.3.5. DESORCION DE NH_3 A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

La desorción a temperatura programada (TPD¹²) del amoníaco adsorbido sobre un catalizador ácido es una técnica ampliamente extendida para el estudio de la acidez y de la distribución ácida (en ningún caso de la naturaleza Brønsted o Lewis) de los centros.

⁹ *Differential Scanning Calorimetry*

¹⁰ *Differential Thermo-Gravimetry*

¹¹ Flujo de Calor

¹² *Temperature Programmed Desorption*

La bibliografía sigue el criterio de considerar acidez más fuerte aquella que se debe a la desorción de NH_3 a temperaturas más elevadas, de esta forma se ha realizado una clasificación dividida en intervalos de desorción: 150-280 °C, 280-420 °C y 420-550 °C, asignándose a acidez débil, media y fuerte respectivamente. Robb y cols. (1998) descomponen la TPD en cinco picos teóricos que, para zeolitas H β , tienen máximos a 180, 250, 350, 440 y 540 °C. Masuda y cols. (1997) calculan la distribución de la energía de activación de la desorción de NH_3 . Otros autores proponen diferentes métodos matemáticos para este objetivo (Arena y cols., 1998; Kanervo y cols., 2004; Gervasini y cols., 2005; Pinto y cols., 2005).

La TPD de amoníaco se llevó a cabo en el equipo ya citado *Setaram TG-DSC 111* unido a un espectrómetro de masas (*Balzars Quadstar 422*). La muestra previamente saturada y a 150 °C se somete a una rampa de temperatura (5 °C/min) hasta 550 °C con un flujo de He de 20 cm³/min, analizando la masa 15 del NH_3 en el cuadrupolo.

2.3.6. DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un sólido cristalino se produce una difracción de los mismos que aporta información sobre la estructura y el tamaño del cristal. El procedimiento experimental denominado de *Debye-Scherrer* consiste en analizar el ángulo de refracción de Bragg, el cual, al proceder de un cono de difracción, se da en unidades de 2θ .

Con este método se pueden detectar cristales con tamaños de partícula en el intervalo de 3 a 50 nm. Por encima de estos valores los picos resultan ser muy estrechos y por debajo demasiado anchos para su detección. Para cuantificar el tamaño de partícula de la esférica metálica (d_p^M) se utiliza la ecuación que Scherrer propuso en 1918:

$$d_p^M = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.3)$$

donde K es una constante que depende de si se toma el área bajo el pico ($K = 1$) o la anchura del mismo ($K = 0.89$), λ es la longitud de onda de la radiación incidente (0.154 nm), β es la anchura o el área bajo el pico en radianes y θ es el ángulo al que aparece el pico correspondiente.

Los experimentos de XRD se realizaron en un equipo *Philips PW-1710* que utiliza la radiación $\text{CuK}\alpha$, con cargador automático de muestras y monocromador de grafito.

2.3.7. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR¹³) es capaz de analizar la naturaleza de los enlaces presentes en una muestra cuando estos presentan polaridad. Se han realizado tres metodologías, cada una de las cuales tiene un objetivo diferente:

- a.** El análisis por transmisión de pastillas de sílice-alúmina o zeolita (dispersada en KBr) aporta información sobre la estructura de las mismas (Flanigen y cols., 1971; Datka y Gil, 1994, 1995; Benito y cols., 1996b).
- b.** La adsorción de una base sobre sólidos ácidos da idea sobre la naturaleza de los centros catalíticos Brønsted o Lewis. Se han utilizado diversas moléculas sonda, como el NH₃ (Robb y cols., 1998) o la piridina (Datka y Gil, 1994; Datka y cols., 1995; Busch y cols., 2004), esta última de forma más extendida ya que los modos de vibración son más claros.
- c.** La adsorción de una molécula electropositiva (CO) sobre un metal electronegativo (Pt o Pd) soportado aporta información sobre la dispersión y la naturaleza de las partículas metálicas (Chakarova y cols., 2005).

En el método (a) se puede dividir las bandas que aparecen en dos clases: (i) Las debidas a vibraciones internas de los tetraedros ΓO_4 ($\Gamma = \text{Si}$ ó Al) y (ii) las debidas a vibraciones de las uniones entre tetraedros, sensibles a la estructura. Las vibraciones del tipo (i) son las más intensas y se encuentran en la región de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (vibración de tensión asimétrica del enlace $\Gamma\text{-O}$ de los tetraedros internos), $700\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ (tensión simétrica) y $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (deformación de $\Gamma\text{-O}$). Algunos de estos modos de vibración son función de la relación Si:Al debido a que la longitud de los enlaces Al-O (1.73 \AA) es mayor que la de los enlaces Si-O (1.62 \AA). Al aumentar el contenido de Al existen más enlaces de mayor longitud, por lo que requieren más energía (frecuencias más altas). Las vibraciones de tipo (ii) se encuentran en la región de $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ (vibración relacionada con la presencia de dobles enlaces en la estructura), $300\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ (vibración relacionada con la apertura de los poros), $750\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ (vibración de tensión simétrica de las uniones de las unidades estructurales) y $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ (vibración de tensión asimétrica de las uniones de las unidades estructurales). A frecuencias menores de 300 cm^{-1} se pueden observar vibraciones debidas a los cationes que compensan la carga negativa de la estructura.

¹³ *Fourier Transform Infra-Red*

El método **(b)** aplicado a la adsorción de piridina se utiliza para analizar la naturaleza de los grupos ácidos de un catalizador. De esta forma la interacción del grupo piridinio (Py) con centros ácidos produce dos modos de vibración discriminatorios: Brønsted-Py a 1545 y 1634 cm^{-1} y Lewis-Py a 1455 y 1610 cm^{-1} . Por lo general se toman los primeros valores de cada vibración por ser de más fácil interpretación y se utilizan los coeficientes (ϕ) de extinción molar de $\phi_B = 1.67 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ y $\phi_L = 2.22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ (Emeis, 1993).

El análisis mediante FTIR de CO adsorbido **(c)** sobre un catalizador de Pt o de Pd a 25 °C, da información de la naturaleza de los enlaces metal-CO y de esta forma de la dispersión y la naturaleza de las partículas metálicas. En la Tabla 2.7 se muestran los modos de vibración de catalizadores de Pt y Pd (Thomas y cols., 2002). Téngase en cuenta que estos valores dependen de factores tales como el soporte.

Tabla 2.7. Modos de vibración del enlace Me-CO (Me=Pt, Pd o PtPd) en la región de IR. ^a = *aleación*.

Metal	CO lineal		CO puente	
	N _{onda} (cm^{-1})	Asignación	N _{onda} (cm^{-1})	Asignación
Pt	2127	Pt oxidado	1880	Pt ₂ (CO)
	2087	Pt terrazas		
	2070	Pt aristas		
Pd	2136, 2122	Pd oxidado	1955	Pd ₂ (CO)
	2102	Pd terrazas	1911	Pd ₂ (CO) en (111)
			1880	Pd ₃ (CO) en (111)
PtPd	2134	Pt-Pd oxidado	1955	Pd ₂ (CO)
	2095	Pd(CO)	1890	Pt oxidado
	2087	Pt(CO)	1850	Pt terrazas

El equipo utilizado para este tipo de análisis es un espectrómetro *Nicolet 740 SX FTIR*. El procedimiento experimental seguido depende de la metodología:

- a.** Se mezcla aproximadamente 1 mg de muestra, previamente calcinada *ex situ* a 550 °C, con KBr (transparente a la radiación IR), se prensa a 5 Tm/cm² durante 15 min y la pastilla resultante se coloca en el camino del rayo IR.
- b.** Para la adsorción de piridina se utilizó una célula catalítica de transmisión *Specac* equipada con un controlador de temperatura (hasta 700 °C) y una

bomba de vacío rotatoria *Vacuubrand*. La preparación de las pastillas siguió el mismo protocolo del apartado anterior (KBr, 5 Tm/cm², 15 min), tras lo cual se introducen en la célula y se pretratan *in situ*: (1) Se calienta a 350 °C a vacío durante 30 min, (2) se baja la temperatura hasta 25°C y se toma un *background* o blanco, (3) se adsorbe la piridina hasta la saturación de la muestra y se va analizando el espectro consecutivamente a 150, 250 y 350 °C (tras equilibrado de 10 min en cada caso).

- C. Los análisis de FTIR con CO adsorbido se llevaron a cabo en una célula de reflectancia difusa (DRIFT) *Harrick HVC-DRP* equipada con un control de temperatura (hasta 500 °C). El procedimiento consiste en poner la muestra molida (30 mg) en la célula seguida de la reducción durante 30 min *in situ* con un flujo de H₂, 250 °C y presión atmosférica. La muestra se enfría bajo corriente de He y se toma un *background* o blanco. Posteriormente se hace circular 20 cm³/min de CO durante 10 min, se barre con He durante 10 min y se procede al análisis.

La resolución media es de 4 cm⁻¹, para cada análisis se efectúan 400-500 *scans* y posteriormente los datos son tratados mediante el sistema de adquisición OMNICTM.

2.3.8. ANALISIS QUIMICO

El análisis químico se realizó para determinar la cantidad de metal depositada en los catalizadores de hidrogenación e hidrogenolisis. A partir de este dato se deben calcular parámetros tan importantes como la dispersión, el tamaño metálico o la actividad.

Se han utilizado diversos equipos de análisis: Para los catalizadores industriales de hidrotratamiento (NiMo/A y NiMo/SA) se ha empleado un equipo de espectroscopia de absorción atómica AAS *Perkin Elmer 1100B* y para los analitos de Pt y Pd sobre zeolitas y alúminas un equipo de ICP¹⁴ *Perkin Elmer 1600* y *Perkin Elmer Optima 3300DV*. Previamente al análisis, diversas alícuotas (2 ó 3) de cada muestra fueron digeridas en mezclas de HF, HCl y HNO₃, homogeneizadas en un horno de microondas y diluidas en 50 ml de agua desionizada (*Milli-Q*).

¹⁴ *Induced Coupled Plasma*

2.3.9. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)

La fluorescencia de rayos X fue empleada para el análisis cualitativo inicial de los catalizadores industriales de hidrot ratamiento (NiMo/A y NiMo/SA) estudiando la energía desprendida en el regreso de los electrones desde un estado excitado, gracias a una radiación X incidida sobre la muestra.

El equipo utilizado es un *Philips MiniPal PW-4025/00* equipado con una fuente emisora de 9 W (ánodo de Rh), detector Si-PIN y ventana de Be. Las muestras son previamente finamente molidas, se mezclan con ácido ortobórico y se empastillan en una prensa a 8 Tm/cm² durante 1 h. Posteriormente se lleva a cabo el análisis en medio inerte (He).

2.3.10. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA (XPS)

El efecto fotoeléctrico fue descubierto en 1887 pero no fue interpretado hasta 1905 por Einstein, motivo que le valió el premio *Nobel*. Aplicando este principio, la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS¹⁵) es una herramienta de gran valor para el análisis cualitativo y cuantitativo de una superficie catalítica. Desde este punto de vista se puede obtener información sobre las especies presentes en la superficie (aproximadamente 2 nm de espesor), de su composición o de la interacción entre las mismas.

El sistema experimental de XPS es un *Fisons ESCALAB 200R* equipado con una fuente de rayos X (MgK α , $h\nu = 1254$ eV, 12 kV y 10 mA) y un analizador electrónico hemiesférico. Previamente al análisis los catalizadores fueron reducidos en la cámara de pretratamiento con una corriente de H₂ durante 1 h a 350 °C, salvo los de Ni que fue a 450 °C, y posteriormente se introdujeron en la cámara de análisis a ultra alto vacío (7 10⁻⁹ mm Hg). El pico C 1s a 284.9 eV (C-C/C-H) se usó como estándar para calibración. La precisión del equipo es ± 0.1 eV y las intensidades de los picos fueron estimadas a través de la integración de cada pico (con el programa *ECLIPSE*) después de restar el blanco.

¹⁵ *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

2.4. EQUIPO DE REACCION Y ANALISIS

2.4.1. DESCRIPCION DEL EQUIPO DE HIDROPROCESADO

El sistema de reacción diseñado y puesto a punto para esta Tesis doctoral se denomina *Microactivity-Pro* y es un equipo a escala de laboratorio capaz de simular las reacciones de una unidad industrial de hidropcesado, desde hidrotreatmento hasta hidrocrackeo, pudiendo operar hasta presiones de 100 bar y temperaturas de reacción de 500 °C. Para el control y adquisición de datos de toda la unidad a tiempo real se emplea el *Adkir1.z*, que es una herramienta informática programada al efecto en la que se diseñan previamente una serie de sesiones enlazadas para que el equipo opere autónomamente. Este sistema de supervisión dispone de un sistema de seguridad ante fallo en la corriente eléctrica y un sistema de alarmas de temperatura del reactor-horno, presión, nivel y flujo. Además, está dotado de comandos para la inhibición de sesiones enlazadas si está activa cualquiera de las alarmas del sistema en el PLC.

El equipo (Figura 2.5) puede dividirse en cinco zonas: (i) Alimentación de gases, (ii) alimentación de líquidos, (iii) mezcla y precalentamiento de reactivos, (iv) reacción, (v) análisis de productos, y (vi) acondicionamiento de las corrientes de salida.

Zona de Alimentación de Gases: Dispone de una entrada de cuatro líneas, cada una de las cuales con un anti-retorno, una válvula de corte y un medidor másico *Bronkhorst High-Tech B.V.* manipulado por un controlador PID:

- *Gas 1*, nitrógeno hasta 100 bar: Se utiliza para el acondicionamiento del reactor, enfriamiento y como gas inerte.
- *Gas 2*, aire sintético hasta 3 bar: Para la posible regeneración de la fase ácida del catalizador, comburente en la combustión de coque.
- *Gas 3*, hidrógeno a 100 bar: Reactivo y gas de pretratamiento para reducir los catalizadores metálicos.
- *Gas 4*, H₂S en H₂ (1:10 vol.) a 3 bar: Gas para activación de catalizadores industriales.

Los medidores másicos tienen un caudal máximo de 200 cm³/min en el caso de aire y nitrógeno, 250 cm³/min para la mezcla sulfurosa y 500 cm³/min para el hidrógeno. Las cuatro líneas se unen más adelante en una única línea de alimentación gaseosa, en la cual existe un medidor de presión *EL-PRESS* de *Bronkhorst High-Tech B.V.* con un intervalo de presiones entre 0 y 100 bar.

Zona de Alimentación de Líquidos: El reactivo líquido, que se almacena en un depósito de 500 ml, es bombeado por una bomba de pistón *Gilson 307* con cabezal *5SC*. Este sistema permite trabajar con flujos de entre 0.010 a 5 ml/min, hasta 600 bar de presión a la salida y temperaturas comprendidas entre 0 y 40 °C.

Zona de Mezcla y Pre calentamiento: Los gases y/o la alimentación líquida entran en una cámara caliente donde se mezclan y precalientan. La temperatura debe ser adecuada para asegurar que el reactivo líquido pueda evaporarse y evitar así el régimen *trickle bed* (gas-líquido-sólido). El horno está provisto de un ventilador que hace circular el aire de su interior para mejorar la transferencia de calor, una resistencia por la cual pasa el aire, un termopar tipo K y un controlador de temperatura PI que actúa sobre la resistencia.

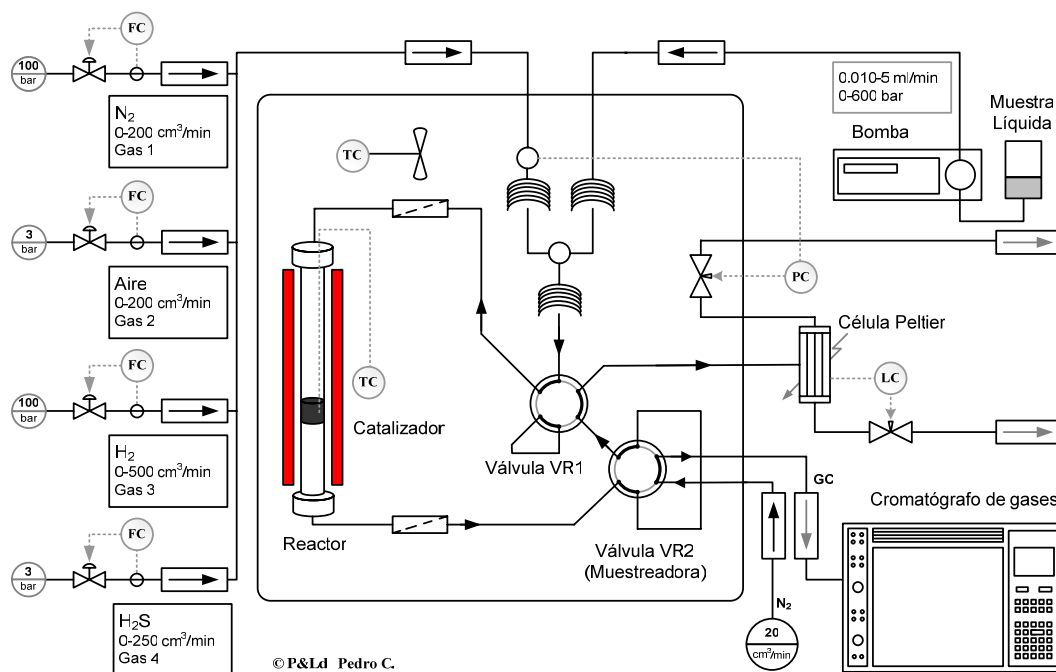


Figura 2.5. Esquema de la unidad de hidropresado a escala de laboratorio *Microactivity-Pro*. Nomenclatura utilizada: FC = Flow Controller (controlador de flujo), PC = Pressure Controller (controlador de presión), TC = Temperature Controller (controlador de temperatura), LC = Level Controller (controlador de nivel) y GC = Gas Chromatograph (cromatógrafo de gases).

Zona de Reacción: Una válvula *Valco* de seis puertos (VR1) controla que bien se produzca la entrada de reactivos al sistema catalítico (posición ON) o bien que se dirijan a la salida (posición OFF) quedando aislado el catalizador. El sistema de reacción es un reactor de lecho fijo de flujo descendente, consistente en un tubo cilíndrico de acero inoxidable de sección circular con 0.8 cm de diámetro interno y 30.3 cm de altura. En su interior, a 12.8 cm de la base, se encuentra una placa porosa de *Incoloy* de 2 mm de espesor sobre la cual se asienta el catalizador. Por la parte superior se introduce en el lecho un termopar tipo K, en conexión con un controlador PID, el cual regula una serie de resistencias que posee la camisa del reactor y que proporcionan el calor necesario para que se alcance la temperatura de reacción.

Zona de Análisis: Tras abandonar el reactor, los productos pasan a través de un filtro para eliminar posibles trazas de catalizador arrastradas por la corriente gaseosa. A continuación pasan por una válvula *Valco* de seis puertos (VR2 o muestreadora) que estando en posición OFF hace que los productos llenen un *loop* y continúen su camino hacia la zona final, mientras que en posición ON una corriente de 20 cm³/min de nitrógeno arrastra los productos que se encuentran llenando el *loop* y los envía hacia el cromatógrafo de gases para proceder a su análisis.

Zona de acondicionamiento de las corrientes de salida: Los productos más pesados se separan en un condensador, célula *peltier*, que se encuentra a una temperatura de 0 °C y posee un medidor de nivel consistente en un capacitador calibrado. La corriente líquida se despresuriza y se recoge en un recipiente. Dicha despresurización se lleva a cabo gracias a una válvula de aguja *peek* accionada por un controlador PID, cerrando el lazo de control con el medidor de nivel del *peltier*. La corriente gaseosa entra de nuevo al horno para recalentarse y despresurizarse, lo que se logra igualmente gracias a una válvula de aguja *peek*, manipulada por un controlador de presión PID, cerrando el lazo de control con el medidor de la entrada de gases.

2.4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE REACCION

Para llevar a cabo una reacción, en primer lugar se diseñan las sesiones en el programa *Adkir*, encadenándolas de manera consecutiva y se activa la primera sesión:

- Sesión 01: Comprueba que todas las válvulas se encuentran en la posición adecuada para que el experimento pueda comenzar correctamente. Esta sesión tiene una duración de 1 min.

- Sesión 02: Pretratamiento del catalizador, requerido para catalizadores metálicos y bifuncionales. Se deja pasar un caudal de gas activador (H_2 o $H_2S:H_2$) y de nitrógeno de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, subiendo la temperatura controladamente en rampa hasta el valor deseado (la duración de la etapa es de 2 – 3 h):
 - Catalizadores de Pt^0 y Pd^0 : $F_{H_2} = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$
 - Catalizadores de Ni^0 - Mo^0 : $F_{H_2} = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$
 - Catalizadores de sulfuros de NiMo: $F_{H_2S:H_2} = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$
- Sesión 03: Presurización del reactor. Se establecen los valores de la presión y temperatura en el punto consigna, introduciendo $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 durante 60 min.
- Sesión 04: Estabilización de la bomba y del catalizador. Se deja pasar el flujo deseado de líquido para que se establezca el caudal en la bomba, alcanzando la presión adecuada en el cabezal. El catalizador se estabiliza durante 2 h para conseguir un comportamiento estacionario. Para realizar experimentos de seguimiento del efecto del tiempo de reacción (TOS¹⁶) es necesario que el catalizador no contacte con el hidrocarburo hasta tiempo cero (sesión 5). Por ello se bombea poniendo VR1 hacia la salida, aislando el catalizador durante 15 min para que se equilibre el flujo en la bomba. A partir de aquí y hasta las etapas de terminación, el *Peltier* es conectado para condensar líquidos.
- Sesión 05 y sucesivas: Etapa de reacción. Tanto el hidrógeno como el hidrocarburo pasan por el lecho catalítico. El equipo manda al cromatógrafo una muestra gaseosa y la orden de empezar el análisis cada intervalo de tiempo establecido por el usuario.
- Sesión 90: Bajada de temperatura y presión. Se dejan de alimentar reactivos y se hace pasar una corriente de nitrógeno a través del reactor mientras este se enfría, además, así se mantiene el catalizador en medio inerte. La duración de esta sesión es de 1 h.
- Sesión 92: Cierre de todas las válvulas. Similar a la sesión 1, dura 1 min, y al terminar finaliza el experimento y la adquisición de datos.

¹⁶ *Time On Stream*

2.4.3. EQUIPO DE ANALISIS E IDENTIFICACION

El equipo utilizado para realizar el análisis de los productos de reacción es un cromatógrafo de gases (GC) *Hewlett Packard 5890 Series II*. Siguiendo el recorrido que realizan los gases se pueden diferenciar las siguientes partes:

- Una válvula de diez puertos (VR3); la cual estará en posición OFF para dejar pasar los gases que vienen del reactor y en ON para que estos sean arrastrados con gas portador hidrógeno e inyectados al cromatógrafo (Figura 2.6)

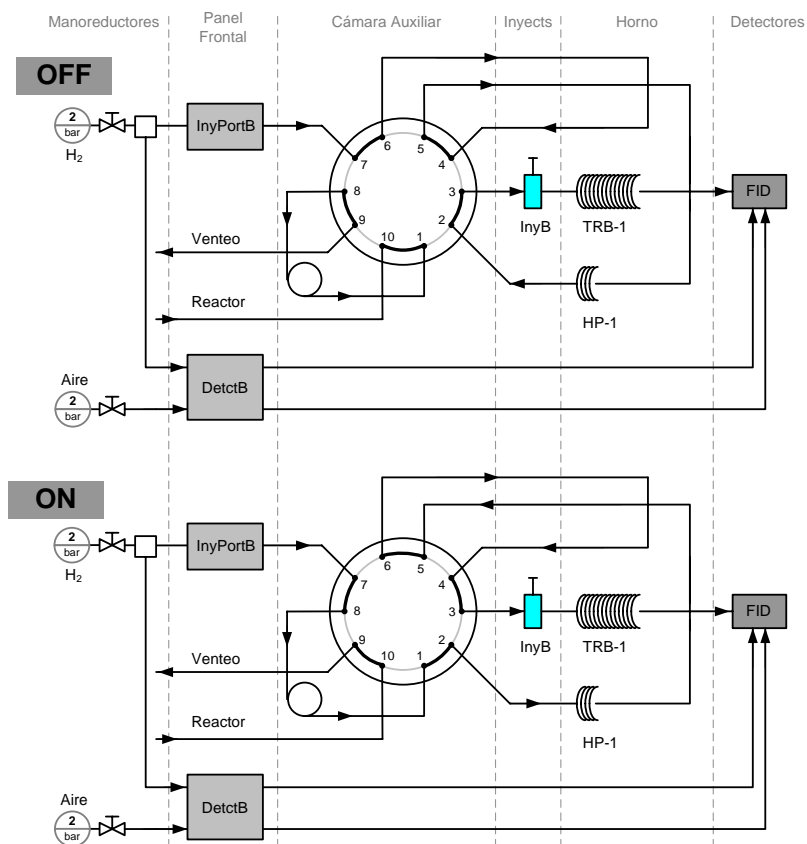


Figura 2.6. Esquema del sistema de análisis de productos. VR3 no a escala.

- Columna semicapilar *HP-1*; rellena de metilsilicona, con una longitud de 5 m y con un diámetro interno de 0.53 mm. La función de esta precolumna es atrapar

los productos para analizar, una vez en esta situación VR3 retorna a la posición OFF para que los gases retrocedan y continúen su camino.

- Inyector; el gas portador hidrógeno más la muestra sufren un precalentamiento hasta T_{INY} y sufren una división o *split* (función del método cromatográfico). Para asegurar un buen flujo en la siguiente sección de separación se mantiene una presión de 250 kPa.
- Columna capilar *Tracer TRB-1*; 60 metros de longitud, 0.20 mm de diámetro interno y 0.5 μm de espesor, rellena de metilsilicona. La presión en el cabezal hace que el flujo de portador sea 1 cm^3/min (25 °C).
- Detector de ionización en llama (FID); preferible sobre el TCD porque el área bajo los picos es proporcional a la masa de cada compuesto para hidrocarburos. Aparte de la corriente de portador y de muestra proveniente de la columna, llegan dos flujos, 30 cm^3/min de hidrógeno (combustible) y 200 cm^3/min de aire (comburente).

El área integrada procedente del FID sólo considera la corriente hidrocarbonada ya que el hidrógeno no se analiza, por tanto la corriente másica de salida (Q_{Hy}^S) es mayor que la de entrada (Q_{Hy}^0) gracias al caudal de hidrógeno incorporado (Q_{H2}^{in}):

$$Q_{Hy}^S = Q_{Hy}^0 + Q_{H2}^{in} \quad (2.4)$$

donde Q_{Hy}^S se puede calcular realizando el balance de masas de carbono y considerando para cada componente 'i' el caudal másico a la entrada (Q_i^0), su fracción de carbono en el peso molecular (Pm_i) y la fracción integrada del FID (Y_i^{FID}):

$$Q_{Hy}^S = \frac{\sum_{h=1}^{Nc^0} Q_h^0 Pm_h}{\sum_{i=1}^{Nc} Y_i^{FID} Pm_i} \quad (2.5)$$

donde Nc^0 es el número de hidrocarburos totales introducidos y Nc es el número a la salida. De esta forma el rendimiento del compuesto 'i' ha de corregirse (Y_i) respecto al dado por la integración directa (Y_i^{FID}) para que se cumpla el balance de masa:

$$Y_i = Y_i^{FID} \left(\frac{Q_{Hy}^S}{Q_{Hy}^0} \right) \quad (2.6)$$

De igual forma, la conversión vendrá dada por la siguiente expresión:

$$X = 100 \left[1 - \sum_{h=1}^{Nc^0} Y_h^{FID} \left(\frac{Q_{Hy}^S}{Q_{Hy}^0} \right) \right] \quad (2.7)$$

Por último, la fracción de H₂ introducida en la corriente hidrocarbonada ($\zeta_{H_2}^{in}$) puede calcularse como sigue (donde $V_{H_2}^0$ tiene unidades de cm³/min):

$$\zeta_{H_2} = \frac{\frac{\sum_{h=1}^{Nc^0} Q_h^0 P m_h}{Nc} - Q_{Hy}^0}{\sum_{i=1}^{Nc} Y_i^{FID} P m_i} \cdot 4.465 \cdot 10^{-5} V_{H_2}^0 \quad (2.8)$$

La corriente de productos procedente del reactor tarda t_{ON}^{VR3} min en llegar hasta la cámara auxiliar, donde se encuentra una válvula de diez puertos (VR3) en posición ON. Los productos llenan el *loop*. La válvula cambia de posición y se mantiene en OFF hasta t_{OFF}^{VR3} .

El método cromatográfico, consistente en una serie de etapas, es diseñado con el fin de conseguir una buena separación de los productos, proporcionar una limpieza adecuada de la columna y minimizar el tiempo de análisis. Debido a la variedad de los análisis realizados a lo largo de este trabajo, la optimización anterior se ha llevado a cabo en diversas ocasiones, dando lugar a cuatro métodos que se representan en la Tabla 2.8. La numeración de cada método corresponde a la Fase experimental en la que se utilizó, p. ej. Método 1 en la hidrogenación de tolueno.

La identificación de los productos de reacción se ha realizado captando pequeñas muestras a la salida del reactor y utilizando dos espectrómetros de masas en cada Fase del desarrollo experimental:

- En las Fases 1-3: Un *Hewlett Packard 5989B* acoplado a un cromatógrafo de gases *Hewlett Packard 5890 Series II Plus*, con una columna igual a la empleada en el análisis de productos (*Tracer TRB-1*) y un método cromatográfico correspondiente al de análisis de cada Fase (Tabla 2.8).
- En la Fase 4: Un *Shimadzu GCMS-QP2010* acoplado a un cromatógrafo de gases *Shimadzu GC-2010* con columna capilar *Tracer TRB-1MS* de 20 m de longitud, 0.20 mm de diámetro interno y 0.5 μ m de espesor. El régimen de temperaturas en el horno el siguiente: 2 min a 50 °C, rampa de 10 °C/min hasta los 250 °C donde se mantiene 2 min. La presión en el cabezal es 617.6 kPa, el flujo total a través de la columna de 4.6 cm³/min y el split es de 1:50.

Tabla 2.8. Principales condiciones de los métodos cromatográficos empleados.
 Nota: T , temperatura ($^{\circ}\text{C}$); t , tiempo (min); R , rampa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Los subíndices corresponden a cada etapa del método

Nombre	Método 1	Método 2	Método 3	Método 4
Split	1:100	1:50	1:50	1:100
T_0	80	40	40	40
t_0	8	5	5	5
R_1	-	15	15	15
T_1	-	100	100	150
t_1	-	5	5	1
R_2	-	-	15	15
T_2	-	-	150	250
t_2	-	-	1	1
t_{total}	8	14	18.3	21
$t_{\text{ON}}^{\text{VR3}}$	0.35	0.25	0.25	0.22
$t_{\text{OFF}}^{\text{VR3}}$	0.40	0.30	0.28	0.25
T_{inyector}	250	250	250	300
T_{detector}	250	250	250	320

Una vez identificado cada pico del sistema de análisis, se elabora un patrón con los tiempos de retención de cada compuesto (Tabla 2.9), dichos tiempos son función del método cromatográfico utilizado. A partir del patrón se han programado dos rutinas para la asignación de cada pico cromatográfico a cada compuesto identificado: (i) Una macro *Excel* y (ii) una interfase gráfica (GUI) **DataP** en *Matlab R14* (Apéndice A). Básicamente estos programas parten de un compuesto que se pueda identificar directamente para calcular el tiempo de desviación frente al patrón. Con este valor se corrigen todos los tiempos del cromatograma y se comparan con los del patrón. Cuando la diferencia es menor a una divergencia fijada por el usuario se puede considerar el pico que corresponde al compuesto.

En la Figura 2.7 se muestran una serie de cromatogramas típicos de cada Fase del desarrollo experimental y en la Tabla 2.9 se adjuntan los tiempos de retención correspondientes a los diferentes productos de reacción.

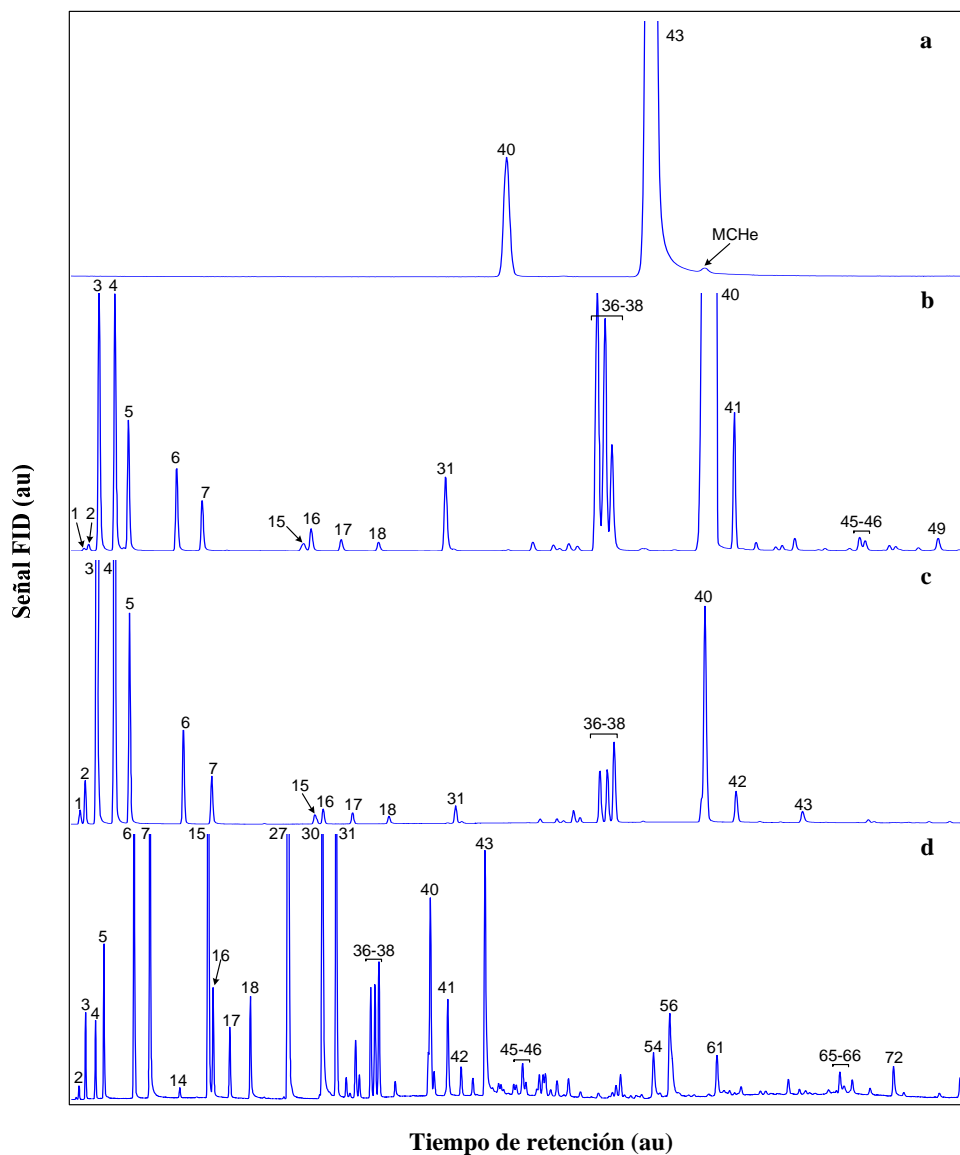


Figura 2.7. Cromatogramas típicos de las cuatro Fases del desarrollo experimental: (a) hidrogenación de tolueno, (b) ruptura hidrogenolítica de metilciclohexano, (c) hidrogenólisis de tolueno e (d) hidrocraqueo de gasolina de pirólisis. *Los números corresponden a los compuestos de la Tabla 2.9. MCHe = metilciclohexeno*

Tabla 2.9. Compuestos identificados en los análisis de los productos de reacción, tiempos de retención y grupo (*lump*) al que pertenecen. *El tiempo de retención es a nivel ilustrativo ya que depende del método cromatográfico empleado.*

Número	T _{ret} (min)	Nombre	Grupo
1	3.745	Metano	Metano
2	3.809	Etano	Alcanos C ₂₊
3	3.919	Propano	Alcanos C ₂₊
4	4.088	Isobutano	Isoalcanos
5	4.229	Butano	Alcanos C ₂₊
6	4.739	Isopentano	Isoalcanos
7	5.008	n-Pentano	Alcanos C ₂₊
8	5.064	Penteno	Alquenos
9	5.182	Penteno	Alquenos
10	5.247	Metilbutadieno	Alquenos
11	5.281	Trans-penteno	Alquenos
12	5.397	Cis-penteno	Alquenos
13	5.412	3 Metil 2 buteno	Alquenos
14	5.514	Ciclopentano	Cicloalcanos
15	6.011	2,3 Dimetilbutano	Alquenos
16	6.077	2 Metilpentano	Isoalcanos
17	6.357	3 Metilpentano	Isoalcanos
18	6.707	n-Hexano	Alcanos C ₂₊
19	6.805	3 Hexeno	Alquenos
20	6.839	Trans 2 hexeno	Alquenos
21	6.939	2 Metil 2 penteno	Alquenos
22	7.009	3 Metil 2 penteno	Alquenos
23	7.082	Cis-2 hexeno	Alquenos
24	7.186	<i>Desconocido</i>	-
25	7.236	3 Metil 2 penteno	Alquenos
26	7.301	<i>Desconocido</i>	-
27	7.345	Metilciclopentano	Cicloalcanos
28	7.512	2,4 Dimetilpentano	Isoalcanos
29	7.605	1 Metilciclopenteno	Cicloalcanos
30	7.916	Benceno	Aromáticos
31	8.153	Ciclohexano	Cicloalcanos
32	8.313	2 Metilhexano	Isoalcanos

Tabla 2.9. Continuación

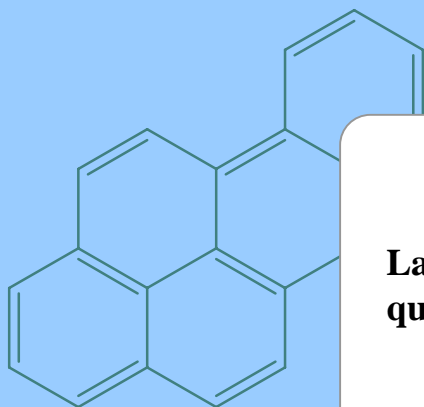
Número	T _{ret} (min)	Nombre	Grupo
33	8.376	Dimetilpentano	Isoalcanos
34	8.474	<i>Desconocido</i>	-
35	8.534	3 Metilhexano	Isoalcanos
36	8.739	Dimetilciclopentano	Cicloalcanos
37	8.811	Dimetilciclopentano	Cicloalcanos
38	8.876	Dimetilciclopentano	Cicloalcanos
39	9.142	<i>Desconocido</i>	-
40	9.742	Metilciclohexano	Cicloalcanos
41	10.041	Etilciclopentano	Cicloalcanos
42	10.239	Trimetilciclopentano	Cicloalcanos
43	10.670	Tolueno	Aromáticos
44	10.935	Dimetilciclohexano	Cicloalcanos
45	11.355	Dimetilciclohexano	Cicloalcanos
46	11.353	Dimetilciclohexano	Cicloalcanos
47	11.627	Etilmetilciclopentano	Cicloalcanos
48	11.687	Etilmetilciclopentano	Cicloalcanos
49	11.880	Dimetilciclohexano	Cicloalcanos
50	12.074	Dimetilciclohexano	Cicloalcanos
51	12.286	<i>Desconocido</i>	-
52	12.819	<i>Desconocido</i>	-
53	12.921	Etilciclohexano	Cicloalcanos
54	13.504	Etilbenceno	Aromáticos
55	13.628	<i>Desconocido</i>	-
56	13.788	Xileno (m+p)	Aromáticos
57	14.258	<i>Desconocido</i>	-
58	14.410	<i>Desconocido</i>	-
59	14.575	Xileno	Aromáticos
60	15.082	Metilpropilciclopentano	Cicloalcanos
61	15.581	Vinilbenceno (estireno)	Aromáticos
62	16.202	Noneno	Alquenos
63	16.445	Propilbenceno	Aromáticos
64	16.640	Metiletilbenceno	Aromáticos
65	16.708	Metiletilbenceno	Aromáticos
66	16.847	Trimetilbenceno	Aromáticos

Tabla 2.9. Continuación

Número	T _{ret} (min)	Nombre	Grupo
67	17.105	Propilbenceno	Aromáticos
68	17.150	Metiletilbenceno	Aromáticos
69	17.388	3 Metiletilbenceno	Aromáticos
70	17.459	3 Metiletilbenceno	Aromáticos
71	17.508	4 Metiletilbenceno	Aromáticos
72	17.542	Trimetilbenceno	Aromáticos
73	17.965	2 Metiletilbenceno	Aromáticos
74	18.041	1 Metiletilbenceno	Aromáticos
75	18.313	Aromático C10	Aromáticos
76	18.665	Aromático C10 (Indeno)	Aromáticos
77	19.959	Aromático C11 (1M Indano)	Aromáticos
78	20.312	Aromático C11	Aromáticos
79	20.443	<i>Desconocido</i>	-
80	20.575	<i>Desconocido</i>	-
81	20.650	<i>Desconocido</i>	-
82	20.720	<i>Desconocido</i>	-
83	21.035	Aromático C11	Aromáticos
84	21.134	Aromático C11	Aromáticos
85	21.244	Aromático C11	Aromáticos
86	21.357	Aromático C10	Aromáticos
87	22.008	Naftaleno	Aromáticos
88	22.098	Naftaleno	Aromáticos
89	24.005	Metilnaftaleno	Aromáticos
90	24.272	Metilnaftaleno	Aromáticos
91	22.106	Etilnaftaleno	Aromáticos
92	22.342	Dimetilnaftaleno	Aromáticos
93	22.527	Difenilmetano (Arom C13)	Aromáticos
94	18.973 - 19.877	Lump 1 (Aromáticos C10)	Aromáticos
95	21.415 - 21.807	Lump 2 (Aromáticos C11)	Aromáticos
96	22.246 - 23.836	Lump 3 (Aromáticos C11)	Aromáticos
97	24.425 - 23.211	Lump 4 (Aromáticos C12)	Aromáticos
98	25.924 - 26.786	Lump 5 (Aromáticos C13)	Aromáticos
98	27.286 - 27.856	Lump 6 (Aromáticos C14)	Aromáticos

Capítulo III

Hidrogenación de Tolueno



**La inspiración existe, pero tiene
que encontrarte trabajando.**

Pablo Picasso

3. HIDROGENACION DE TOLUENO

La hidrogenación de aromáticos puros, utilizada tradicionalmente como reacción tipo *test* para analizar la actividad de catalizadores metálicos, ha adquirido en la última década una mayor dimensión industrial gracias a las cada vez más restrictivas legislaciones medioambientales. Este hecho viene impulsado por los dos vectores que condicionan el presente y futuro de los combustibles: (i) La necesidad de valorizar en la refinería alimentaciones cada vez más pesadas, con gran contenido en aromáticos y (ii) la creciente severidad en los requisitos medioambientales de los combustibles, que limita el contenido de aromáticos, y extrema los requerimientos de transformación de fracciones intermedias y corrientes finales de refinería. Además, estos requerimientos han de resolverse urgentemente, lo que exige la adopción de medidas tecnológicas con rapidez, algo extremadamente complejo en procesos a gran escala. En consecuencia, aspectos de conocimiento considerados básicos pero no cubiertos aún satisfactoriamente desde el punto de vista industrial y que limitan el desarrollo tecnológico han pasado a primera línea de interés. Entre estos temas ocupa un papel relevante el progreso del modelado cinético de los procesos de hidrogenación de aromáticos.

En este Apartado se ha estudiado la hidrogenación de tolueno para simular la primera etapa del proceso ARINO[®]. Las razones de la elección de tolueno como molécula de referencia están basadas en su importancia económica y en su reactividad. Así, en primer lugar, el tolueno es el compuesto de menor demanda de la fracción BTX y en consecuencia el que tiene una mayor tendencia de saturación del mercado (Weitkamp y cols., 2001). En segundo lugar, el tolueno es una molécula más difícil de hidrogenar que el benceno (Lin y Vannice, 1993c; Stanislaus y Cooper, 1994), lo que explica que su saturación haya sido convencionalmente utilizada como *test* para la comparación de la actividad hidrogenante de catalizadores de Pt y Pd (Chupin y cols., 2001). Raichle y cols. (2002) han destacado también que los resultados de comparación del comportamiento cinético de los catalizadores obtenidos en la hidrogenación del tolueno son extrapolables para predecir el comportamiento en la hidrogenación de corrientes reales de refinería.

Es ampliamente conocida la capacidad de los metales del grupo VIII, tales como Pt, Pd, Ru y Ni, para la hidrogenación de aromáticos (Stanislaus y Cooper, 1994; Cooper y Donnis, 1996). Los catalizadores bimetálicos pueden mejorar la actividad, selectividad y estabilidad (Cordoba y cols., 1995; Ali y Siddiqui, 1997; Barrio y cols., 2003b, 2004) respecto a los monometálicos.

La utilización de soportes ácidos cristalinos (zeolitas) aumenta la actividad del catalizador en la hidrogenación de aromáticos (Thomas y cols., 2002), sin embargo

favorece las reacciones paralelas no deseadas (Cairon y cols., 2003) e implica mayor gasto de inmovilizado.

Atendiendo a un compromiso de actividad, selectividad y economía, se considera adecuado trabajar con catalizadores soportados en sólidos levemente ácidos y amorfos, ya que las zeolitas cristalinas, a pesar de estar introducidas en el mercado con una producción a gran escala, tienen una alta selectividad de subproductos en el proceso ARINO[®] (Masalska, 2005).

Los catalizadores preparados en esta Tesis se han definido en la Tabla 2.1, y sus resultados cinéticos se compararán con los de catalizadores de hidrot ratamiento industrial adquiridos (Apartado 2.2.4). Las propiedades de los catalizadores se estudiarán más adelante, determinadas con diversas técnicas: Análisis químico (Apartado 2.3.9), isotermas de adsorción (desorción) de N₂ (Apartado 2.3.1), CO e H₂ (Apartado 2.3.2), XPS (Apartado 2.3.10), DSC-TG de amoniac o (Apartado 2.3.4), TPD de amoniac o (Apartado 2.3.5), FTIR con CO (Apartado 2.3.8), TPR (Apartado 2.3.3) y XRD (Apartado 2.3.7).

La actividad de los catalizadores se ha estudiado siguiendo el procedimiento experimental descrito en el Apartado 2.4.2.

Los objetivos de este estudio han sido:

- Analizar la relación de las etapas: Preparación del catalizador-propiedades-comportamiento cinético, en aras de tener una información válida para la selección del catalizador más adecuado, o de un intervalo de condiciones de preparación y de propiedades dentro del cual estarán las óptimas.
- Seleccionar un catalizador para el estudio cinético.
- Obtener un mejor conocimiento del papel de las fases metálica y ácida en la hidrogenación.
- Analizar la incidencia de las variables de proceso en la actividad, selectividad y desactivación.
- Realizar un análisis de los modelos cinéticos de la bibliografía, y en base a los resultados experimentales propios, obtenidos en un amplio intervalo de condiciones de reacción, progresar en el modelado cinético mediante la propuesta de ecuaciones que tengan como características la sencillez y la aplicabilidad para el diseño del reactor industrial, pero recogiendo fielmente el efecto de las condiciones de proceso sobre la velocidad de reacción.

La extrapolación a escala industrial, la simulación del reactor y la optimización del proceso son objetivos de los estudios de desarrollo de los procesos catalíticos, que exigen del conocimiento de un modelo cinético riguroso que cuantifique fielmente el efecto de las condiciones de operación. Sin embargo, la dificultad para alcanzar este objetivo es elevada como consecuencia de varias causas: La complejidad inherente a los mecanismos de las reacciones catalíticas y por tanto del modelo microcinético en sí (Happel y cols., 1990; Kasztelan, 1992a, b), la importancia de los fenómenos físicos de transporte que completan el modelo macrocinético (Atias y de Lasa, 2004) y las limitaciones de las técnicas experimentales para la obtención de datos cinéticos, así como de los métodos de cálculo para el manejo y análisis de estos datos (Neuhaus y Maier, 1996). También las limitaciones del conocimiento termodinámico y la no consideración racional de la termodinámica son un impedimento en el modelado cinético de los procesos catalíticos reversibles (Pekar, 2004) tales como el hidrotreamiento de aromáticos (Froment, 2004).

La complejidad del problema y la premura exigida en el ámbito industrial justifican que tradicionalmente muchos modelos cinéticos consistan en ecuaciones empíricas que ajusten los datos experimentales, generalmente mediante sencillas ecuaciones de tipo potencial, derivadas de las que corresponderían a reacciones de carácter elemental (Bos y cols., 1997). Desafortunadamente, la interpretación de la realidad cinética exige de expresiones que cuantifiquen el efecto de la concentración de los intermedios clave de los mecanismos de reacción (Lynggaard y cols., 2004), lo que se enfrenta a la realidad del desconocimiento de estos mecanismos o a la duda entre varios posibles.

Estas dificultades han sido reducidas gracias a los progresos de las técnicas espectroscópicas, de la mecánica cuántica (Saeys y cols., 2002; Neurock, 2003) y de los métodos de análisis de datos y de cálculo de los parámetros cinéticos (Petzold y Zhu, 1999; Wang y Hofmann, 1999; van Veen y cols., 2003), así como de discriminación de modelos (Baltanas y Froment, 1985; Martens y Marin, 2001; Jarosch y cols., 2002; Guillaume y cols., 2003). El desarrollo de los programas computacionales y de las técnicas de reacción y de análisis de productos contribuye eficazmente en este escenario, en el que los avances tienen el contrapunto de los nuevos retos ante la propuesta de nuevos procesos (con sistemas de reacción más complejos), nuevos catalizadores y mayores exigencias en el rigor del modelado.

3.1. CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS Y DIFUSIONALES

La hidrogenación de tolueno (T) es una reacción exotérmica reversible, con un valor de la entalpía de reacción standard $\Delta H^0 = -205$ kJ/mol, y en consecuencia a elevada temperatura la conversión está condicionada por el equilibrio termodinámico, cuyo valor de la constante de equilibrio puede ser encontrado en la bibliografía a 650 K: $K = 4.93 \cdot 10^{-10}$ kPa⁻³ (Sultan y Shaw, 1975), $2.17 \cdot 10^{-10}$ kPa⁻³ (Akyurtlu y Stewart, 1978) y $2.78 \cdot 10^{-10}$ kPa⁻³ (Schildhauer y cols., 2001).

La constante de equilibrio (K) se relaciona con la temperatura según la ecuación integrada de Van't Hoff:

$$\frac{K_1}{K_2} = \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (3.1)$$

A partir de la constante de equilibrio y considerando la presencia de inerte, puede calcularse la conversión de equilibrio, X_{eq} , mediante la siguiente expresión:

$$K = \frac{P_{MCH}}{P_T \cdot P_{H_2}^3} = \frac{X_e(N_{H_2} + N_i + 1 - 3X_e)^3}{(1 - X_e)(N_{H_2} - 3X_e)^3 P^3} \quad (3.2)$$

donde N_{H_2} es la relación molar H₂:tolueno, N_i es la correspondiente de inerte:tolueno y P es la presión total en el sistema.

Resolviendo las Ecs. (3.1) y (3.2) con la función **fzero** de *Matlab R14*, y utilizando el valor de K dado por Schildhauer y cols. (2001), se han calculado los valores de X_e para diferentes condiciones (Figura 3.1). Se observa que el valor de la relación inerte:tolueno y sobre todo el de la presión total tienen un gran efecto en la conversión de equilibrio, mientras que el efecto de la relación H₂: tolueno es solamente importante cuando su valor es menor al valor estequiométrico.

El control termodinámico es un factor determinante del diseño del reactor, especialmente cuando se trabaja con catalizadores de actividad moderada, como los industriales de hidrotratamiento (Gary y Handwerk, 2001). Su baja velocidad de hidrogenación obliga a utilizar temperaturas elevadas, donde el equilibrio está presente, y se requieren diseños con un perfil óptimo de temperatura (Kriz y cols., 1995).

Por otro lado, los catalizadores basados en metales nobles, más activos, atenúan estas dificultades al permitir la reacción a menor temperatura. Pero a su vez, esta mayor actividad contribuye a aumentar la importancia de las limitaciones difusionales. En

consecuencia, la optimización del catalizador, conjugando actividad y limitación difusional, juega un papel primordial en el diseño de la unidad industrial (Song y Ma, 2003).

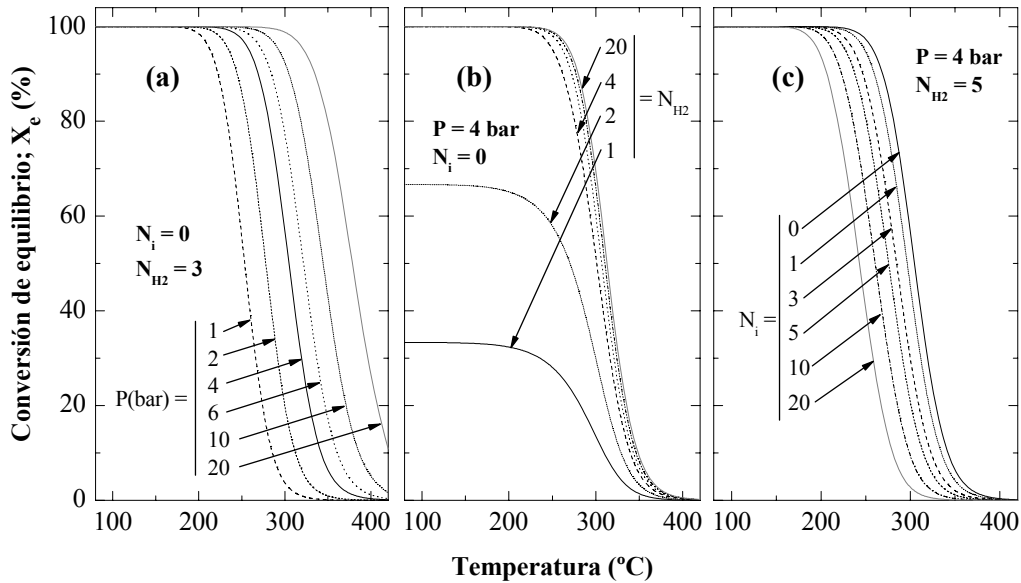


Figura 3.1. Efecto de la temperatura sobre la conversión de equilibrio. Gráfica **a**, Para diferentes valores de la presión total. Gráfica **b**, Para diferentes valores de la relación molar H₂:T (N_{H₂}). Gráfica **c**, Para diferentes valores de la relación molar inerte:T (N_i).

Un criterio muy utilizado para prevenir la situación del control difusional es el cálculo del parámetro Weisz-Prater ζ_{WP} (Weisz y Prater, 1954):

$$\zeta_{WP} = \frac{-r_T \rho_{cat} d_p^2}{4D_e C_T^S} < 1 \tag{3.3}$$

donde $-r_T$ es la velocidad de hidrogenación de tolueno, ρ_{cat} es la densidad aparente del catalizador, d_p es el diámetro de la partícula (0.05-0.30 mm dependiendo del catalizador, Apartado 2.2.1), D_e es la difusión efectiva, y C_T^S es la concentración de tolueno a la salida.

3.2. CONSIDERACIONES CINÉTICAS

En general existe un notable desfase entre la propuesta de mecanismos para la hidrogenación de aromáticos y los modelos cinéticos deducidos en consecuencia, principalmente a lagunas en la comprobación experimental y en la obtención de ecuaciones cinéticas. Por otro lado, en muchos casos los modelos tienen serias limitaciones para ser utilizados en las condiciones industriales en las que la hidrogenación alcanzará el equilibrio termodinámico en parte del reactor.

3.2.1. NATURALEZA DE LOS CENTROS ACTIVOS

En general, los mecanismos propuestos para la hidrogenación de aromáticos se basan en las teorías clásicas (Mills y cols., 1953; Weisz y Swegler, 1957) y en las nuevas que han renovado el concepto de *spill over* de hidrógeno, para explicar la sinergia que este fenómeno produce en la acción de los dos componentes -soporte ácido y fase metálica- de un catalizador bifuncional (Roland y cols., 1997).

El comportamiento cinético de los catalizadores metálicos en la hidrogenación de aromáticos es potenciado con la formulación de un catalizador bifuncional, donde el soporte ácido o la función ácida (cuando el catalizador se prepara por mezcla mecánica de ambas funciones) desempeña un papel fundamental en el aumento de la actividad del catalizador (Wang y cols., 1998, 1999; Park y Ihm, 2000; Pawelec y cols., 2002). Contribuyen a este resultado dos fenómenos: (i) La interacción metal-soporte, que disminuye la densidad electrónica del primero haciéndolo más activo (Lin y Vannice, 1993b), y (ii) el *spill over* (Lin y Vannice, 1993c; Wang y cols., 1998).

Los nuevos conceptos de *spill over* de hidrógeno consideran que la hidroconversión de hidrocarburos transcurre en centros activos situados a una cierta distancia del metal, pero como consecuencia del transporte de especies activas generadas en los centros metálicos. Este efecto, en el caso del hidrógeno, puede transcurrir mediante diferentes especies: Átomos de hidrógeno, iones H^+ , pares de iones, especies H_3 y/o especies enlazadas. La naturaleza y el papel de estas especies en el mecanismo de la hidrogenación dependen de las propiedades químicas y electrónicas del soporte. Así, los átomos de H están débilmente adsorbidos mientras que los iones H^+ están fuertemente adsorbidos. Los átomos de hidrógeno pueden donar un electrón al soporte para formar un centro Brønsted o formar un ión H^+ sobre un centro Lewis gracias a un balance de cargas.

El *spill over* de hidrógeno desde un metal puede aportar la capacidad de hidrogenación de olefinas y aromáticos a soportes con centros Lewis débilmente ácidos, como la sílice, alúmina y carbón. En el caso de utilizar soportes que tienen centros ácidos Brønsted, como zeolitas, se sostiene que el *spill over* de hidrógeno aumenta el número y la capacidad de hidrogenación de estos centros (Cairon y cols., 2003).

Se ha comprobado que la actividad de hidrogenación de aromáticos aumenta con la cantidad de centros Brønsted del soporte y con la fuerza ácida de éstos. Ahora bien, en paralelo se activan reacciones competitivas para los iones carbenio intermedios: (i) Isomerización para producir ciclopentano y derivados (Wang y cols., 1999; Park y Ihm, 2000), (ii) craqueo (preferentemente del metilciclohexano) para formar alcanos ligeros, y (iii) condensación parcial de tolueno a “tar”, el cual puede generar coque en el catalizador. Estas reacciones indeseables son favorecidas por el aumento de la temperatura, la disminución de la presión parcial de hidrógeno y la reducción de la relación metal/soporte (Masalska, 2005). Las reacciones indeseables no se dan en soportes con centros ácidos Lewis ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Por otro lado, hay un papel del soporte ácido basado en la selectividad de forma, que facilita la hidrogenación selectiva de benceno y tolueno respecto a la de monoalquilbencenos y alquilnaftalenos también presentes en gasolina y destilados, lo cual resulta relevante para la selección de la estructura porosa del soporte ácido.

En base a la explicación anterior, los mecanismos de hidrogenación del tolueno propuestos en la bibliografía pueden agruparse en dos tipos:

1. **Mecanismos con un centro activo:** Consideran determinante las interacciones metal-soporte, las cuales modifican la estructura electrónica de la partícula metálica aumentando su actividad hidrogenante, o generan una interfase activa metal-centro ácido, que es la responsable final de la hidrogenación.
2. **Mecanismos con dos centros activos:** Consideran determinante la transferencia de especies activas por *spill over* de hidrógeno desde la partícula metálica hasta los intermedios activos adsorbidos en los centros ácidos y cuyo potencial de generar intermedios se ve aumentado por su captación de especies de hidrógeno.

3.2.2. ESQUEMAS CINETICOS

Los tratamientos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) han sido y son de gran utilidad para acercarse a un modelo para la hidrogenación de tolueno. Sin embargo estos tratamientos requieren de modificaciones y ampliaciones para considerar nuevas circunstancias, en las que las reacciones se desvíen de la elementalidad, los centros tienen una actividad heterogénea o no interaccionan según la ley de acción de masas, intervienen centros de diferente naturaleza (metálico y ácido) o hay interacción entre centros activos, entre otras causas no previstas en el desarrollo de las cinéticas LHHW.

Aunque no siempre se da en la bibliografía una relación bien definida entre mecanismo y esquema cinético, los mecanismos con un sólo centro conducen a esquemas cinéticos LHHW de adsorción competitiva entre el hidrógeno y el aromático (Lindfors y cols., 1993; Lindfors y Salmi, 1993; Thybaut y cols., 2002; Saeys y cols., 2004, 2005). En los mecanismos con dos centros se considera por separado la activación del hidrógeno adsorbido en los centros metálicos y su desplazamiento por *spill over* hacia los intermedios de reacción, que están adsorbidos en los centros ácidos. En general centros metálicos y centros ácidos desempeñan diferentes cometidos en el mecanismo de reacción (si bien reconociendo el efecto potenciador de la acidez del soporte por las especies activas de hidrógeno), por lo que los correspondientes mecanismos postulan una adsorción no competitiva entre el hidrógeno y el tolueno (van Meerten y Coenen, 1977; Chou y Vannice, 1987a, b; Rahaman y Vannice, 1991; Coughlan y Keane, 1991a, b; Lin y cols., 1993; Keane y Patterson, 1999).

En base a estas hipótesis generales de los mecanismos y mediante métodos teóricos se han estimado constantes cinéticas y termodinámicas de reacción. Así, Saeys y cols. (2005) han calculado a partir de la mecánica estadística: El factor preexponencial de la constante de equilibrio de adsorción de tolueno, $7.4 \cdot 10^{-9} \text{ kPa}^{-1}$, el de la constante de equilibrio de adsorción de hidrógeno, $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ kPa}^{-1}$, y valores de la energía libre de adsorción de tolueno, -71 kJ/mol , y de adsorción de hidrógeno, que disminuye desde -90 kJ/mol hasta -40 kJ/mol al aumentar la ocupación de centros activos. Así mismo, estiman un valor de $5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ para el factor preexponencial de la constante cinética de la hidrogenación del tolueno.

3.3. CATALIZADORES BASADOS EN METALES NOBLES

3.3.1. PROPIEDADES

En las Tablas 3.1 y 3.2 se han relacionado las principales propiedades de los catalizadores basados en metales nobles y del soporte (γ -Al₂O₃) utilizado en los catalizadores preparados por impregnación. La Tabla 3.1 corresponde a los catalizadores de Pt y la Tabla 3.2 a los de Pd.

Tabla 3.1. Propiedades de los catalizadores de Pt.

<i>Catalizador</i>	0.5Pt/Ac	0.1Pt/Ai	0.5Pt/Ai	1.0Pt/Ai	Ap.
% _m metálico nominal	0.5	0.1	0.5	1.0	
% _m metálico real	0.51 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.50 ± 0.01	0.81 ± 0.00	2.3.8
Sg. BET (m ² g _{cat} ⁻¹)	118	162	161	152	
V _{P/Po=0.2} ^{Ads} (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	33	45	45	43	
V _{P/Po=0.5} ^{Ads} (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	51	78	76	72	
V _{P/Po=0.5} ^{Des} (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	51	97	88	86	2.3.1
Vol. poros (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	0.26	0.24	0.25	0.24	
Diam. poro medio (nm)	9.1	6.1	6.4	6.4	
Dispersión (%)	85	12	20	19	
A. Metálica (m ² / g _{met})	209	30	49	48	2.3.2
A. Metálica (m ² / g _{cat})	1.04	0.03	0.25	0.48	(CO)
d _p ^M (nm)	1.34	9.31	5.69	5.89	
Dispersión (%)	81	21	37	36	
A. Metálica (m ² / g _{met})	200	53	92	88	2.3.2
A. Metálica (m ² / g _{cat})	1.00	0.05	0.46	0.88	(H₂)
d _p ^M (nm)	1.40	5.31	3.04	3.18	
Acidez _{tot} (μmol _{NH3} g _{cat} ⁻¹)	160	188	189	163	2.3.4
F. ácida _{media} (J/mmol _{NH3})	133	117	117	113	
Distribución Fuerza Acida: (μmol _{NH3} g _{cat} ⁻¹)					
Débil (150-280 °C)	51	99	120	109	
(%)	32	53	63	67	
Media (280-420 °C)	109	87	69	54	2.3.5
(%)	68	47	37	33	
Fuerte (420-550 °C)	0	0	0	0	
(%)	0	0	0	0	

Tabla 3.2. Propiedades del soporte y de los catalizadores de Pd.

<i>Catalizador</i>	A (γ-Al₂O₃)	0.1Pd/Ai	0.5Pd/Ai	1.0Pd/Ai	Ap.
% _m metálico nominal	-	0.1	0.5	1.0	
% _m metálico real	-	0.09 ± 0.01	0.53 ± 0.01	0.91 ± 0.01	2.3.8
Sg. BET (m ² g _{cat} ⁻¹)	190	172	172	172	
V _{P/Po=0.2} ^{Ads} (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	53	48	49	49	
V _{P/Po=0.5} ^{Ads} (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	97	81	84	85	2.3.1
V _{P/Po=0.5} ^{Des} (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	122	95	107	108	
Vol. poros (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	0.23	0.26	0.25	0.25	
Diam. poro medio (nm)	5.0	6.1	5.7	5.7	
Dispersión (%)	-	32	63	40	
A. Metálica (m ² / g _{met})	-	142	278	180	2.3.2
A. Metálica (m ² / g _{cat})	-	0.14	1.39	1.80	(CO)
d _p ^M (nm)	-	3.51	1.79	2.78	
Dispersión (%)	-	31	60	43	
A. Metálica (m ² / g _{met})	-	137	251	190	2.3.2
A. Metálica (m ² / g _{cat})	-	1.06	1.26	1.90	(H₂)
d _p ^M (nm)	-	3.64	1.99	2.63	
Acidez _{tot} (μmol _{NH3} g _{cat} ⁻¹)	198	140	137	120	2.3.4
F. ácida _{media} (J/mmol _{NH3})	121	119	121	113	
Distribución Fuerza Acida: (μmol _{NH3} g _{cat} ⁻¹)					
Débil (150-280 °C)	51	42	44	53	
(%)	26	30	32	44	
Media (280-420 °C)	130	98	93	67	2.3.5
(%)	66	70	68	66	
Fuerte (420-550 °C)	17	0	0	0	
(%)	9	0	0	0	

La disminución del área BET y del volumen de poros al aumentar el contenido metálico se debe al bloqueo de los mesoporos del soporte por las partículas metálicas (Pawelec y cols., 2002). Este bloqueo de los poros se observa en la Figura 3.2a correspondiente a la distribución de área de poros del soporte y de algunos catalizadores tomados como ejemplo. Se observa que la presencia del metal bloquea los poros de la γ -Al₂O₃ comprendidos entre 15 y 35 nm y que este efecto es mayor en los catalizadores de Pt. Atendiendo a estos resultados y los de área BET y área metálica (Tablas 3.1 y 3.2) de

los catalizadores preparados por impregnación, se concluye que el catión precursor $[\text{Pt}(\text{NH}_3)]^{2+}$ tiene mayores dificultades difusionales que el $[\text{Pd}(\text{NH}_3)]^{2+}$, de menor tamaño, lo que tiene como consecuencia una dispersión menos eficaz, que las partículas de Pt finales sean más grandes (menor área metálica) y que obstruyan más los poros del soporte.

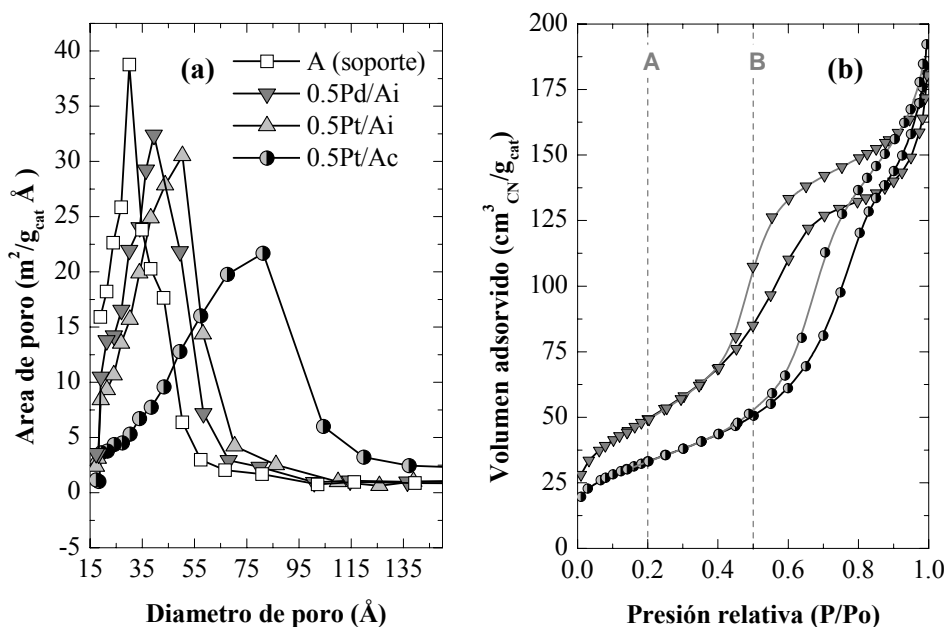


Figura 3.2. Distribución de área de poros (gráfica a) e isothermas de adsorción-desorción de N_2 de diversos catalizadores y soportes utilizados (gráfica b).

También se pone de manifiesto en la Figura 3.2a una importante diferencia entre la estructura porosa del catalizador comercial (0.5Pt/Ac) respecto al preparado con la misma composición (0.5Pt/Ai). En la Figura 3.2b se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de estos dos catalizadores. Estas isothermas, así como las correspondientes al resto de catalizadores, son del tipo I/II con histéresis de tipo H3 (según la IUPAC), lo que indica la adsorción multicapa del N_2 sobre meso y macroporos con aspecto no uniforme de comisura o grieta (Leofanti y cols., 1998). Se ha comprobado que la deposición metálica no modifica la forma general de la isoterma pero si la cantidad de N_2 adsorbido, valores dados en las Tablas 3.1 y 3.2 a presiones relativas de 0.2 y del 0.5 %. El primer valor da una idea del volumen de la monocapa (Pawelec y cols., 2002),

mientras que la diferencia en las ramas de adsorción y desorción, cuantificadas por el segundo y tercer valor, aporta información de la mesoporosidad del sólido.

El tamaño de partícula metálica de las Tablas 3.1 y 3.2 se ha calculado con la Ec. (2.2), a partir de los resultados de quimiadsorción de CO e H₂. En la Figura 3.3 se comparan los resultados para las dos moléculas y para los dos metales. Mientras para los catalizadores de Pd los resultados son similares (gráfica b), en el caso del Pt hay una discrepancia entre los resultados de adsorción de CO e H₂. Esta discrepancia la atribuimos a un criterio erróneo en la estequiometría adsorbente-adsorbato, que en base a la bibliografía ha sido de uno para los sistemas Pt-H (Pawelec y cols., 2002) y Pt-CO (Barrio y cols., 2003b), lo cual no parece correcto en el segundo caso.

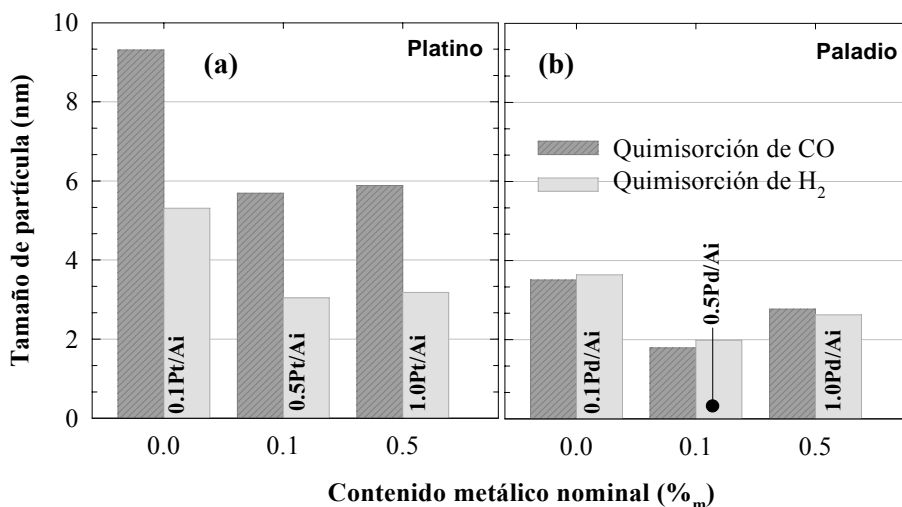


Figura 3.3. Tamaños de partícula metálica medidos por quimiadsorción selectiva de CO e H₂ sobre los catalizadores preparados por impregnación de Pt (gráfica a) y Pd (gráfica b).

Shepard y Nguyen ya apuntaron en 1978 la aparición de uniones "puente" Pt-CO-Pt cuando la dispersión del metal es baja. La presencia de estos enlaces en las condiciones de análisis por quimiadsorción de CO ha sido ratificada por los resultados de FTIR con CO adsorbido (Figura 3.4), donde se aprecian tres bandas de vibración características en los dos catalizadores de Pt (comercial y preparado): (i) A 2070 cm⁻¹ aparece la vibración debida a la unión lineal entre el CO y aristas de las partículas de Pt (Mihut y cols., 2002); (ii) el pico de 2020 cm⁻¹ se debe a las interacciones entre Pt-CO sobre terrazas y otro tipo

de superficies (Pawelec y cols., 2005); (iii) las uniones puente Pt-CO-Pt aparecen a 1870 cm^{-1} y son más notable en el caso del catalizador preparado que para el comercial. Por otro lado, el hombro que se ve a 2115 cm^{-1} para el 0.5Pt/Ai se debe a CO interaccionado con Pt no reducido (Chakarova y cols., 2005). Hay que señalar que las bandas correspondientes al catalizador 0.5Pt/Ai se han amplificado (x4).

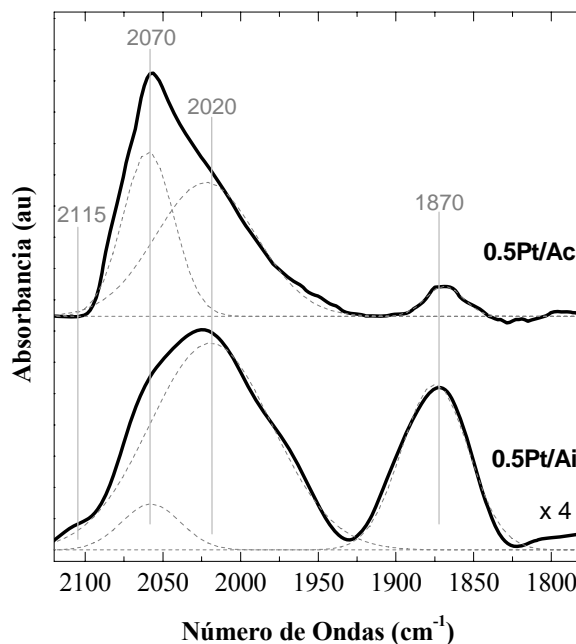


Figura 3.4. FTIR (DRIFT) de CO adsorbido a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre catalizadores del 0.5 \%_m de Pt/ Al_2O_3 .

En definitiva, se puede considerar una estequiometría Pd-H y Pd-CO de uno, mientras que en el caso del Pt es función de su dispersión como muestran los resultados de FTIR (Figura 3.4): A menor dispersión ($D_{\text{Pt/Ai}} < D_{\text{Pt/Ac}}$) son más significativas las uniones puente Pt-CO-Pt y los resultados de las quimiadsorción de CO discrepan de las de H_2 (Figura 3.3a). En consecuencia, para la caracterización de los catalizadores son más correctos los resultados de quimiadsorción de H_2 .

Por otro lado, los tamaños de partícula metálica de 0.1Pt/Ai, 1.0Pt/Ai y 0.1Pd/Ai son suficientemente grandes como para que la interacción metal-soporte sea despreciable (Thomas y cols., 2002).

En la Figura 3.5 se muestran conjuntamente los resultados de acidez total obtenidos por TG-DSC de adsorción de NH_3 (Tablas 3.1 y 3.2) para los catalizadores de Pt y Pd soportados preparados en el laboratorio. En primer lugar, los valores de acidez total de estos catalizadores son moderados en comparación con los correspondientes a soportes tipo zeolita HZSM-5 (Masalska, 2005) o zeolita HY (Chupin y cols., 2001), lo que contribuirá a reducir las reacciones paralelas. En segundo lugar, la impregnación del metal reduce la acidez de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ soporte. Ahora bien, el efecto de los dos metales es diferente y los catalizadores de Pt tienen una acidez mayor que los de Pd, lo que debe atribuirse a la menor dispersión metálica de los primeros, que deja más centros ácidos accesibles.

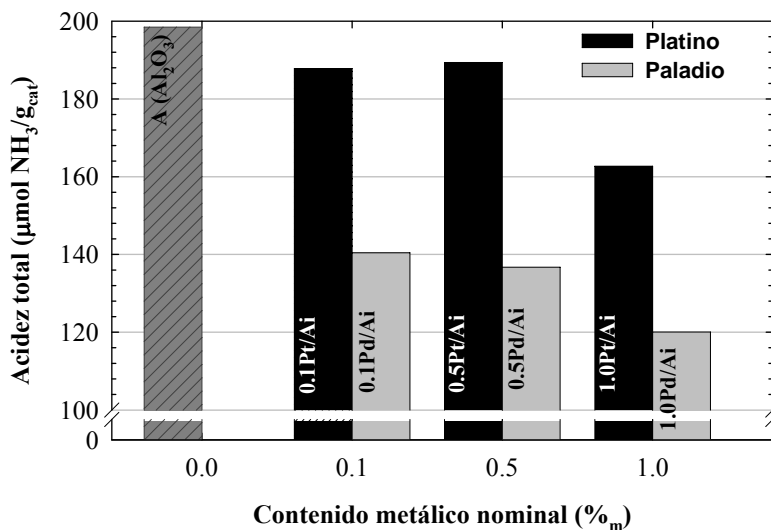


Figura 3.5. Acidez total del soporte y de los catalizadores metálicos medida por TG-DSC de adsorción de NH_3 .

Por otro lado, la impregnación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ también tiene consecuencias sobre la distribución de la fuerza ácida. A partir de los datos de TPD de NH_3 (Tablas 3.1 y 3.2) se observa que los precursores metálicos interaccionan en mayor medida con los centros más ácidos, de acidez media (280-420 °C), que disminuyen al aumentar el contenido de metal. El efecto sobre la acidez débil (150-280 °C) es diferente para los dos metales impregnados, porque aumentan al aumentar el contenido de Pt y son prácticamente independientes del contenido de Pd.

Estos resultados del efecto sobre la acidez y distribución de fuerza ácida ponen de manifiesto que existen atracciones electrostáticas entre $[\text{Me}(\text{NH}_3)]^{2+}$ y los grupos hidroxilos superficiales de la alúmina durante el proceso de IMP y que tras la impregnación se generan nuevos centros ácidos débiles en los catalizadores de Pt.

En la Figura 3.6 se representan los resultados de reducción a temperatura programada, TPR (Apartado 2.3.3), de los catalizadores preparados por impregnación. El análisis se ha realizado antes de la calcinación. Se aprecia para los catalizadores de Pt un único pico a 170-220 °C que se debe al cambio en el estado de oxidación $\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^0$ (Arias y cols., 2000). Las TPR de los catalizadores de Pd presentan dos picos; el correspondiente a la reducción, a 35 °C (Toebes y cols., 2001), y otro a partir de 110 °C. Dado que este segundo consumo de H_2 no se aprecia en el TPR del soporte (no ha estado en contacto con la sal precursora), su aparición se puede asociar a la descomposición del NH_4NO_3 generado tras el paso de $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ (Oudenhuijzen y cols., 2002). Sin embargo, dado que en ningún caso se aprecia la formación de hidruros, evidenciando el encapsulamiento que sufren las partículas de Pd (Pawelec y cols., 2002), y que este segundo pico se desplaza en función del contenido metálico, se puede considerar este consumo como el responsable de la reducción de partículas de Pd ocluidas en el soporte interactuando con el mismo.

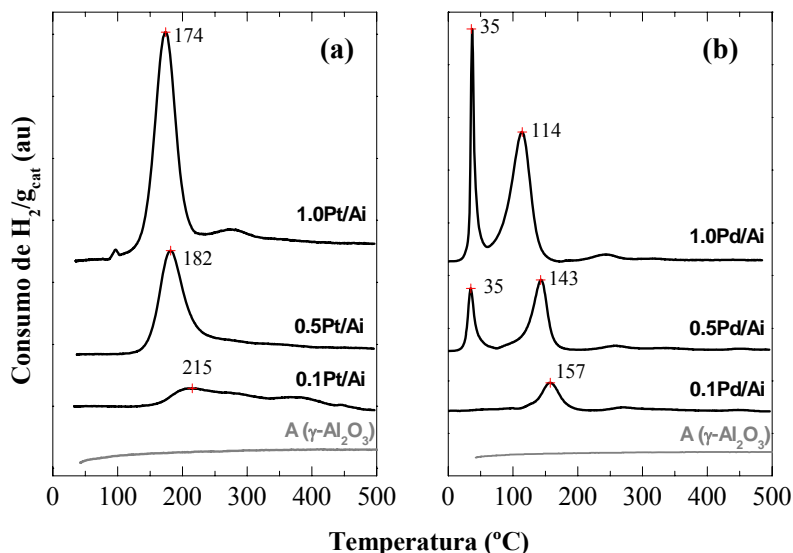


Figura 3.6. TPR de los catalizadores basados en metales nobles y preparados por impregnación. Gráfica **a**, catalizadores de Pt. Gráfica **b**, catalizadores de Pd.

En virtud de este resultado se pone de manifiesto la mayor accesibilidad previsible del tolueno para el Pt impregnado, dado que los átomos de Pt se identifican independientemente, sin las interacciones metal-soporte que se observan en el Pd al estar parcialmente encapsulado y con una mayor interacción con la γ - Al_2O_3 (menor tamaño de partícula metálica). Sin embargo, la accesibilidad del metal ha de ser evaluada entre la selectividad de forma proporcionada por el soporte junto con la dispersión metálica, estos últimos valores son más elevados para el Pd que para el Pt (Tablas 3.1 y 3.2). Los resultados de TPR pueden justificar en parte la posible menor actividad de los catalizadores de Pd.

Hay que señalar que debido al reducido tamaño de partícula metálica (Tablas 3.1 y 3.2) los resultados de XRD no aportan información (y por eso no se muestran) de los cristales de Pt y Pd, observándose exclusivamente las difracciones producidas por la γ - Al_2O_3 .

3.3.2. COMPORTAMIENTO CINETICO

Se ha estudiado el comportamiento cinético de los catalizadores de Pt y Pd/ γ - Al_2O_3 en el siguiente intervalo experimental:

- Tiempo de reacción = 0-10 h
- Temperatura = 100-400 °C
- WHSV = 12-50 h^{-1}
- Presión = 2-20 bar
- $N_{\text{H}_2} = 3\text{-}20 \text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_T$
- Conversión = 0-100 % (reactor diferencial e integral)

Hay que remarcar que el intervalo de temperatura estudiado es muy amplio, con objeto de estudiar el efecto de la termodinámica y de reacciones paralelas de craqueo. En virtud de los resultados se han establecido las condiciones en las siguientes fases experimentales. El resto de condiciones se han elegido para simular las previsibles condiciones de hidrotreamiento industriales y para conseguir resultados que permitan una buena comparación cinética.

3.3.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Algunos de los resultados del estudio del efecto de la temperatura en la hidroconversión de tolueno se muestran en la Figura 3.7. Estos resultados corresponden a condiciones de operación en las que la conversión es suficientemente baja y distanciada del equilibrio termodinámico, para que se pueda comparar el comportamiento cinético de los catalizadores. Así los resultados para los catalizadores de Pd soportado corresponden a $WHSV = 12 \text{ h}^{-1}$, mientras que los resultados de Pt soportado corresponden al intervalo $12\text{-}50 \text{ h}^{-1}$. En la misma Figura 3.7 se ha representado la evolución con la temperatura de los valores de la conversión de equilibrio (X_e).

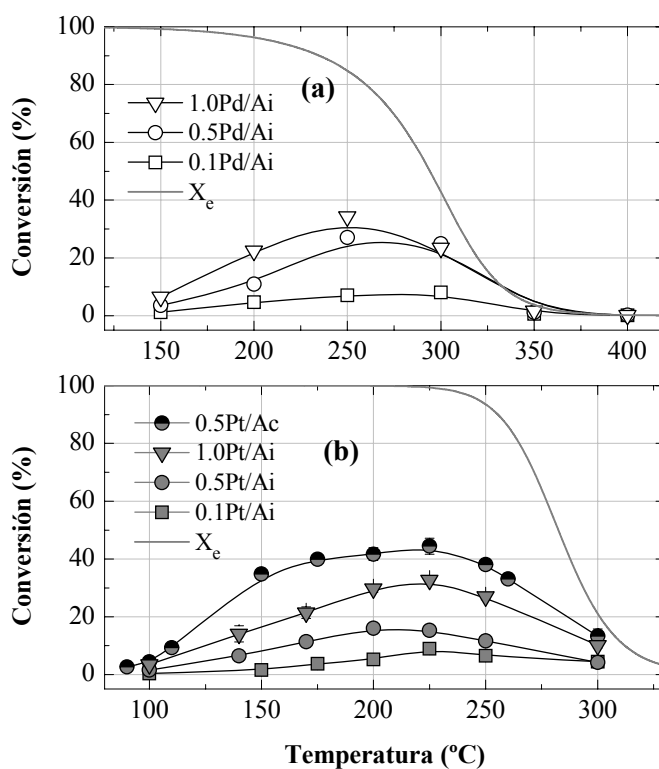


Figura 3.7. Efecto de la temperatura sobre de la conversión, para diferentes catalizadores de Pd (gráfica a) y Pt (gráfica b). Condiciones de (a): $WHSV = 12 \text{ h}^{-1}$, $P = 4 \text{ bar}$, $P_T = 1 \text{ bar}$ y $N_{H_2} = 3$. Condiciones de (b): $WHSV = 50 \text{ h}^{-1}$, $P = 2 \text{ bar}$, $P_T = 0.2 \text{ bar}$ y $N_{H_2} = 9$.

En la Figura 3.7 se observa como por encima de 320 °C los resultados de conversión se aproximan a los del equilibrio en todos los casos. Cabe señalar, que debido a la presencia de soportes ácidos, cuando la acidez es excesivamente fuerte o a elevadas temperaturas, la conversión real supera a la de equilibrio, como consecuencia del desplazamiento de éste por las reacciones paralelas de craqueo, no previstas en el cálculo termodinámico de la reacción de hidrogenación (Ec. (3.2)).

La conversión máxima, a pesar de ser función de las condiciones de operación, se alcanza aproximadamente para el Pd a 250 °C y para el Pt a 200 °C, lo que está en consonancia con los resultados de otros autores (Rahaman y Vannice, 1991; Lin y cols., 1993; Keane y Patterson, 1999; Thybaut y cols., 2002). Dado que los valores de conversión están suficientemente alejados de la conversión de equilibrio y que el régimen experimental no es el de control difusional, como refleja un ζ_{WP} de 0.2 aprox. calculado con la Ec. (3.3), la existencia de este máximo de conversión debe atribuirse a circunstancias relacionadas con el efecto de la temperatura sobre el mecanismo de reacción. Estas circunstancias son planteadas en la bibliografía como un retraso que se produce a altas temperaturas en la desaparición de los intermedios implicados en la etapa limitante de la reacción, como consecuencia de un descenso en la cobertura superficial de tolueno sobre los centros activos (Thybaut y cols., 2002). En otros términos, la velocidad de reacción pasa a ser dependiente de la concentración de compuestos intermedios o del grado de estructuras tolueno-centro activo (limitada por alguna causa por el aumento de la temperatura) en lugar de depender de la velocidad de la reacción en los mismos (Keane y Patterson, 1999).

En base a los resultados comentados de la Figura 3.7 se concluye que para los catalizadores estudiados, a tiempos espaciales elevados ($WHSV = 12 \text{ h}^{-1}$) y por encima de 300 °C, la reacción está próxima al equilibrio termodinámico. En el intervalo 225-300 °C existen efectos “de cobertura superficial” (Thybaut y cols., 2002). Mientras que por debajo de estos intervalos controla un régimen cinético de hidrogenación propiamente dicho.

Comparación de la actividad de los catalizadores

Para comparar la actividad de los catalizadores en la región de régimen cinético ($< 225 \text{ °C}$) se ha calculado la velocidad de reacción sobre el metal total depositado ($-r_T$, en $\text{mol}_T \text{ g}_M^{-1} \text{ h}^{-1}$) y sobre el metal accesible; *Turn Over Frequency* (TOF, en $\text{mol}_T \text{ átomo}_M^{-1} \text{ s}^{-1}$)

¹). El primer término se obtiene considerando la velocidad de la desaparición del número de moles de tolueno, N_T , por unidad de masa de metal activo, Wc_M :

$$-r_T = -\frac{1}{Wc_M} \frac{dN_T}{dt} \approx \frac{X F_T}{Wc_M} = \frac{X}{n_M Pm_T} \text{WHSV} \quad (3.4)$$

donde se consideran los valores de tiempo espacial (τ), conversión experimental (X , en %), flujo molar a la entrada (F_T), porcentaje de metal activo en el catalizador (n_M), velocidad espacial (WHSV) y peso molecular del tolueno (Pm_T).

El TOF se define como la velocidad de la desaparición del número de moles de tolueno por unidad atómica de metal activo accesible, N_M^a :

$$\text{TOF} = -\frac{1}{N_M^a} \frac{dN_T}{dt} \approx \frac{X F_T}{N_M^a} = \frac{X}{n_M D} \frac{Pa_M}{Pm_T} \text{WHSV} \quad (3.5)$$

donde se consideran la dispersión en tanto por uno (D) y el peso atómico del metal (Pa_M). Nótese que WHSV debe convertirse a s^{-1} .

En la Tabla 3.3 se han relacionado los resultados de conversión X , $-r_T$ y de TOF correspondientes a diferentes catalizadores, para tres condiciones de operación tomadas como ejemplo (**a**, **b** y **c**), y que son las siguientes:

- a.** 100 °C, WHSV = 50 h^{-1} , P_T = 0.2 bar, P_{H_2} = 1.8 bar, X_e = 100 %.
- b.** 150 °C, WHSV = 12 h^{-1} , P_T = 1.0 bar, P_{H_2} = 3.0 bar, X_e = 100 %
- c.** 200 °C, WHSV = 50 h^{-1} , P_T = 0.2 bar, P_{H_2} = 1.8 bar, X_e = 99.95 %

Los valores de conversión, $-r_T$ y TOF, así como el comportamiento de ambos grupos de catalizadores reflejado en la Tabla 3.3 son cualitativamente acordes con los de otros autores en condiciones similares (Keane, 1997; Keane y Patterson, 1999; Barrio y cols., 2003a). Los resultados ponen de manifiesto que el Pt puede llegar a ser, con el mismo contenido metálico nominal, aproximadamente 50 veces más activo que el Pd, lo que está en concordancia con los resultados de Chupin y cols. (2001). Ahora bien, ha de destacarse el carácter aproximado de la comparación de la actividad utilizando el TOF como medida, porque en las condiciones experimentales utilizadas para la comparación de los catalizadores de Pt se obtiene conversiones superiores a 50 %, para las que la aproximación de las Ec. (3.4) y (3.5) sólo puede ofrecer una información cualitativa.

Los resultados de la Tabla 3.3, en primer lugar ponen de manifiesto la mayor actividad del catalizador comercial (0.5Pt/Ac) debido a sus excelentes propiedades basadas en una buena dispersión del metal. Ahora bien, también indican la dificultad de

una rápida discriminación de catalizadores, porque la velocidad de hidrogenación depende de las condiciones de operación. Así, comparando en base al TOF el catalizador comercial (0.5Pt/Ac) con el preparado con la misma composición (0.5Pt/Ai) se observa que para elevadas conversiones, como la correspondiente a las condiciones **b**, puede ser más activo el catalizador preparado en el laboratorio (el cálculo del TOF es muy aproximado en estas condiciones para representar la velocidad de reacción).

Tabla 3.3. Resultados cinéticos para diferentes catalizadores en tres condiciones experimentales (**a**, **b** y **c**):

Cond.		0.5Pt/Ac	0.1Pt/Ai	0.5Pt/Ai	1.0Pt/Ai	0.1Pd/Ai	0.5Pd/Ai	1.0Pd/Ai
a	X (%)	4.4	0.4	1.6	3.5			
	$-r_T$	4.8	2.3	1.7	1.9			
	TOF	0.32	0.57	0.25	0.29			
b	X (%)	89.6	14.2	66.9	21.8	1.2	3.6	6.5
	$-r_T$	23.3	18.5	17.4	2.8	1.5	0.9	0.8
	TOF	1.56	4.71	2.54	0.43	0.15	0.05	0.06
c	X (%)	41.7	5.2	16.0	29.7			
	$-r_T$	45.3	28.4	17.4	16.1			
	TOF	3.03	7.23	2.54	2.45			

Los valores de TOF de los catalizadores preparados evidencian la mayor actividad por unidad de metal accesible de los catalizadores con menor contenido metálico (0.1 %_m) respecto a sus homólogos de 0.5 y 1.0 %_m. Ahora bien, esto indica el mayor aprovechamiento del metal accesible, y no se cumple al referirse al contenido de metal total depositado ($-r_T$), pues la dispersión de estos catalizadores de bajo contenido metálico es más baja (Tablas 3.1 y 3.2) que la correspondiente a un mayor contenido de metal. De esta forma el catalizador de mayor dispersión (0.5Pt/Ac) es el más activo y el que más aprovecha el metal noble.

La causa de este orden de actividad mostrado en la Tabla 3.3 ($-r_T$ y TOF) no puede ser la interacción metal-soporte, ya que esta interacción se atenúa al aumentar el tamaño de partícula metálica y éste es mayor para los catalizadores 0.1Pd/Ai y 0.1Pt/Ai (Figura 3.3) que para los catalizadores con mayor contenido de metal.

Al comparar las propiedades de los catalizadores basados en metales nobles (Tablas 3.1 y 3.2) con los resultados de actividad (Tabla 3.3), se pone de manifiesto que la hidrogenación de tolueno, en estas condiciones, se puede considerar independiente de la estructura catalítica (Boudart y cols., 1968; Chupin y cols., 2001). Por tanto, dependiente únicamente de fase activa accesible. La acidez de los catalizadores estudiados (Tablas 3.1 y 3.2) no influye significativamente en su actividad debido a que el intervalo de valores de acidez total es reducido (se ha utilizado el mismo soporte).

Comparación de la selectividad de los catalizadores

Además del producto principal, el metilciclohexano, en determinadas condiciones se forman en cantidades significativas subproductos, que son: productos procedentes de la ruptura del anillo nafténico (que agrupados se han denominado ROP¹) y metilciclohexeno (MCHe) (Thybaut y cols., 2002). La selectividad de cada producto (S_i) se ha definido como la relación entre el rendimiento (Y_i) y la conversión de tolueno (X):

$$S_i = \frac{Y_i}{X} \quad (3.6)$$

En la Figura 3.8 se muestra el efecto de la temperatura sobre los resultados de la selectividad de los dos subproductos de reacción, ROP (gráfica a) y MCHe (gráfica b), para diferentes catalizadores. Se aprecia que por encima de 325 °C se favorecen las reacciones de hidrogenólisis, cuya importancia aumenta al aumentar la temperatura. Por otro lado, en la Figura 3.8b se pone de manifiesto que es necesario alcanzar 300 °C como temperatura mínima para hacer insignificante la selectividad de MCHe, cuya presencia es consecuencia bien de la hidrogenación incompleta del anillo aromático, o bien de la deshidrogenación del metilciclohexano (Thybaut y cols., 2002). Atendiendo a los resultados de selectividad de la Figura 3.8 la reacción ha de realizarse en el intervalo 300-325 °C para minimizar la formación de subproductos. Ahora bien, la conversión de equilibrio en estas condiciones es menor al 40 %, por lo que la optimización de la temperatura requiere establecer un compromiso de los resultados de rendimiento de metilciclohexano y selectividad.

¹ *Ring Opening Products*

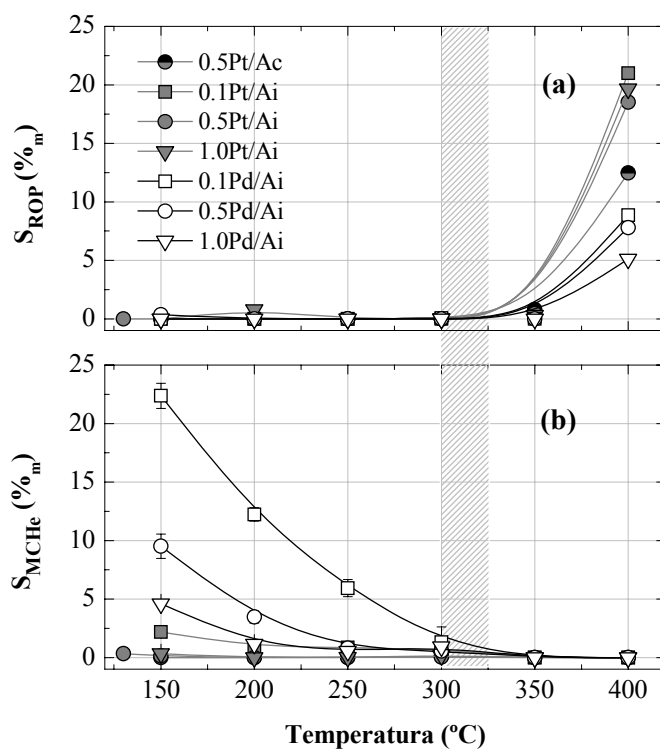


Figura 3.8. Efecto de la temperatura sobre la selectividad de subproductos. Gráfica **a**, productos de ruptura de anillo. Gráfica **b**, metilciclohexeno. $WHSV = 12 h^{-1}$, $P = 4 bar$, $P_T = 1 bar$, $N_{H_2} = 3$.

Los resultados de mayor selectividad de ROP de los catalizadores de Pt respecto a los de Pd (Figura 3.8a) pueden ser consecuencia de: (i) La mayor actividad en la hidrogenolisis del Pt respecto al Pd (McCarthy y cols., 1996), o (ii) la mayor acidez de los primeros, atribuible al menor bloqueo por el metal de los centros ácidos originales de la $\gamma-Al_2O_3$ (Tablas 3.1 y 3.2; Figura 3.5). El hecho de que los catalizadores con mayor número de centros ácidos y menor de centros metálicos accesibles (catalizadores con menor porcentaje metálico) exhiben una mayor selectividad de ROP hace pensar que la ruptura de enlaces C-C endocíclica sucede sobre la fase ácida (ii).

Respecto a la selectividad de MChE (Figura 3.8b), éste como se ha dicho puede tener su origen en la hidrogenación incompleta del tolueno o en la deshidrogenación del metilciclohexano. En las condiciones de reacción, en las que la presión de hidrógeno es

suficientemente elevada, el camino más favorable es el de hidrogenación incompleta. La mayor selectividad de MCH_e de los catalizadores de Pd se debe a la menor energía de atracción que sufren los intermedios por parte de este metal comparado con el Pt (Lin y cols., 1993). Para los catalizadores preparados con el mismo metal, el mayor tamaño de partícula correspondiente al menor contenido de metal (Tablas 3.1 y 3.2, Figura 3.3) contribuye a aumentar el rendimiento de MCH_e ya que los electrones de las capas de valencia estarán menos influidos por la atracción del soporte (Thomas y cols., 2002). En consecuencia, el MCH_e, como intermedio hidrocarbonado implicado en la reacción estará menos atraído por el metal y se desorberá más fácilmente.

3.3.2.2. EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DE HIDRÓGENO

En la Tabla 3.4 se muestran algunos resultados de actividad (calculada a partir de las Ecs. (3.4) y (3.5)) y selectividad (Ec. (3.6)) de catalizadores de Pt y Pd, seleccionados en las condiciones que permiten un óptimo análisis del efecto de la presión parcial de hidrógeno. Mientras los experimentos mostrados con catalizadores de Pt se han realizado a 400 °C, los realizados con catalizadores de Pd corresponden a 150 °C.

Los resultados con los catalizadores de Pt ponen de manifiesto que a elevada temperatura (400 °C) la selectividad de ROP disminuye al aumentar la presión parcial de hidrógeno en el medio, lo cual es debido a que se favorecen las reacciones de hidrogenación respecto a las de ruptura de enlaces C-C. A su vez este hecho experimental ratifica que la hidrogenolisis del metilciclohexano sobre el metal es inexistente en las condiciones estudiadas, ya que en tal caso un aumento de la P_{H_2} provocaría un incremento de la selectividad de ROP (McCarthy y cols., 1996; McVicker y cols., 2002). Los mecanismos de ruptura de anillo del ciclohexano en la superficie del metal implican la isomerización previa en el soporte ácido para formar ciclopentanos, cuya velocidad de hidrogenolisis es muy superior (Du y cols., 2005). Dada la baja actividad de isomerización de la γ -Al₂O₃ estudiada, la hidrogenolisis sobre el metal (Pd o Pt) es inexistente tal y como se vio en el Apartado 3.3.2.1 anterior.

En las condiciones de alta temperatura (400 °C) la conversión experimental, que es la de equilibrio, aumenta en consonancia con el efecto termodinámico de la adición de la P_{H_2} (Figura 3.1). Al comparar los resultados para catalizadores con diferente contenido de Pt, la menor dispersión metálica ($D_{0.1Pt/Ai} < D_{0.5Pt/Ai}$, Tabla 3.1) deja mayor número de centros ácidos accesibles y activos para el craqueo, por lo que la selectividad de ROP del 0.1Pt/Ai es mayor que la de 0.5Pt/Ai.

Los resultados de los experimentos con los catalizadores de Pd corresponden a baja temperatura (150 °C), de forma que la baja conversión está suficientemente distanciada del equilibrio y corresponde a un régimen de reactor *cuasi*-diferencial (Tabla 3.4). En estas condiciones se aprecia que al aumentar la presión parcial de hidrógeno disminuye significativamente la selectividad de MCHe, a la vez que se aumenta la conversión y la actividad (Christoffel y Paal, 1982). La comparación de resultados para diferentes contenidos de metal en el catalizador ratifica la explicación dada anteriormente de que el mayor tamaño de partícula metálica ($dp_{0.5Pd/Ai} < dp_{0.1Pd/Ai}$, Figura 3.3) contribuye a aumentar la selectividad de los subproductos intermedios de la reacción, que al estar más débilmente adsorbidos son fácilmente liberados al medio de reacción.

Tabla 3.4. Efecto de la presión parcial de hidrógeno a dos temperaturas sobre la actividad y selectividad de algunos catalizadores basados en metales nobles. $WHSV = 12 h^{-1}$ y $P_T = 1 bar$.

T (°C)	Catalizador		P_{H_2} (bar)			
			3	5	9	19
400	0.1Pt/Ai	S_{ROP} (% _m)	20.6	2.45	0.86	0.21
	0.5Pt/Ai	S_{ROP} (% _m)	18.5	2.08	0.81	0.38
150	0.1Pd/Ai	S_{MCHe} (% _m)	22.4	19.0	11.3	6.33
		X (%)	1.2	1.8	3.0	5.0
	TOF (s^{-1})	0.15	0.22	0.37	0.63	
	0.5Pd/Ai	S_{MCHe} (% _m)	9.52	6.76	3.35	1.84
		X (%)	3.6	5.9	10.0	16.3
	TOF (s^{-1})	0.046	0.076	0.13	0.21	

En base a estos resultados se demuestra que el aumento de la presión parcial de hidrógeno es una buena estrategia para obtener un buen rendimiento de metilciclohexano minimizando la selectividad de subproductos.

3.3.2.3. MECANISMO GENERAL

En base al efecto de las condiciones de proceso (temperatura y presión parcial de hidrógeno) analizado en los apartados anteriores para diferentes catalizadores, se ha propuesto el esquema de reacción de la Figura 3.9. En este esquema, basado en los postulados básicos de Mills y cols. (1953) y Weisz y Swegler (1957) para el mecanismo de hidrot ratamiento sobre catalizadores bifuncionales, se recogen las reacciones de: (i) Hidrogenación (completa o incompleta). (ii) Deshidrogenación, desfavorecida en las condiciones de operación. (iii) Hidrogenolisis. Las dos primeras (i e ii) pueden suceder en la superficie del metal o en la interfase con el soporte (Apartado 1.3.2.1), mientras que la tercera sólo sobre el soporte como se ha probado anteriormente.

En base a estos resultados se emprende el modelado cinético de la hidrogenación de tolueno con el fin de explorar el mecanismo principal de hidrogenación-deshidrogenación, ya que se requiere de un estudio más exhaustivo para discriminar entre los modelos con uno o dos centros activos.

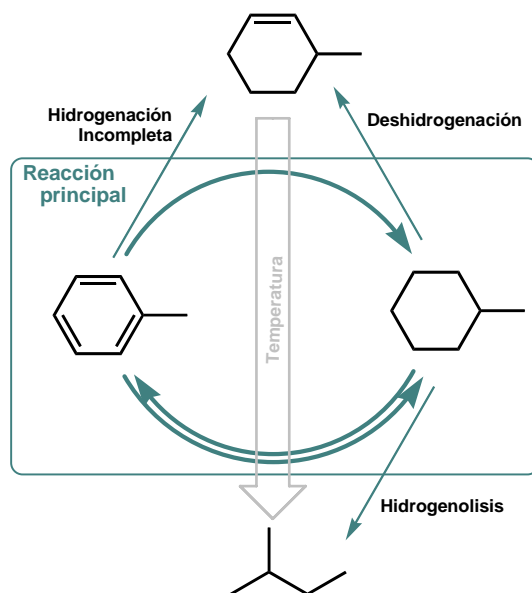


Figura 3.9. Mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenación de tolueno sobre catalizadores Pt y Pd/Al₂O₃.

3.3.2.4. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION, DESACTIVACION

Dada la ausencia de azufre en la alimentación y la gran resistencia térmica del Pd y Pt así como del soporte, en las condiciones estudiadas el origen más probable de la desactivación es el ensuciamiento por deposición de coque. Lin y Vannice (1993c) ya determinaron la formación de especies hidrógeno-deficientes sobre la superficie de estos metales, que polimerizan para dar coque,. Aunque también se ha comprobado que si la presión parcial de hidrógeno es suficientemente alta se consigue paliar este efecto (Weitkamp y cols., 2000b). También se ha comprobado que la utilización de soportes fuertemente ácidos (zeolitas) contribuye a la existencia de reacciones paralelas de deshidrogenación-condensación y a la deposición significativa de coque (Guisnet y Magnoux, 2001; Cairon y cols., 2003).

Para valorar la posible desactivación de los catalizadores se han realizado experimentos de larga duración. Como ejemplo de los resultados, en la Figura 3.10 se muestra la evolución durante 10 h de la conversión y del TOF para el catalizador comercial 0.5Pt/Ac.

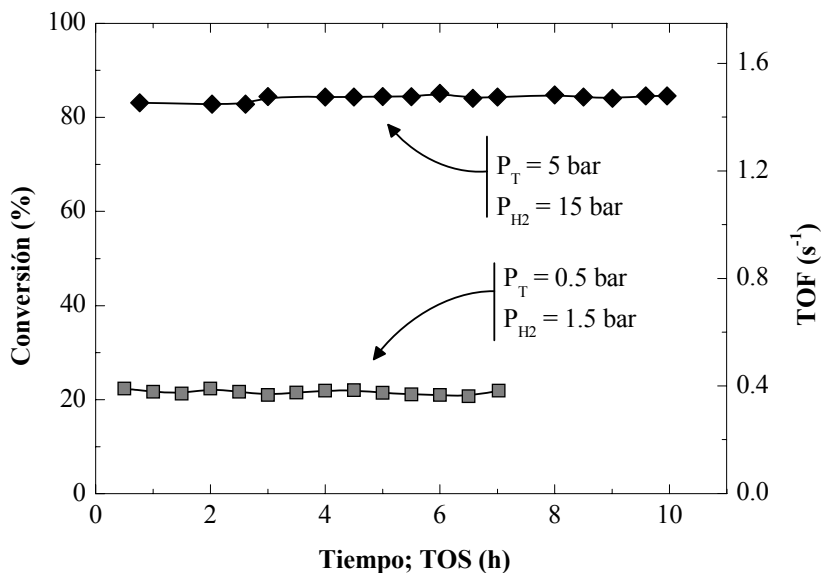


Figura 3.10. Evolución con el tiempo de la conversión y del TOF. *Condiciones: 0.5Pt/Ac, WHSV = 12 h⁻¹ y 300 °C*

Los resultados de la Figura 3.10 corresponden a dos condiciones de operación, con presiones parciales de tolueno de 5 y 0.5 bar, y manteniendo constantes la velocidad espacial ($WHSV = 12 \text{ h}^{-1}$) y la temperatura ($300 \text{ }^\circ\text{C}$). Cabe esperar que la reducida presión parcial de H_2 , 1.5 bar, del segundo experimento sea más favorable a la generación de coque.

Los resultados de la Figura 3.10 ponen de manifiesto que la desactivación es inapreciable. Estos resultados sirven de ejemplo, porque tampoco es apreciable la desactivación para el resto de catalizadores estudiados, siempre que la presión parcial de hidrógeno sea suficientemente elevada.

Asimismo, cabe señalar que en los experimentos de la Figura 3.10 la selectividad de metilciclohexano es cercana al 100 % y constante con el tiempo. Simplemente se aprecia trazas ($< 0.1 \text{ } \%$) de MCHe, cuya dependencia con el tiempo es inapreciable.

3.3.3. ENERGIA DE ACTIVACION

Este simplificado estudio tiene el doble objetivo de comparar la actividad de los catalizadores, valorar la elementalidad de la reacción, y perfilar el grado de dificultad del modelado cinético de la reacción, partiendo de resultados en régimen cinético y con tratamientos simplificados de los resultados cinéticos obtenidos en reactor *cuasi*-diferencial.

La velocidad de reacción definida en la Ec. (3.4) puede seguir la ecuación potencial:

$$-r_T = k P_T^t P_{H_2}^h \quad (3.7)$$

Considerando la ecuación de Arrhenius en la Ec. (3.7) y tomando logaritmos, se obtiene la siguiente expresión lineal:

$$\log(-r_T) = \left(\frac{-E_a}{RT} \right) 0.434 + \log(k_o) + t \log(P_T) + h \log(P_{H_2}) \quad (3.8)$$

En la Figura 3.11 se han representado los resultados $\log(-r_T)$ vs. $1/T$ determinados para valores constantes de la presión parcial de reactivos. Se observa que a elevada temperatura (líneas grises) controla la termodinámica y/o la cobertura superficial de los centros activos, mientras que a bajas temperaturas (líneas negras) controla el régimen cinético y se puede calcular la energía de activación.

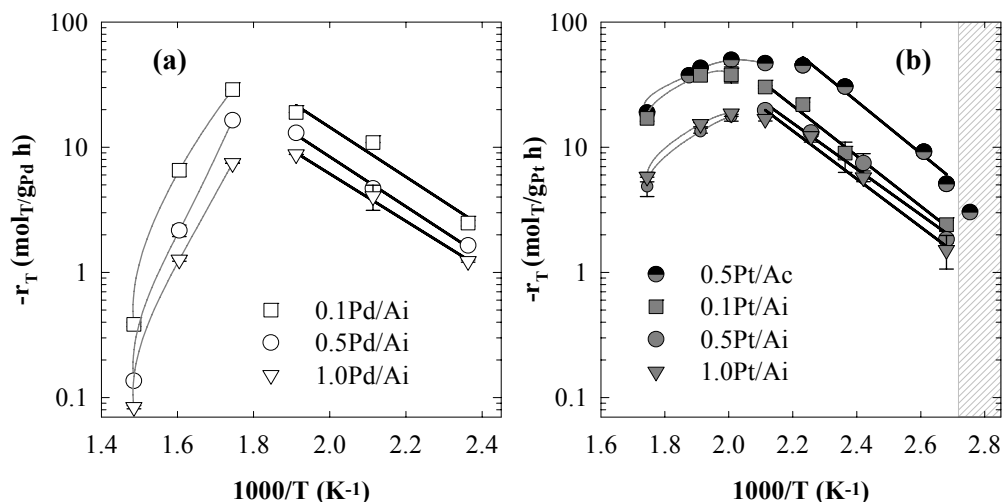


Figura 3.11. Gráficas de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación correspondiente a diferentes catalizadores. *Condiciones (a):* $WHSV = 12 \text{ h}^{-1}$, $P = 6 \text{ bar}$, $P_T = 1 \text{ bar}$ y $N_{H_2} = 5$. *(b):* $WHSV = 50 \text{ h}^{-1}$, $P = 2 \text{ bar}$, $P_T = 0.2 \text{ bar}$ y $N_{H_2} = 9$. Régimen *Trickle-bed* en zona rayada.

Existen dos posibles interferencias en los resultados representados en la Figura 3.11:

- Que controle la difusión interna. Por ello se ha calculado el parámetro ζ_{WP} (Ec. (3.3)), que toma valores entre 0.1 y 0.5 en el intervalo experimental, lo que asegura el régimen cinético.
- Que el compuesto aromático no pase a estado gas y coexistan tres fases: gas(H_2)-líquido(T)-sólido(catalizador), en el régimen también llamado *trickle-bed*. Para calcular a que temperatura el tolueno pasa de estado líquido a gaseoso se ha simulado el sistema de reacción en *ProII* resultando ser, en las condiciones de la Figura 3.11, 95 °C. Esta situación se dará en la zona rayada de la Figura 3.11b.

Keane y Patterson (1999) en base a todas estas posibles interferencias, hacen hincapié en que el término calculado a partir de la Ec. (3.8) es una energía de activación *aparente* ($E_{a,app}$). Los valores calculados a partir de los datos mostrados en el régimen cinético de la Figura 3.11 se han relacionado en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Energías de activación calculadas por linealización de la ecuación cinética potencial. *Condiciones dadas en la Figura 3.11.*

	0.5Pt/Ac	0.1Pt/Ai	0.5Pt/Ai	1.0Pt/Ai	0.1Pd/Ai	0.5Pd/Ai	1.0Pd/Ai
$E_{a,app}$ (kJ/mol)	40.1 ± 0.9	38.6 ± 1.2	35.2 ± 1.1	36.9 ± 1.5	37.9 ± 1.5	36.9 ± 0.2	36.2 ± 1.0

Los resultados de la Tabla 3.5 ponen de manifiesto que las energías de activación para los diferentes catalizadores están en un estrecho intervalo de valores, siendo la media aproximadamente 38 kJ/mol, en afinidad con los resultados de autores que trabajan con reactor *cuasi*-diferencial (Orozco y Webb, 1983). Cabe destacar, que además de ser prácticamente independiente del soporte en el intervalo estudiado (diferente en el caso del catalizador comercial y los preparados de Pt, si bien muy similar), es también independiente del metal (Pt y Pd). Estos resultados, ya observados en la bibliografía (Orozco y Webb, 1983; Lin y cols., 1993; Lin y Vannice, 1993b) se atribuyen a que la etapa limitante de la hidrogenación es la formación de metilciclohexadieno (Keane, 1997), que posteriormente sufre las etapas sucesivas de adición de los átomos de hidrógeno. En el caso de la hidrogenación de otros aromáticos (benceno y xilenos) se da una circunstancia similar, con otro primer producto (otro ciclohexadieno intermedio) cuya formación es la etapa limitante (Lin y Vannice, 1993c). Por otro lado, los valores de la energía de activación de la Tabla 3.5 indican, de nuevo, que las condiciones se encuentran lejos del control difusional.

En la Figura 3.12 se han representado los resultados de la energía de activación calculados con la Ec. (3.8) para los catalizadores de Pd. Los resultados están en un estrecho intervalo, lo que pone de manifiesto que la energía de activación apenas depende del contenido de Pd y que hay dos fuentes de error: (i) La simplificación incurrida en el método de cálculo, y (ii) el denominado “efecto de compensación” (Figura 3.12) ya observado en el estudio cinético de la hidrogenolisis (Bond y cols., 1996) y de la hidrogenación (Keane y Patterson, 1999) y que requiere un análisis detallado para precisar los valores de la energía de activación en catálisis heterogénea.

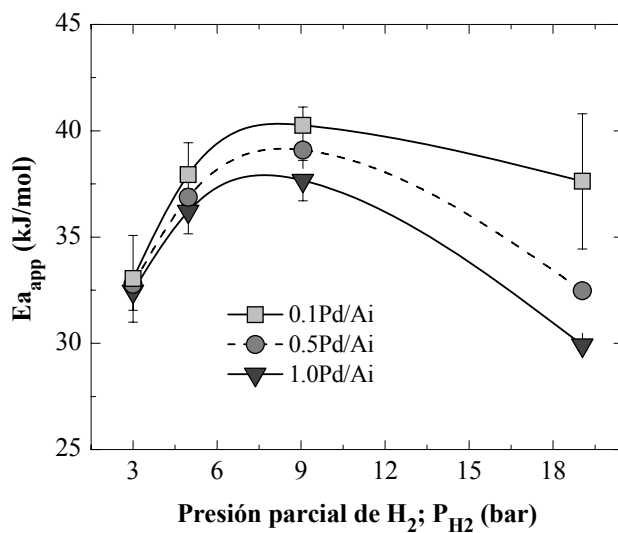


Figura 3.12. Efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la energía de activación de los catalizadores de Pd.

En base a estos resultados se debe señalar que la energía de activación aparente no puede utilizarse para la discriminación de catalizadores basados en metales nobles, debido a que dicho parámetro no es dependiente del catalizador y si lo es de las condiciones de operación. El criterio de selección del catalizador óptimo debe basarse en sus cualidades de actividad y selectividad.

3.4. CATALIZADORES INDUSTRIALES

3.4.1. PROPIEDADES

Dado que los fabricantes de los catalizadores industriales de hidrotratamiento (Apartado 2.2.4) no aportan información concisa respecto a su composición cualitativa se ha decidido analizar dichos catalizadores por XRF (Apartado 2.3.9) y XRD (Apartado 2.3.6) y los resultados se muestran en la Figura 3.13.

El espectro de fluorescencia (Figura 3.13a) realizado a temperatura ambiente sobre los dos catalizadores originales -en forma oxidada- identifica la presencia de especies de Ni (0.82 y 0.9 keV) y Mo (0.25 keV) en ambos catalizadores, sin embargo el Si (0.19 keV) sólo aparece en el catalizador NiMo/SA. En dichos espectros se ha comprobado, mediante la realización de un blanco, la interferencia de impurezas (0.3 keV) ajenas a los catalizadores.

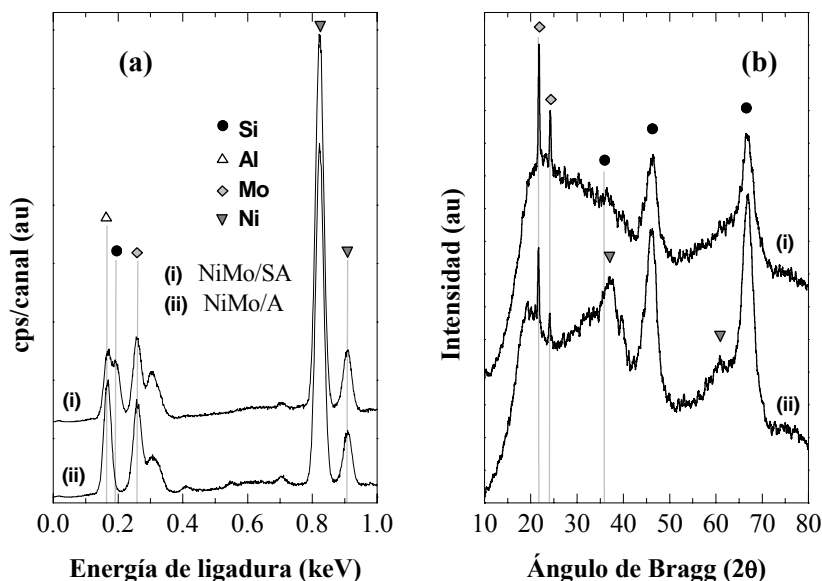


Figura 3.13. Resultados de XRF (Gráfica a) y XRD (Gráfica b) de los catalizadores industriales de hidrotratamiento.

El difractograma de rayos X (Figura 3.13b) muestra de nuevo la presencia de Ni, Mo y Al en los catalizadores. Particularmente interesante son los estrechos picos de Mo, los que indican la existencia de grandes partículas de este metal, con diámetros superiores a 3

nm. Por otro lado, los resultados de XRD muestran una pobre cristalinidad del soporte (Al_2O_3 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ prácticamente amorfas).

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados de la caracterización cuantitativa de los catalizadores industriales.

Tabla 3.6. Propiedades de los catalizadores industriales de hidrotratamiento.

<i>Catalizador</i>	NiMo/SA	NiMo/A	Ap.
% _m Ni nominal	4	-	
% _m Ni real	3.3 ± 0.1	2.7 ± 0.1	2.3.8
% _m Mo nominal	15	-	
% _m Mo real	10.6 ± 0.4	12.0 ± 0.4	2.3.8
Sg. BET ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	283	270	
$V_{\text{P/Po}=0.2}^{\text{Ads}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	79	76	
$V_{\text{P/Po}=0.5}^{\text{Ads}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	121	120	2.3.1
$V_{\text{P/Po}=0.5}^{\text{Des}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	125	128	
Vol. poros ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	0.52	0.52	
Diam. poro medio (nm)	5.8	6.1	
Acidez _{tot} ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	188	195	2.3.4
F. ácida _{media} ($\text{J}/\text{mmol}_{\text{NH}_3}$)	98	96	
Distribución Fuerza Ácida: ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)			
Débil (150-280 °C)	92	124	
(%)	49	64	
Media (280-420 °C)	89	70	2.3.5
(%)	48	36	
Fuerte (420-550 °C)	6	1	
(%)	3	1	

El contenido metálico real (Tabla 3.6) de las dos muestras resulta ser similar en ambos casos, lo que los hace adecuados para comparar resultados cinéticos. Por otro lado las propiedades estructurales (adsorción N_2) y ácidas (TG-DSC de NH_3) muestran que los dos catalizadores industriales son también muy similares respecto a su área superficial, volumen de poros, acidez total y fuerza ácida media.

Cabe destacar una notable mayor acidez media y fuerte (Tabla 3.6) del catalizador NiMo/SA, como consecuencia de la presencia de centros Brønsted en el soporte de SA. Por todo ello estos dos catalizadores resultan de gran interés a la hora de evaluar la

interacción que sufren las partículas metálicas con los centros Brønsted que tiene la NiMo/SA y de los que carece el NiMo/A.

Los catalizadores han sido caracterizados mediante la técnica de TPR para estudiar la morfología de las partículas de Ni-Mo (Park y cols., 1997). En la Figura 3.14 se muestran estos resultados, donde los picos que aparecen en el intervalo 340-400 °C han de relacionarse con la etapa de reducción del Ni ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$). Dado que esta reacción sucede en óxidos de Ni no soportados a 230 °C (Scheffer y cols., 1989) y que aquí ocurre a mayor temperatura indica una interacción centro ácido-Ni, que es más fuerte para el catalizador NiMo/A gracias a su mayor acidez total (Tabla 3.6). Por encima de 460 °C aparecen una serie de eventos de reducción difícilmente discernibles pero asignables a las siguientes reacciones (Mile y cols., 1988; Navarro y cols., 2000; Pawelec y cols., 2003; Ferdous y cols., 2004):

- Nucleación de especies de NiO a 480 °C.
- Formación de silicatos de Ni a 570 °C.
- Reducción del molibdeno, $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$ a 460 y 680 °C respectivamente.
- Fenómenos de reducción en el soporte a 750 °C.

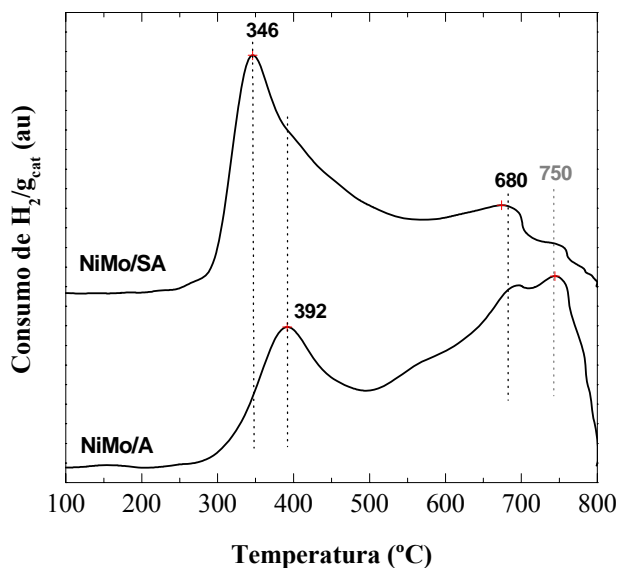


Figura 3.14. Resultados de TPR de los catalizadores industriales de hidrotratamiento.

3.4.2. COMPORTAMIENTO CINETICO

El uso de Ni y Mo en vez de metales nobles requiere la utilización de condiciones de reacción más severas (presiones parciales de hidrógeno y temperatura) y de cantidades de catalizador considerablemente mayores para conseguir conversiones comparables, lo que a su vez favorece las reacciones paralelas. Luego, resulta más correcto tratar esta reacción como hidrotratamiento en vez de hidrogenación.

La actividad de los catalizadores industriales se ha evaluado en sus formas reducida (NiMo/Ar) y sulfurada (NiMo/Au), siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 2.2.4, y en el siguiente intervalo experimental:

- Temperatura = 250-450 °C
- WHSV = 0.7 h⁻¹
- Presión = 20-60 bar
- N_{H2} = 19-59 mol_{H2}/mol_T
- Conversión = 0-100 % (reactor integral)

Dada la no despreciable actividad de craqueo del soporte y las condiciones más severas respecto a las utilizadas para catalizadores basados en metales nobles, en la corriente de salida aparecen un notable mayor número de productos de ruptura de anillo (ROP), fundamentalmente isoalcanos y n-alcanos de 5, 6 y 7 carbonos. Y en determinadas condiciones se forman aromáticos distintos al tolueno, esencialmente benceno.

3.4.2.1. EFECTO DEL ESTADO DE OXIDACION DEL METAL

El estado de oxidación del metal juega un papel fundamental en la actividad y selectividad de los catalizadores. En la Tabla 3.7 se muestran los resultados de conversión, velocidad de reacción (calculada a partir de la Ec. (3.4)) y selectividad de diversos subproductos (calculada a partir de la Ec. (3.6)) en condiciones seleccionadas. A bajas temperaturas (250 °C) los productos que aparecen en la corriente de salida se pueden clasificar como ROP y cicloalcanos, dentro de este último grupo se encuentra el metilciclohexano. A altas temperaturas (400 °C) el equilibrio termodinámico de hidrogenación invierte la reacción y se forman aromáticos a partir de los ciclohexanos correspondientes (nótese que en la selectividad de aromáticos se excluye el tolueno).

La deshidrogenación sucede fundamentalmente en la superficie del metal (Elbashir y cols., 2003; Heracleous y cols., 2005), sin embargo los centros ácidos también contribuyen a la aromatización (Sato y cols., 1999).

En base a estos resultados se debe puntualizar que la velocidad ($-r_T$) dada en la Tabla 3.7 corresponde a la de desaparición neta del tolueno e incluye la hidrogenación, alquilación-isomerización y aromatización. Tiene, por tanto, solamente sentido a nivel de comparación entre catalizadores, no es la velocidad de la etapa de hidrogenación.

Tabla 3.7. Efecto de la presión parcial de hidrógeno a dos temperaturas sobre la actividad y selectividad de los catalizadores industriales. $WHSV = 0.7 h^{-1}$, 40 bar.

T (°C)		NiMo/SAr	NiMo/SAu	NiMo/Ar	NiMo/Au
250	X (%)	100.0	29.5	100.0	18.6
	$-r_T (10^{-2})$	5.49 ²	1.62	5.19 ²	0.964
	S _{cicloalcanos} (% _m)	100.0	98.6	100.0	99.2
	S _{MCH} (% _m)	98.4	76.4	99.9	98.4
	S _{ROP} (% _m)	0.0	1.4	0.0	0.8
400	X (%)	95.2	39.0	91.0	27.7
	$-r_T (10^{-2})$	5.22	2.14	4.72	1.44
	S _{cicloalcanos} (% _m)	88.2	90.7	96.8	98.8
	S _{MCH} (% _m)	36.2	31.6	80.2	85.9
	S _{ROP} (% _m)	9.7	7.2	2.6	1.0
	S _{aromáticos} (% _m)	2.1	2.0	0.6	0.2

Atendido a los resultados de la Tabla 3.7 se pone de manifiesto la mayor velocidad de reacción de los catalizadores reducidos (del orden de 5 veces más) respecto a los sulfurados. A 250 °C la selectividad de cicloalcanos es mayor en el caso de los catalizadores reducidos, lo que se debe al incremento de la fuerza ácida de los centros de la alúmina o sílice-alúmina tras la sulfuración con H₂S (Egia y cols., 1998a; Qian y cols., 2004; Bremaud y cols., 2005; Woltz y cols., 2006). Los centros ácidos 'extra' generados participan en las reacciones de alquilación, isomerización y craqueo, promoviendo la formación de metilciclopentano y dimetilpentano fundamentalmente. A 400 °C este comportamiento se invierte, es decir, los catalizadores reducidos tienen menor

² Las velocidades de reacción calculadas a conversión 100 % pueden tener un error considerable, ver Ec. (3.4).

selectividad de cicloalcanos que sus homólogos sulfurados a lo que contribuye la baja estabilidad térmica de los centros 'extras' generados por la sulfuración.

Otro aspecto a resaltar es la mayor actividad del catalizador soportado sobre sílice-alúmina (SA) respecto al de alúmina (A), tanto en forma reducida como sulfurada. Este resultado pone de manifiesto que los centros Brønsted y no la acidez total del soporte (el catalizador NiMo/A es más ácido, Tabla 3.6) son responsables de potenciar la actividad catalítica del metal. Por otro lado dichos centros son a su vez responsables de reacciones paralelas de aromatización, craqueo y coquización (Weitkamp, 2000; Guisnet y Magnoux, 2001; Berger y cols., 2003; Cairon y cols., 2003), indeseadas desde el punto de vista industrial, y que se plasma en un aumento de la selectividad de productos de craqueo y aromáticos.

El estudio de los catalizadores industriales reducidos tiene interés a nivel académico pero no industrial porque el Ni⁰ adsorbe más fuertemente el azufre que el Pt⁰ o Pd⁰ (Bartholomew y Pannell, 1982; Mccarty y cols., 1983; Barbier y cols., 1986; Marecot y cols., 1992a, b; Simon y cols., 2003). Dada la sobresaliente mayor actividad de los metales nobles, se hace poco aconsejable utilizar catalizadores de NiMo en su forma reducida.

3.4.2.2. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO

A partir de los datos experimentales del catalizador NiMo/SAu se ha representado en la Figura 3.15 un mapa de isocuantas de conversión (gráfica izquierda) y selectividad de metilciclohexano (gráfica derecha) respecto a la temperatura y la presión parcial de hidrógeno, en el intervalo global del estudio.

Se observa que el máximo de conversión se alcanza a 300 °C y elevadas presiones de hidrógeno. La presencia del máximo de conversión en estas condiciones indica que no existen fenómenos de limitación de la velocidad de reacción por cobertura superficial de los centros activos, como para el Pd y Pt. Esto se debe a la menor velocidad de hidrogenación por parte de los catalizadores industriales respecto a los basados en metales nobles. Por encima de 300 °C controla la termodinámica en la hidrogenación y además comienzan a ser destacables las reacciones paralelas que disminuyen la selectividad de metilciclohexano.

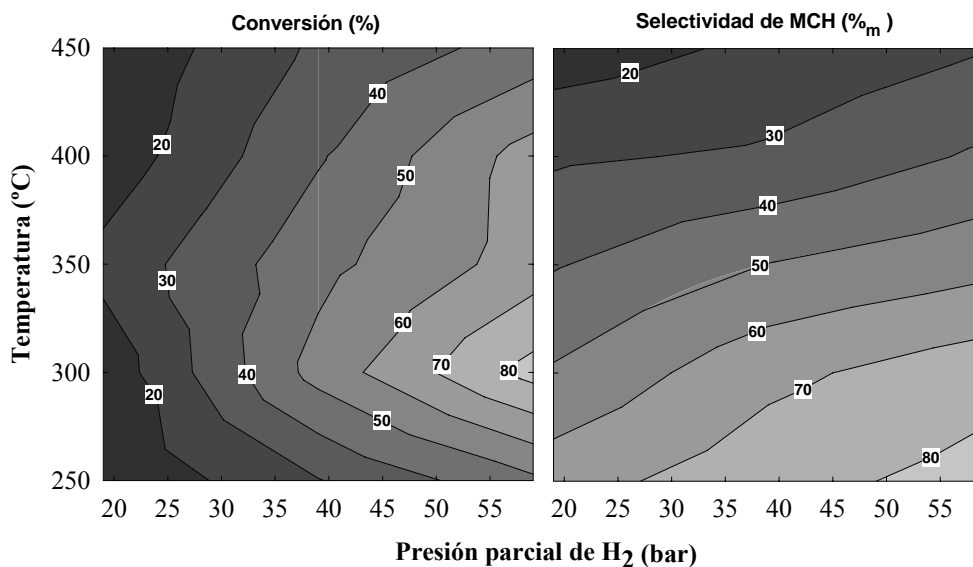


Figura 3.15. Efecto conjunto de la temperatura y la presión parcial de hidrógeno en la conversión (izquierda) y selectividad de metilciclohexano (derecha) sobre el catalizador NiMo/SAu. $WHSV = 0.7 h^{-1}$, $P_T = 1 bar$.

En la Figura 3.15 se puede observar que la selectividad de metilciclohexano decrece significativamente al aumentar la temperatura debido a las mencionadas reacciones paralelas. La máxima selectividad de MCH se obtiene en el límite estudiado superior de presión parcial de hidrógeno y en el inferior de temperatura. En consecuencia la aplicación de este catalizador exige la optimización de la temperatura y presión parcial de hidrógeno con una función que conjugue conversión con la selectividad de MCH.

Comparando los resultados del catalizador NiMo/SAu (Figura 3.15) con los del NiMo/Au (Figura 3.16) en las mismas condiciones experimentales, se puede apreciar que el segundo es menos activo pero más selectivo, coincidiendo cualitativamente la situación de los máximos y el comportamiento general de ambos catalizadores respecto a las variables de operación.

La diferencia de resultados entre el catalizador NiMo/SAu y NiMo/Au es atribuible a la diferencia de la estructura ácida, pues el catalizador soportado en alúmina tiene cuantitativamente más metal y mayor acidez total pero no dispone de centros Brønsted. Fruto de esto la selectividad de MCH es un 20 % mayor con el segundo en las mismas

condiciones a la vez que la conversión decrece un 30 %. Por tanto de nuevo se debe resolver una optimización entre actividad-selectividad entre los dos catalizadores.

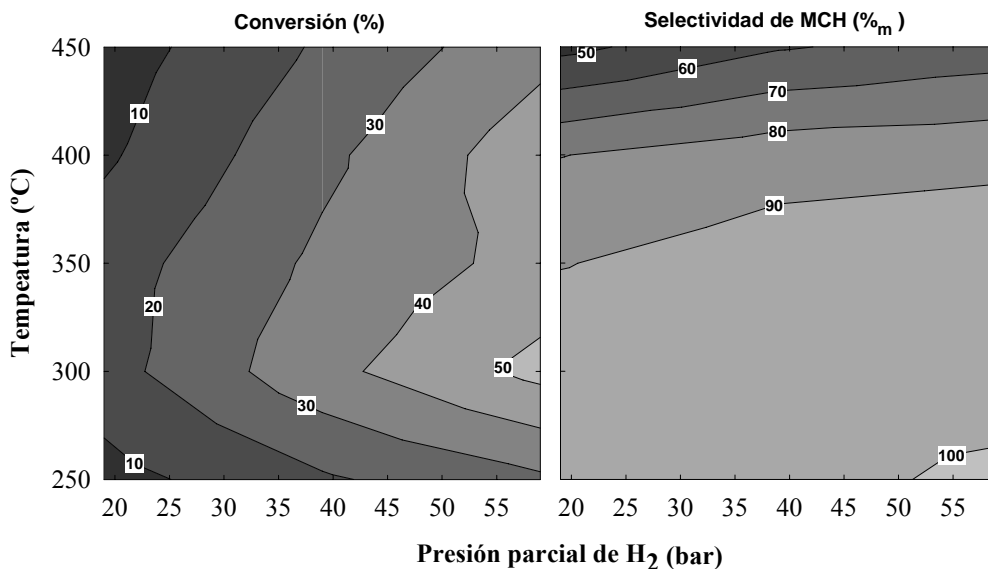


Figura 3.16. Efecto conjunto de la temperatura y la presión parcial de hidrógeno en la conversión (izquierda) y selectividad de metilciclohexano (derecha) sobre el catalizador NiMo/Au. $WHSV = 0.7 h^{-1}$, $P_T = 1 bar$.

La energía de activación aparente para los catalizadores industriales, calculada a partir de datos cinéticos (Ec. (3.8)) no tiene sentido, debido a la existencia de reacciones paralelas no despreciables. Además, éste no ha de ser un criterio de utilidad para la discriminación de catalizadores como se vio en el Apartado 3.3.3.

3.5. SELECCION DEL CATALIZADOR

Las limitaciones de los catalizadores basados en metales nobles están ligadas a su baja resistencia al azufre, sin embargo diversos autores han desarrollado catalizadores de actividad estacionaria a bajas concentraciones de azufre en la alimentación (Rousset y cols., 2000; Navarro y cols., 2000; Guillon y cols., 2001; Jongpatiwut y cols., 2004). Hay que tener en cuenta que se ha estudiado la hidrogenación de tolueno para simular el hidrotratamiento de alimentaciones más complejas, pero con bajo contenido de azufre como la gasolina de pirólisis, para este proceso son idóneos los catalizadores de Pd y Pt soportados en sólidos levemente ácidos.

Los catalizadores basados en NiMo en forma reducida presentan una menor actividad que sus homólogos basados en metales nobles. Por otro lado, en aras de una mayor estabilidad frente al azufre los catalizadores industriales han de ser sulfurados, lo que a su vez disminuye su actividad del orden de 5 veces respecto a los mismos catalizadores en forma reducida. En consecuencia la velocidad de saturación de tolueno ($-r_T$) en condiciones extremas es 2000 veces superior para el Pt^0 que para $NiS-MoS_x$, es decir que se necesita media milésima de lecho para obtener las mismas conversiones.

En gran número de discriminaciones de catalizadores de hidrotratamiento se excluye el aprovechamiento del hidrógeno cuya utilización debe ser optimizada por la refinería por su elevada incidencia económica. En la Figura 3.17 se representan los resultados extrapolados (Tabla 3.3, Figuras 3.15 y 3.16) de la presión parcial de hidrógeno necesaria para obtener una conversión del 50 % de tolueno en condiciones cinéticas de los catalizadores.

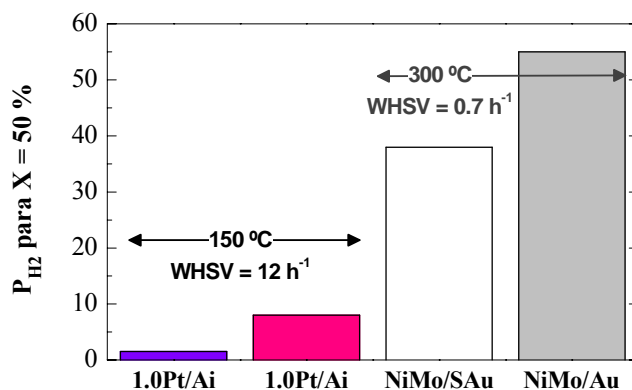


Figura 3.17. Presión parcial de hidrógeno necesaria para $X_T = 50\%$ con diversos catalizadores estudiados. $P_T = 1 \text{ bar}$.

Como se puede ver, la mejor utilización del H_2 se obtiene con el catalizador de Pt (Figura 3.17) en cuyo caso es sólo necesario el valor estequiométrico, mientras que con los catalizadores industriales se necesita un exceso de entre 35-55 veces más respecto al tolueno.

En base a todos estos resultados parece más beneficioso la utilización de catalizadores de Pt-Pd con el fin de la valorización de fracciones aromáticas ligeras con bajo contenido de azufre, como la gasolina de pirólisis, en la primera Fase del proceso ARINO[®]. Particularmente se ha seleccionado el 0.5Pt/Ac para el posterior modelado cinético ya que posee una elevada actividad, nula selectividad de subproductos y dentro de los catalizadores basados en metales nobles es el que tiene mejor aprovechamiento del valioso metal depositado (Tabla 3.3).

3.6. MODELADO CINETICO

El objetivo de este Apartado es, en primer lugar, analizar los resultados experimentales obtenidos y las implicaciones mecánicas deducidas a partir del comportamiento cinético.

Los modelos propuestos en bibliografía pueden dividirse en dos grandes grupos que ordenados cronológicamente son:

- i. Modelos empírico-potenciales.
- ii. Modelos mecánicos:
 - a. Con dos centros activos (no-competitivos).
 - b. Con un centro activo (competitivos).

Seguidamente se profundizará en la validez de estos modelos, se analizará la bondad de los ajustes para los datos experimentales obtenidos y se discriminarán los modelos en base a criterios estadísticos. Finalmente se estudiarán las ventajas y limitaciones de los modelos, se presentarán los resultados de las constantes cinéticas y se realizará una generalización de las ecuaciones considerando la termodinámica, factor no considerado cuantitativamente en la bibliografía en el modelado cinético de la hidrogenación de aromáticos.

3.6.1. DATOS CINÉTICOS

Las condiciones experimentales del estudio cinético sobre el catalizador seleccionado (0.5Pt/Ac) han sido:

- Temperatura = 100-250 °C
- WHSV = 10-125 h⁻¹ ($\tau = 8 \cdot 10^{-3} - 0.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{T}}^{-1}$)
- Presión total = 2 bar
- P_T = 0.04-0.15 bar
- P_{H2} = 0.3-1.9 bar
- Velocidad lineal en el lecho catalítico = 13.4 cm_{CN}/s
- Conversión = 0-100 % (reactor diferencial e integral)

El número total de experimentos fue de 277, en 111 condiciones, con repeticiones (166) para cálculos estadísticos. Es destacable que en las condiciones estudiadas los únicos productos detectados a la salida del reactor son el tolueno y el metilciclohexano. A continuación se muestran algunos resultados de los experimentos cinéticos, que servirán

para instruir las consideraciones que han de tenerse en cuenta a la hora de evaluar los mecanismos cinéticos.

En la Figura 3.18 se han representado los resultados de la evolución de la conversión frente al tiempo espacial (τ) en unas condiciones seleccionadas y a modo de ejemplo, para ilustrar el avance de la reacción a lo largo de la posición en el reactor.

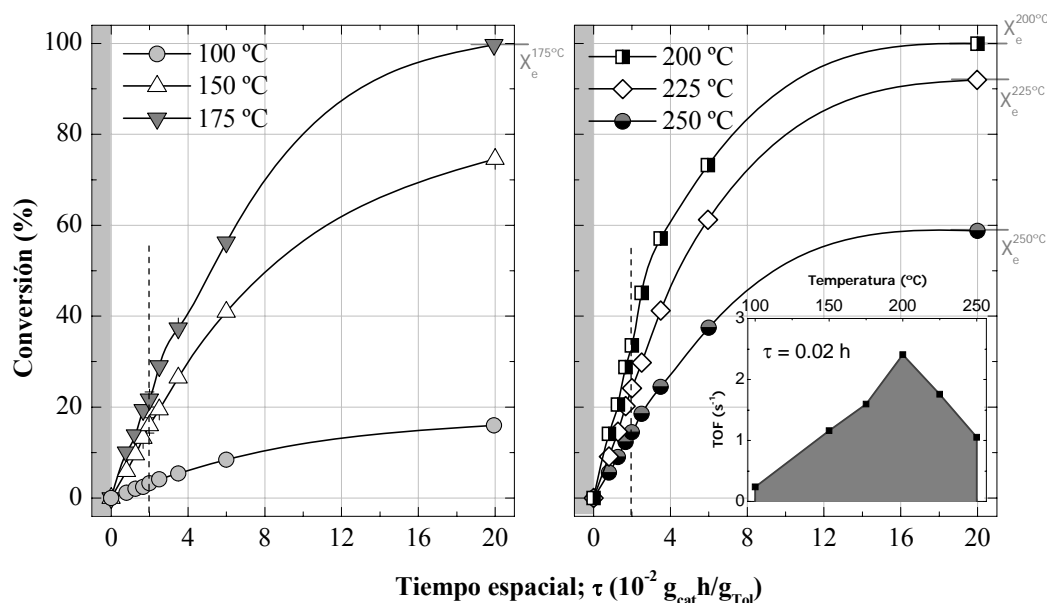


Figura 3.18. Evolución de la conversión con el tiempo espacial a diferentes temperaturas. Condiciones: catalizador 0.5Pt/Ac, $P = 2$ bar, $P_T = 0.1$ bar, $P_{H_2} = 0.9$ bar y $N_i = 10$.

En la Figura 3.18 se aprecia que la conversión es linealmente dependiente del tiempo espacial en el intervalo 0-0.04 h, lo que indica que la velocidad de reacción es constante e independiente de la concentración de tolueno. En la misma Figura se ha representado el TOF a $\tau = 0.02$ h (sub-Figura 3.18) con valores en el orden de los mostrados en la Tabla 3.3 en las condiciones (C). Dado que la velocidad de reacción a la entrada del lecho debería ser creciente con la temperatura según la Ec. de Arrhenius, la disminución de TOF (por encima de 200 °C) sólo puede ser debida a la disminución de cobertura superficial de los intermedios (Thybaut y cols., 2002). Por encima de 175 °C y τ superiores a 0.16 h (Figura 3.18) se alcanza el equilibrio termodinámico.

En la Figura 3.19 se muestra el efecto combinado de la temperatura y del tiempo espacial sobre la conversión (para el resto de condiciones constantes). En la gráfica se distinguen tres regímenes en los que, en función de las condiciones de operación, el factor controlante es: (i) La cinética, (ii) la cobertura superficial, o (iii) la termodinámica. En base a estos resultados parece que el intervalo experimental es suficientemente grande como para que el modelado cinético englobe no sólo el control cinético sino también el termodinámico y el de cobertura superficial.

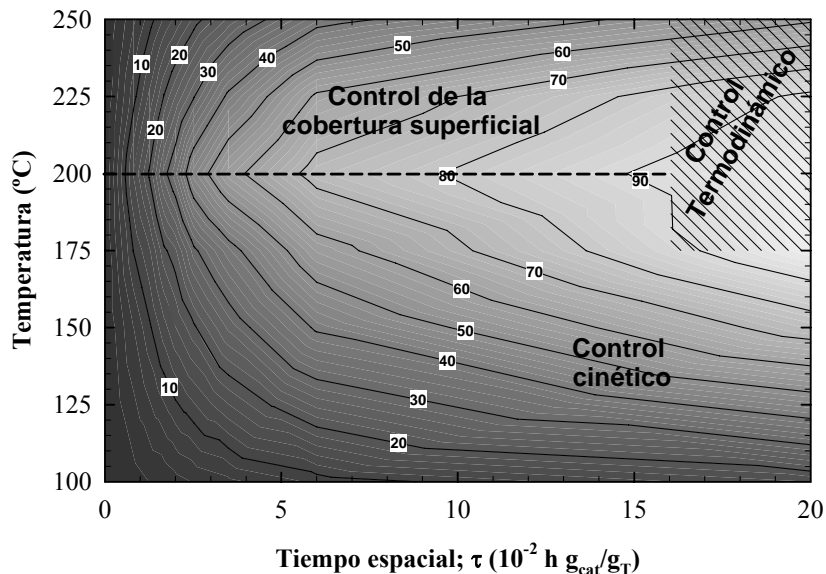


Figura 3.19. Efecto de la temperatura y del tiempo espacial (posición en el lecho) sobre la conversión (isocuantas) y el mecanismo controlante de la reacción. Condiciones: $0.5Pt/Ac$, $P = 2 \text{ bar}$, $P_T = 0.1 \text{ bar}$, $P_{H_2} = 0.9 \text{ bar}$ y $N_i = 10$.

En la Figura 3.20 se representan, a modo de ejemplo, algunos de los datos de velocidad de reacción (obtenidos en régimen de reactor *cuasi*-diferencial) respecto a las presiones parciales de reactivos a tiempo espacial de 0.02 h (WHSV = 50 h⁻¹). Estos resultados, según la Ec. (3.8), pueden utilizarse para calcular los órdenes de reacción respecto al tolueno (t) e hidrógeno (h), o también para evaluar preliminarmente la competitividad de centros activos del catalizador, como se verá a continuación.

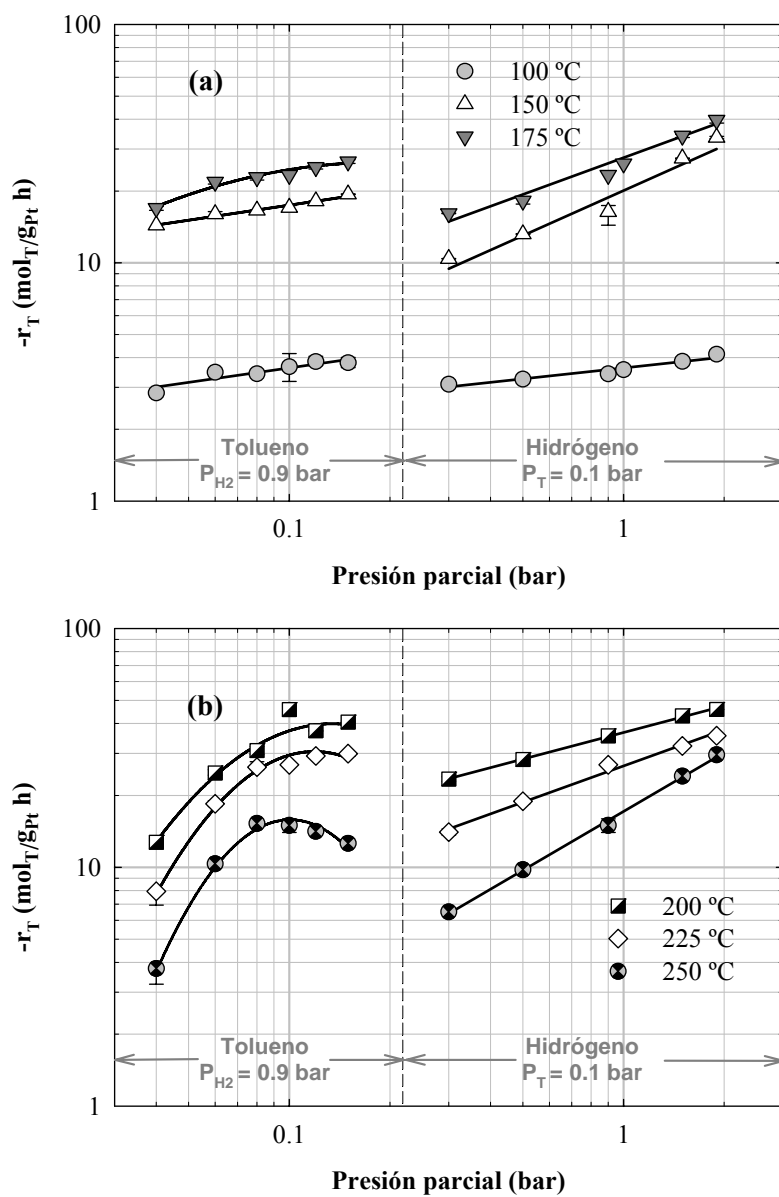


Figura 3.20. Velocidad de hidrogenación de tolueno frente a la presión parcial de reactivos (escala logarítmica). Gráfica **a**, bajas temperaturas. Gráfica **b**, altas temperaturas. Condiciones: $0.5Pt/Ac$, $WHSV = 50 h^{-1}$ y $P = 2$ bar.

Atendiendo al efecto de la presión parcial de hidrógeno (Figura 3.20, parte derecha) se aprecia que el orden h (pendiente de la recta) aumenta casi progresivamente desde 100 °C hasta 250 °C. Este resultado pone de manifiesto que la adsorción de hidrógeno no bloquea los centros activos del catalizador, ya sean metálicos o ácidos, gracias a que las especies quimiadsorbidas de este reactivo poseen una gran movilidad sobre la superficie del catalizador (*spill over*), que impide el bloqueo de los centros por muy alta que sea la concentración. En conclusión, el aumento de la presión parcial de hidrógeno siempre contribuye al aumento de la velocidad de reacción.

El efecto de la presión parcial del tolueno (Figura 3.20, parte izquierda) es diferente: El orden t es prácticamente constante y nulo en el intervalo de 100-150 °C, por encima del cual la curvatura de la recta empieza a pronunciarse, existiendo una región (< 0.09 bar) donde el aumento de la presión parcial de tolueno provoca un incremento de la velocidad de reacción (orden t positivo) y otra región (> 0.09 bar) donde este comportamiento se invierte (orden t nulo o negativo).

Los resultados experimentales anteriores se deben a que a bajas temperaturas la velocidad de hidrogenación sobre el catalizador es suficientemente lenta como para que la actividad sea independiente de la concentración de tolueno (orden $t = 0$) y no exista saturación de los centros activos. A altas temperaturas la velocidad de reacción es más elevada, lo que provoca que la adsorción del tolueno pueda ser:

1. No-saturada, $P_T < 90$ mbar. El orden t es positivo.
2. Saturada, $P_T > 90$ mbar. El orden t es nulo o negativo.

En la Figura 3.21 se ha representado en un mapa de conversión (isocuantas) el efecto conjugado de la temperatura y de la presión parcial de tolueno sobre el régimen de saturación de los centros activos donde se adsorbe el tolueno.

Es de crucial importancia que no ha de utilizarse el término "competitivo" en este análisis ya que no existe una pugna de dos reactivos diferentes por un centro, sino una saturación de un reactivo (tolueno) por uno o dos tipos de centro, sin especificar la naturaleza ácida o metálica de dicho centro. En base a esto y por desgracia, la información hasta aquí recogida es insuficiente para poder afirmar que el compuesto aromático se adsorbe en el soporte ácido o en el metal, simplemente se puede decir que cuando la concentración del compuesto aromático y la temperatura son suficientemente elevadas (condiciones de alta velocidad de reacción) se produce un bloqueo de los centros activos por parte de los intermedios de reacción.

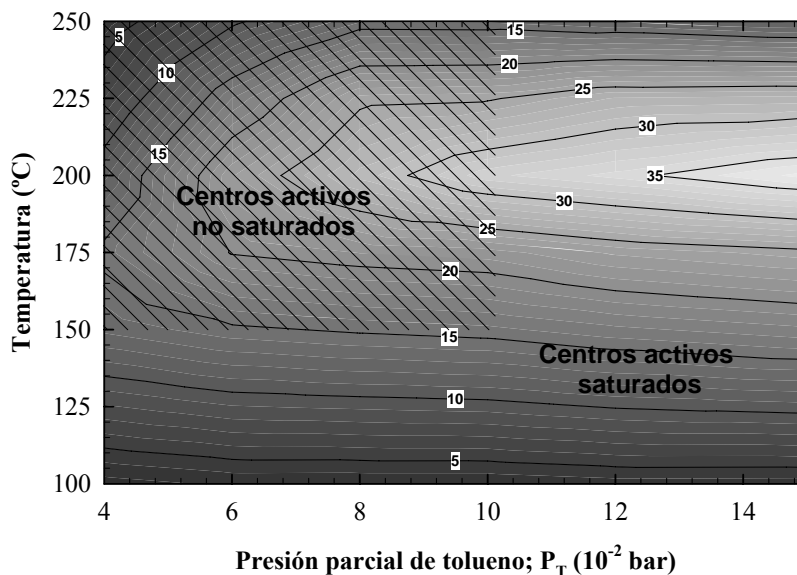


Figura 3.21. Efecto de la temperatura y de la presión parcial de tolueno sobre la conversión y el mecanismo controlante de la adsorción. *Condiciones: 0.5Pt/Ac, WHSV = 50 h⁻¹, P_{H2} = 0.9 y P = 2 bar.*

En el amplio intervalo experimental estudiado se puede concluir que las ecuaciones cinéticas que describan la hidrogenación de tolueno deben incluir términos cinéticos, de bloqueo de centros por parte de los intermedios de reacción, de adsorción múltiple y términos termodinámicos. A pesar de todo, la mayor parte de los estudios realizados en la bibliografía se centran en un sólo tipo de régimen y descartan el resto mediante aproximaciones.

Aquí se pretende en primer lugar estudiar los modelos propuestos tal y como los muestran sus autores, más tarde se implementarán términos que generalicen las ecuaciones descritas, principalmente considerando la termodinámica.

3.6.2. METODOLOGIA DE AJUSTE

Los valores de las constantes cinéticas, de adsorción y los órdenes de reacción se han calculado a partir del ajuste de los datos experimentales de hidrogenación de tolueno a la

ecuación diferencial de cada modelo, resuelta numéricamente. Para ello se ha minimizado la función de suma de errores al cuadrado de la regresión (SSR^3) siguiendo el algoritmo descrito en el Apéndice A y tomando el número de moles de tolueno convertido por unidad de tiempo⁴ (ξ) como variable de ajuste:

$$\xi = F_T^0 X \quad (3.9)$$

La nomenclatura que se ha seguido en la descripción de modelos cinéticos es la siguiente: El número del modelo viene dado entre corchetes (p. ej. modelo [4]), k son constantes cinéticas, K son termodinámicas, los superíndices M y A indican donde se realiza la adsorción (metal y/o soporte ácido respectivamente), los subíndices T , $H2$ y MCH se refieren a los dos reactivos y al producto de la reacción, mientras que los subíndices numéricos hacen referencia a cada etapa de adición de hidrógeno atómico. Al margen quedan algunas constantes de adsorción que se explicarán en cada caso.

Las deducciones de las ecuaciones a partir de las hipótesis realizadas por los diferentes autores quedan excluidas de este Apartado pero pueden encontrarse en cada una de las referencias indicadas.

Las constantes cinéticas (k) y termodinámicas (K) han sido agrupadas para disminuir el número de parámetros ajustables del modelo y mejorar el ajuste. Cada constante tiene dos términos: El valor de la constante a la temperatura de referencia ($T_{ref} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$) y un parámetro que se puede relacionar con la energía de activación (según la Ec. de Arrhenius) o con el calor de reacción-adsorción (según la Ec. de Van't Hoff (3.1)).

3.6.3. MODELOS EMPIRICOS

El modelo más extendido en la hidrogenación de tolueno ha sido históricamente el potencial (modelo [1]), cuya expresión viene dada en la Ec. (3.7) y que se basa en el cálculo empírico de los valores de energías de activación y ordenes de reacción.

Fruto de que la etapa limitante de la reacción es función de las condiciones experimentales y que estas últimas varían considerablemente de unos a otros trabajos de la bibliografía, se entiende que los órdenes de reacción encontrados no son unívocos. p. ej. $t = -0.2-0.3$ y $h = 0.6-1.8$ (Thybaut y cols., 2002); $t \approx 0$ y $h = 0.7-1.0$ (Lin y Vannice, 1993c). Si bien, h suele ser cercana a la unidad (Rahaman y Vannice, 1991; Lin y cols.,

³ *Sum of Squared errors of the Regression.*

⁴ Esta variable se suele denominar *Extent of reaction* ('grado' o 'extensión' de reacción) y resulta de gran utilidad a la hora de ajustar mecanismos complejos (Jarosch y cols., 2002).

1993; Thybaut y cols., 2002), mientras que t suele ser cero cuando la presión de tolueno es suficientemente elevada (Rahaman y Vannice, 1991), lo que indica que bajo las condiciones de reacción estudiadas la cobertura de los centros activos por las especies aromáticas es cercana a la saturación. Esto se debe a que el calor de adsorción del tolueno es mayor que el correspondiente del hidrógeno, hecho que favorece la adsorción del primero.

El aumento del orden de reacción del hidrógeno con la temperatura podría deberse a la existencia de reacciones de deshidrogenación superficiales, que ocurren al mismo tiempo que las reacciones de hidrogenación de los aromáticos, para formar las especies deficientes en hidrógeno o intermedios (Chou y Vannice, 1987c), también puede atribuirse a la generación de especies de hidrógeno *spill over*.

La divergencia de los resultados del modelo potencial se debe a que no considera más que el régimen cinético y no considera la adsorción deficiente de intermedios de reacción o fenómenos de limitación por la cobertura superficial.

En los últimos años, Gaidai y cols. (2002) y Kazantsev y cols. (2003) han propuesto tres modelos semi-empíricos (Tabla 3.8, modelos [2-4]), cada uno de los cuales considera como etapa limitante⁵ una adición de hidrógeno molecular diferente: 1ª adición [2]; 2ª adición [3]; 3ª adición [4]. Esta consideración conduce al planteamiento de términos de adsorción en el denominador

Tabla 3.8. Modelos empíricos propuestos por Gaidai y cols. (2002).

[Modelo]	Ecuación
	$-r_T = \frac{kK_T K_{H_2}^i P_{H_2}^i P_T}{((K'_{H_2} P_{H_2})^{1/2} + K_T P_T + K_{H_2} P_{H_2})^2} \quad (3.10)$
[2]	Ec. (3.10) con $i = 1$ <i>Etapa limitante: Adición de la primera molécula de H₂</i>
[3]	Ec. (3.10) con $i = 2$ <i>Etapa limitante: Adición de la segunda molécula de H₂</i>
[4]	Ec. (3.10) con $i = 3$ <i>Etapa limitante: Adición de la tercera molécula de H₂</i>

⁵ Generalmente en la bibliografía denominado RDS (*Rate Determinant Step*).

En los modelos de Gaidai y cols. la adsorción del hidrógeno ocurre tanto de forma disociativa (K'_{H_2}) como no-disociativa (K_{H_2}), siendo esta última la que reacciona con el tolueno adsorbido sobre el metal (Gaidai y cols., 2002; Kazantsev y cols., 2003).

3.6.4. MODELOS MECANISTICOS

3.6.4.1. MECANISMOS CON DOS CENTROS ACTIVOS (NO-COMPETITIVOS)

Estos modelos (Tabla 3.9) se basan en el fenómeno experimental de que a mayor temperatura de reducción disminuye la actividad del catalizador (Vannice y Neikam, 1971), lo que condujo a la hipótesis de que la adsorción de los compuestos aromáticos y del hidrógeno se produce en centros activos diferentes del metal, puesto que la sinterización del metal es inexistente (Rahaman y Vannice, 1991). Desde este enfoque, el incremento de la velocidad de reacción al aumentar la acidez del soporte no se debe a fenómenos SMSI (interacción fuerte metal-soporte) sino al aumento del número de centros de adsorción del hidrocarburo aromático.

En la década de los noventa, Vannice y cols. (Rahaman y Vannice, 1991; Lin y cols., 1993; Lin y Vannice, 1993c) plantean diversos modelos cinéticos con dos tipos de centros: Uno en el soporte ácido (γ^A) donde se adsorbe el tolueno, y otro metálico (γ^M) que actúa disociando el hidrógeno (van Meerten y Coenen, 1977), el cual migra al soporte mediante *spill over*. De esta forma, la velocidad de hidrogenación total es la suma de las velocidades en el soporte (A) y en el metal (M):

$$-r_T = (-r_T^M) + (-r_T^A) \quad (3.11)$$

Rahaman y Vannice (1991) proponen que los centros del soporte ácido (γ^A) son grupos hidroxilo superficiales (centros Brønsted), los cuales pueden generarse en la γ - Al_2O_3 a través de la abstracción de especies de hidrógeno -procedentes del *spill over*- por parte de centros ácidos Lewis (Apartado 3.2.1).

Como antecedente a esta propuesta, la adsorción de moléculas aromáticas en centros Brønsted era y es un hecho conocido (Peri, 1966; Farneth y cols., 1988; Nagao y Suda, 1989; Cairon y cols., 2003) y que se asocia a la formación de iones carbonio. Dado que la fuerza de enlace del tolueno respecto al centro activo es más elevada cuando la deficiencia electrónica del último es mayor (Nagao y Suda, 1989) se puede considerar que el aromático se quimisorbe más favorablemente sobre el soporte (Rahaman y Vannice, 1991).

Las hipótesis de los mecanismos con dos centros activos, según Rahaman y Vannice (1991) son:

1. La adsorción del tolueno tiene lugar en γ^A y γ^M .
2. El hidrógeno adsorbido en la superficie del metal (γ^M) posee gran movilidad, ya que es un enlace muy débil (Chou y Vannice, 1987a, b). Existe un equilibrio entre el hidrógeno adsorbido sobre el metal y el hidrógeno *spill over*.
3. La reacción tiene lugar simultáneamente en los centros γ^A y γ^M .
4. La especie aromática adsorbida es el compuesto intermedio superficial más abundante, las concentraciones del resto de especies superficiales son despreciables. Por lo tanto, a presiones parciales de tolueno suficientemente elevadas se da la saturación.
5. Una de las adiciones de hidrógeno al hidrocarburo es la etapa limitante, frecuentemente la del primer o el segundo átomo de hidrógeno.
6. La desorción de productos en los dos tipos de centros tiene lugar fácil y rápidamente.
7. La energía de activación no es función del soporte (Chou y Vannice, 1987a, b; Rahaman y Vannice, 1991).

El modelo [5] de la Tabla 3.9 cumple estas hipótesis y considera la adición del segundo átomo de hidrógeno, o adición simultánea de la primera molécula de H_2 , como etapa limitante.

Posteriormente, se propusieron nuevas etapas de formación de especies hidrógeno-deficientes en la superficie metálica (Lin y Vannice, 1993c), las cuales se adsorben irreversiblemente y dan lugar al bloqueo de los centros (Tsai y Muetterties, 1982; Abon y cols., 1985), dando lugar al modelo [6] (deshidrogenación en el metal, la etapa limitante es la adición del 2º átomo de hidrógeno) y al [7] (deshidrogenación en el metal y en el soporte, la etapa limitante es la adición del 1º átomo de hidrógeno).

En los modelos de la Tabla 3.9 donde K_d es la constante de adsorción de especie hidrógeno-deficiente mayoritaria (en metal o soporte), que puede tomarse como la producida por la primera deshidrogenación del tolueno. K_s es la constante de equilibrio del paso del hidrógeno desde el metal al soporte (*spill over*).

Tabla 3.9. Modelos con dos centros activos no-competitivos. Ref.: (a) Rahaman y Vannice (1991); (b) Lin y Vannice (1993c); (c) Keane y Patterson (1999).

Mod.	Ref.	Ecuación
[5]	a	$-r_T^M = k^M K_1^M \left(\frac{K_{H_2} P_{H_2}}{1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} \right) \left(\frac{K_T^M P_T}{1 + K_T^M P_T} \right) \quad (3.12)$
		$-r_T^A = k_1 K_1^A K_{H_2} P_{H_2} \left(\frac{K_T^A P_T}{1 + K_T^A P_T} \right) \quad (3.13)$ <p style="text-align: center;"><i>Etapa limitante; adición del 2º átomo de hidrógeno</i></p>
[6]	b	$-r_T^M = \frac{k K_T P_T K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}) (\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_d^M K_T P_T)} \quad (3.14)$
		$-r_T^A = \frac{k_2 K_1 K_s^2 K_T^A K_{H_2} P_{H_2} P_T}{1 + K_T^A P_T + K_s \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_s K_T^A P_T \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} \quad (3.15)$ <p style="text-align: center;"><i>Deshidrogenación en el metal</i> <i>Etapa limitante: Adición del 2º átomo de hidrógeno</i></p>
[7]	b	$-r_T^M = \frac{k K_T P_T K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}) (\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_d^M K_T P_T)} \quad (3.16)$
		$-r_T^A = \frac{k_2 K_T^A P_T K_s^2 K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_s \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}) (K_s \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_d^A K_T^A P_T)} \quad (3.17)$ <p style="text-align: center;"><i>Deshidrogenación en el metal y en el soporte</i> <i>Etapa limitante: Adición del 1º átomo de hidrógeno</i></p>
[8]	c	$-r_T = k K_{TH} K_T P_T \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \quad (3.18)$
[9]	c	Ec. (3.18) en dos intervalos de temperatura (100-200 y 200-250 °C)

Keane y Patterson (1999) basan los modelos de adsorción no-competitiva [8] y [9] de la Tabla 3.9 en las siguientes hipótesis:

1. El hidrógeno y el tolueno se adsorben en centros activos diferentes. Estos centros corresponden a los del soporte ácido (γ^A) y los del metal (γ^M). Existiendo un equilibrio en la adsorción del hidrógeno (K_{H_2}) y del tolueno (K_T).

2. Los reactivos adsorbidos están en equilibrio con un intermedio activado adsorbido (K_{TH}), el cual representa un estado de transición.
3. La constante de equilibrio es la misma para la formación del intermedio activado en los centros ácidos (γ^A) o metálicos (γ^M). La existencia de un tercer centro activo distinto se elimina con el fin de simplificar, considerando que K_{TH} es una constante de equilibrio global ya que tan sólo existe una única especie dominante.
4. La hidrogenación ocurre mediante la adición secuencial de átomos de hidrógeno y la adición del primer átomo de hidrógeno es la etapa controlante, por lo que la velocidad de hidrogenación es función de la concentración superficial de dicho intermedio activado.

El modelo [8] considera un único intervalo de temperatura, mientras que el modelo [9] se ha dividido en dos intervalos: (a) Entre 100-200 °C para el cálculo de la energía de activación aparente positiva (régimen cinético) y (b) entre 200-250 °C para el cálculo de la energía de activación aparente negativa (régimen de cobertura superficial).

3.6.4.2. MECANISMOS CON UN CENTRO ACTIVO

Los modelos de adsorción competitiva (Tablas 3.10, 3.11 y 3.12) proponen la existencia de un sólo tipo de centro activo correspondiente al metal (γ^M) en el catalizador por el que compite la adsorción del hidrógeno y la del aromático (Lindfors y cols., 1993; Lindfors y Salmi, 1993). Esta hipótesis se basa en que la adsorción del tolueno es más fuerte que la del hidrógeno especialmente a altas temperaturas y que la velocidad de reacción disminuye al aumentar la presión parcial del tolueno. Es por tanto la adsorción de tolueno sobre el metal la etapa que condiciona el mecanismo.

De acuerdo con las observaciones realizadas por Lindfors y cols. (1993) se establecen las siguientes hipótesis en los modelos con un centro activo:

1. La adsorción del tolueno y del hidrógeno se produce sobre el metal (γ^M), siendo despreciables los efectos causados por la heterogeneidad superficial. Y por tanto es aplicable la teoría de adsorción de Langmuir.
2. La adsorción del hidrógeno es disociativa mientras que la de tolueno es reactiva. Ambas son suficientemente rápidas como para considerarlas en equilibrio.

3. La reacción de hidrogenación ocurre mediante la adición sucesiva de especies adsorbidas (H_2 sobre tolueno) en etapas de reacción superficial, donde una de ellas es la etapa limitante. En función de cómo sea la adición de hidrógeno al tolueno adsorbido se pueden considerar tres situaciones distintas:
 - a. La adición ocurre simultáneamente (modelo simultáneo).
 - b. La adición de pares de átomos de hidrógeno sucede de forma consecutiva (modelo secuencial). La etapa limitante es una de estas adiciones.
 - c. Las etapas son consecutivas y se producen a la misma velocidad por lo que se aplica la aproximación del estado *cuasi*-estacionario (modelo secuencial *cuasi*-estacionario).
4. La desorción del metilciclohexano es rápida e irreversible.

Los modelos [10-15] (Tabla 3.10) corresponden a los modelos simultáneos de Lindfors y Salmi (1993) donde la etapa limitante es la adición del primero, segundo y sucesivos átomos de hidrógeno al aromático adsorbido.

Tabla 3.10. Modelos con un centro activo simultáneos de Lindfors y Salmi (1993).

Modelo	Ecuación
	$-r_T = \frac{kK_T K_{H_2}^{i/2} P_{H_2}^{i/2} P_T}{(1 + K_T P_T + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2})^{i+1}} \quad (3.19)$
[10]	Ec. (3.19) con $i = 1$ (<i>Etapla limitante: Adición del 1° átomo de hidrógeno</i>)
[11]	Ec. (3.19) con $i = 2$ (<i>Etapla limitante: Adición del 2° átomo de hidrógeno</i>)
[12]	Ec. (3.19) con $i = 3$ (<i>Etapla limitante: Adición del 3° átomo de hidrógeno</i>)
[13]	Ec. (3.19) con $i = 4$ (<i>Etapla limitante: Adición del 4° átomo de hidrógeno</i>)
[14]	Ec. (3.19) con $i = 5$ (<i>Etapla limitante: Adición del 5° átomo de hidrógeno</i>)
[15]	Ec. (3.19) con $i = 6$ (<i>Etapla limitante: Adición del 6° átomo de hidrógeno</i>)

Tabla 3.11. Modelos con un centro activo, secuenciales y secuenciales *cuasi-*estacionarios propuestos por Lindfors y Salmi (1993).

Mod.	Ecuación
	$-r_T = \frac{kK_T K_{H_2} P_{H_2} P_T}{(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_T P_T + \frac{K_4}{K_3 K_2 K_{H_2}^2} \frac{P_{MCH}}{P_{H_2}^2} + B)^3} \quad (3.20)$
[16]	$B = \frac{K_4}{K_3 K_{H_2}} \frac{P_{MCH}}{P_{H_2}} + K_4 P_{MCH} \quad (3.21)$ <p><i>Secuencial</i> <i>Etapa limitante: Adición de la 1ª molécula de H₂</i></p>
	$-r_T = \frac{kK_1 K_T K_{H_2}^2 P_{H_2}^2 P_T}{(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_T P_T + K_1 K_T P_T K_{H_2} P_{H_2} + B)^3} \quad (3.22)$
[17]	$B = \frac{K_4}{K_3 K_{H_2}} \frac{P_{MCH}}{P_{H_2}} + K_4 P_{MCH} \quad (3.23)$ <p><i>Secuencial</i> <i>Etapa limitante: Adición de la 2ª molécula de H₂</i></p>
	$-r_T = \frac{kK_1 K_2 K_T K_{H_2}^3 P_{H_2}^3 P_T}{(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_T P_T + K_1 K_T P_T K_{H_2} P_{H_2} + B)^3} \quad (3.24)$
[18]	$B = K_1 K_2 K_T K_{H_2}^2 P_T P_{H_2}^2 + K_4 P_{MCH} \quad (3.25)$ <p><i>Secuencial</i> <i>Etapa limitante: Adición de la 3ª molécula de H₂</i></p>
	$-r_T = \frac{k_+ K_T K_{H_2} P_T P_{H_2}}{(1 + 3K_T P_T + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2})^3} \quad (3.26)$ <p><i>Secuencial cuasi-estacionario (Sin RDS)</i> <i>Bajas temperaturas</i></p>
[19]	$-r_T = \frac{k_+ \left(\frac{k_+}{k_-}\right)^2 K_T K_{H_2}^3 P_T P_{H_2}^3}{(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_T P_T)^3} \quad (3.27)$ <p><i>Secuencial cuasi-estacionario (Sin RDS)</i> <i>Altas temperaturas</i></p>

Tabla 3.12. Modelos con un centro activo propuestos por Thybaut y cols. (2002).

Mod.	Ecuación
[21]	$-r_T = \frac{kB^3 K_T P_T K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} (B^3 + B^2 + B + 1)}{((B^3 + B^2 + B + 1)(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}) + K_T P_T (4B^3 + 3B^2 + 2B + 1))^2} \quad (3.28)$ $B = K_{\text{sup}} K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \quad (3.29)$ <p><i>Secuencial cuasi-estacionario (Sin RDS)</i></p>
[22]	$-r_T = \frac{kK_1 K_2 K_T P_T K_{H_2}^{3/2} P_{H_2}^{3/2}}{(1 + K_T P_T + K_{H_2} P_{H_2})^2} \quad (3.30)$ <p><i>Secuencial</i> <i>Etapla limitante: Adición del 3º átomo de hidrógeno</i></p>
[23]	$-r_T = \frac{kK_1 K_2 K_3 K_T P_T K_{H_2}^2 P_{H_2}^2}{(1 + K_T P_T + K_{H_2} P_{H_2})^2} \quad (3.31)$ <p><i>Secuencial</i> <i>Etapla limitante: Adición del 4º átomo de hidrógeno</i></p>

Los modelos [16-18] (Tabla 3.11) corresponden a la hidrogenación simultánea, con la etapa limitante dada por la adición de la primera, segunda y tercera molécula de H₂. Los modelos [19] y [20] (Tabla 3.11) son los secuenciales *cuasi-estacionarios* a baja y alta temperatura, respectivamente.

Por último, los modelos [21-23] (Tabla 3.12) son los propuestos por Thybaut y cols. (2002): [21] modelo secuencial *cuasi-estacionario*, [22] y [23] modelos secuenciales con adición del 3º y 4º átomo de hidrógeno como etapa limitante, respectivamente.

3.6.5. RESULTADOS DEL AJUSTE Y DISCRIMINACION ESTADISTICA

La discriminación de los modelos cinéticos y la bondad de los ajustes de los valores calculados de la velocidad de transformación de tolueno respecto a los valores experimentales, se ha basado en el estudio de 4 parámetros: La suma de errores al cuadrado de la regresión (SSR), la varianza, el test *F* y la significación de los parámetros de los modelos, todos ellos se relacionan en la Tabla 3.13. El cálculo de todos estos parámetros se detalla en el Apéndice A.

Tabla 3.13. Resultados del ajuste de los modelos cinéticos de la bibliografía a los resultados experimentales. *Abreviaciones: Sign. = Significación de los parámetros. Desh. = Deshidrogenación. Sim. = Simultáneo. Sec. = Secuencial. CuaEst. = Cuasi-estacionario.*

Mod.	Descripción	SSR (10^{-7})	Var. (10^{-10})	Test F	Sign.
[1]	Potencial	25.94	9.50	650	Si
[2]	Empírico	6.50	2.42	170	Si
[3]	Empírico	3.37	1.25	88	Si
[4]	Empírico	8.95	3.33	235	Si
[5]	2 Centros	2.86	1.07	75	Si
[6]	2 Centros (Desh.)	25.80	9.81	712	Si
[7]	2 Centros (Desh.)	11.31	4.27	307	Si
[8]	2 Centros	25.87	9.51	655	No
[9]	2 Centros	2.68	0.98	66	Si
[10]	1 Centro (Sim.)	4.23	1.58	112	No
[11]	1 Centro (Sim.)	4.41	1.63	109	Si
[12]	1 Centro (Sim.)	3.66	1.35	91	Si
[13]	1 Centro (Sim.)	3.73	1.38	94	Si
[14]	1 Centro (Sim.)	8.48	3.13	212	Si
[15]	1 Centro (Sim.)	5.94	2.19	150	Si
[16]	1 Centro (Sec.)	3.56	1.34	96	Si
[17]	1 Centro (Sec.)	3.17	1.20	84	Si
[18]	1 Centro (Sec.)	13.54	5.11	368	Si
[19]	1 Centro (CuaEst.)	3.70	1.36	93	Si
[20]	1 Centro (CuaEst.)	47.57	17.55	1236	Si
[21]	1 Centro (CuaEst.)	2.92	1.09	74	Si
[22]	1 Centro (Sec.)	4.16	1.54	102	Si
[23]	1 Centro (Sec.)	10.75	3.97	278	Si

Las graficas de partición (valores calculados frente a los experimentales) se muestran en la Figura 3.22 y dan idea de la bondad de los ajustes de los modelos.

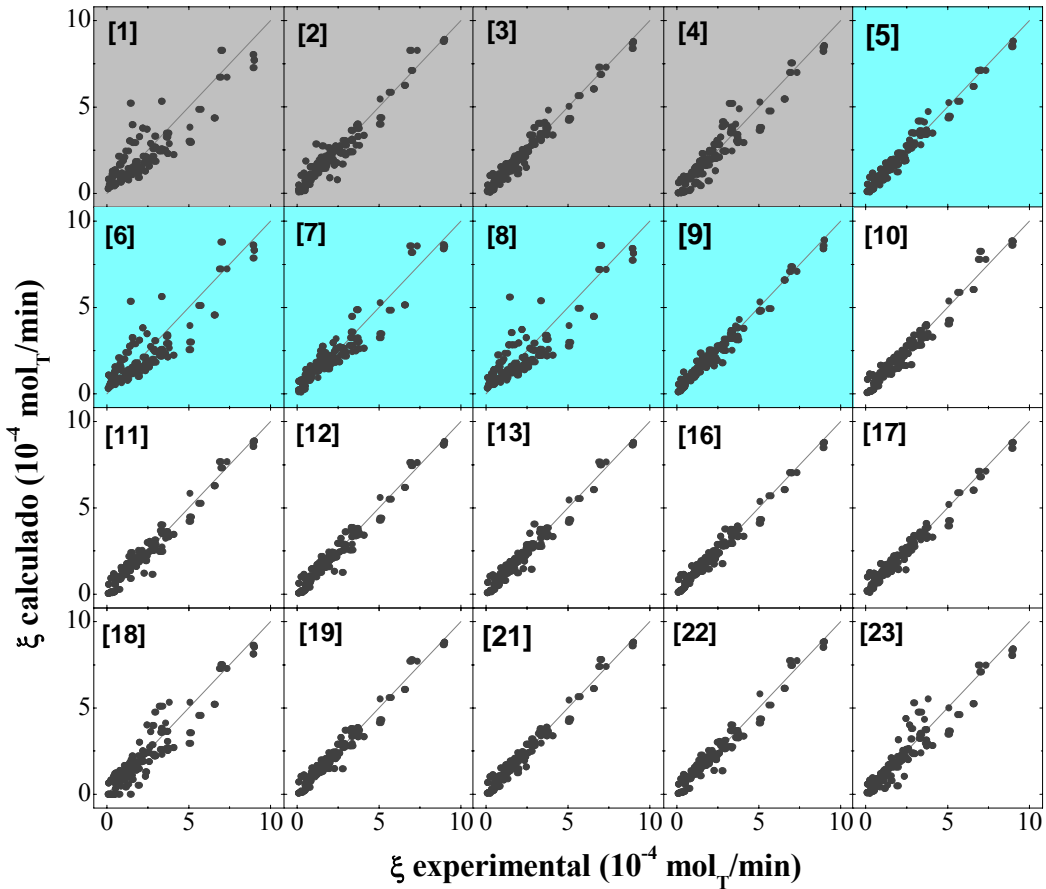


Figura 3.22. Gráficas de partición de algunos modelos para los que se ha realizado la regresión. Los colores de fondo indican el tipo de modelo.

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla 3.13 y en la Figura 3.22 se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El modelo potencial [1] y el modelo [8] representan ajustes muy pobres debido a que no consideran la existencia de dos regiones: La correspondiente al régimen cinético y la de control de la cobertura superficial. De esta forma, la

energía de activación y los órdenes de reacción (para el modelo [1]) son aparentes.

- Los modelos empíricos [2-4] de Gaidai y cols. (2002) dan buenos ajustes, particularmente el modelo [3] (en base al test F) que considera como etapa limitante la adición de la segunda molécula de H_2 .
- Atendiendo a los modelos [5-7] de Vannice y cols. (Rahaman y Vannice, 1991; Lin y Vannice, 1993c) se puede apreciar que la deshidrogenación, tanto en la superficie del metal (modelo [6]) como en la del soporte ácido (modelo [7]), queda descartada en base al mayor error de la regresión dada por estos modelos. El modelo de hidrogenación en dos centros [5] sí proporciona un excelente ajuste.
- El modelo [9] de Keane y Patterson presenta una excelente mejora respecto a su homólogo con un sólo intervalo de temperaturas [8]. Por otro lado y a pesar de que este modelo [9] es el que mejor ajuste proporciona, presenta una discontinuidad para dos intervalos de temperatura fruto, de la división en el cálculo de los parámetros cinéticos y de adsorción. Por esta razón se ha descartado, atendiendo no a criterios estadísticos sino de coherencia mecanística. El modelo [9] sólo se ha utilizado para calcular las energías de activación aparentes del régimen cinético y del régimen de control de la cobertura superficial.
- De entre los modelos simultáneos [10-15], es el de la tercera adición del átomo de hidrógeno como etapa limitante [12] el que mejor ajuste proporciona.
- Atendiendo a los resultados de los modelos secuenciales [16-18], el mejor ajuste corresponde al modelo [17], que considera la adición de la segunda molécula de hidrógeno como etapa limitante.
- En base a los cálculos físico-químicos (Saeys y cols., 2005) y a la leve divergencia de la calidad del ajuste que se obtiene considerando una u otra etapa de adición de hidrógeno como limitante (ver resultados de los modelos [10-15], Tabla 3.10), merece prestar atención a los resultados de los modelos *cuasi*-estacionarios [19-21]. Uno de los cuales, el modelo [21] de Thybaut y cols. (2002), mejora significativamente el ajuste respecto de los modelos [19] y [20] de Lindfords y Salmi (1993)
- En el caso de considerar una etapa limitante y atendiendo a los resultado del ajuste de los modelos semi-empíricos [2-4], de los modelos simultáneos [10-

15] y de los modelos secuenciales [16-18], se debe considerar la segunda adición de moléculas o tercera adición de átomos de hidrógeno como etapa limitante. Por consiguiente, de los grupos anteriores serán más adecuados los modelos [3], [12] y [17], respectivamente.

- Apoyándose en la estadística, parece que los mejores modelos son el [5], [9] y [21], sin embargo el [9] se descarta atendiendo a las discontinuidades que presenta y a su inconsistencia. El modelo [5] a su vez puede ser simplificado en gran medida en base a la significación de los parámetros cinéticos deduciendo el nuevo modelo numerado como [24]:

$$-r_T = \frac{k' P_{H_2} P_T}{1 + K_T P_T + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} \quad (3.32)$$

En consecuencia, buscando un compromiso entre la estadística, la simplicidad y la descripción de la realidad, se propone el modelo [24] como el que mejor representa la hidrogenación de tolueno sobre catalizadores basados en metales nobles, cuando la limitación de termodinámica no es importante. En la Tabla 3.14 se representan los datos concluyentes de la regresión del modelo [24] mejorando considerablemente, gracias a la simplificación realizada, el ajuste correspondiente al modelo [5] (Tabla 3.13).

Tabla 3.14. Resultados del ajuste del modelo [24].

SSR	$2.82 \cdot 10^{-7}$
Varianza	$1.04 \cdot 10^{-10}$
Test F	71
Significación	Si
$k^{130^\circ\text{C}}$	$(3.98 \pm 0.10) 10^{-2} \text{ mol}_T \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-2}$
E_{app}^k	$(53.97 \pm 0.32) \text{ kJ mol}^{-1}$
$K_{H_2}^{130^\circ\text{C}}$	$(3.07 \pm 0.47) 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$
$-\Delta H_{H_2}$ (adsorción)	$(196.3 \pm 1.9) \text{ kJ / mol}$
$K_T^{130^\circ\text{C}}$	$(3.58 \pm 0.64) 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$
$-\Delta H_T$ (adsorción)	$(279.7 \pm 2.2) \text{ kJ mol}^{-1}$

3.6.6. SIMULACION Y CONSIDERACION DE LA TERMODINAMICA

Todos los modelos anteriormente analizados, incluido el [24], han sido evaluados mediante su utilización en la simulación del reactor, lo que permite comparar los modelos con los datos experimentales, a la vez que permite predecir el comportamiento en otras condiciones diferentes a las aquí estudiadas. El modelo seleccionado ha de ser una herramienta de gran valor a la hora de abordar el diseño industrial. El desarrollo de esta simulación realizada en *Matlab R14* puede encontrarse en el Apéndice A.

En la Figura 3.23 se comparan los resultados de conversión calculados con el modelo [24] (líneas) frente a los datos experimentales (puntos) en un intervalo de condiciones dados en la gráfica.

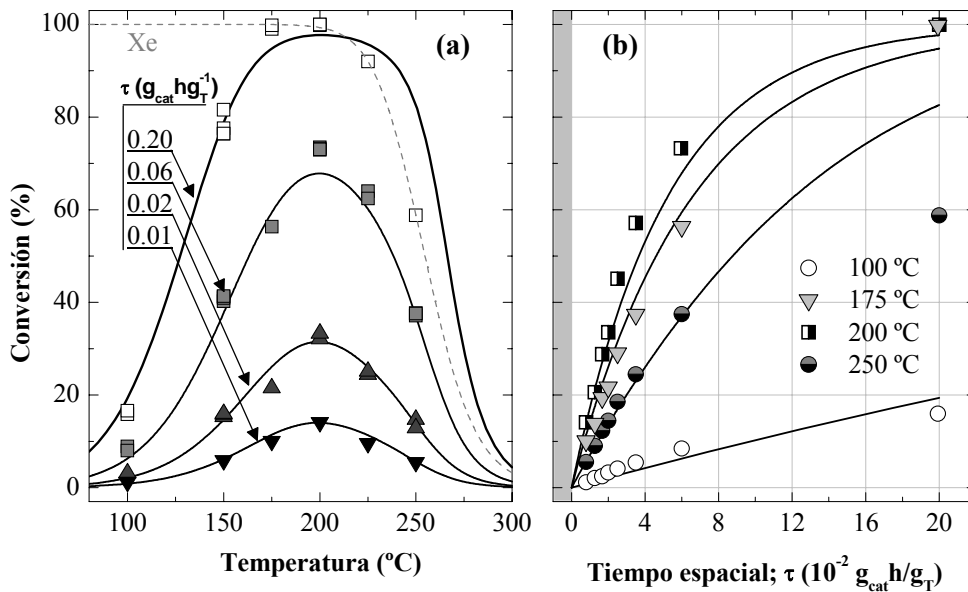


Figura 3.23. Comparación de los datos de conversión dados por del modelo [24] (líneas) respecto a los datos experimentales (puntos). Gráfica **a**: Efecto de la temperatura. Gráfica **b**: Efecto del tiempo espacial.

Por un lado se puede ver como el efecto de la temperatura (Figura 3.23a) se encuentra fielmente descrito por el modelo. Gracias a los términos de resistencia en el denominador de la ecuación de velocidad los fenómenos de control por la cobertura superficial quedan

reflejados en la simulación, con la excepción de los experimentos a altos tiempos espaciales y elevadas temperaturas, donde la conversión predicha por el modelo es mayor que la del equilibrio termodinámico. Estos hechos se pueden aplicar a todos los modelos hasta aquí utilizados a excepción de los potenciales [1] y [8].

Además, la evolución de la conversión frente al tiempo espacial queda también representada de forma fidedigna por el modelo [24] como se puede ver en la Figura 3.23b, excluyendo, de la misma forma, el ajuste para altos tiempos espaciales y elevadas temperaturas (250 °C y $\tau = 0.2$ h).

En aras de una utilización industrial ha de considerarse el intervalo de control termodinámico, pues en general se trabaja con el catalizador en exceso (tiempo espacial elevado), es decir que existe una importancia relevante en calcular la velocidad de reacción cerca del equilibrio. Por tal razón, se ha generalizado el modelo [24] añadiendo un término termodinámico a la Ec. (3.32), de tal forma que la velocidad se hace cero cuando las presiones parciales de los reactivos y productos se aproximan al equilibrio. Un buen ejemplo de cómo incorporar este término termodinámico puede encontrarse en van den Bussche y Froment (1996).

$$-r_T = \frac{k' P_{H_2} P_T}{1 + K_T P_T + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} \left(1 - \frac{P_{MCH}}{K P_{H_2}^3 P_T} \right) \quad (3.33)$$

Los parámetros del ajuste de la Ec. (3.33), al que se ha denominado modelo [25], se ha relacionado en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Resultados del ajuste del modelo [25].

SSR	$2.74 \cdot 10^{-7}$
Varianza	$1.01 \cdot 10^{-10}$
Test F	69
Significación	Si
$k^{130^\circ C}$	$(4.05 \pm 0.11) 10^{-2} \text{ mol}_T \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-2}$
$E_{app}^{k'}$	$(57.26 \pm 0.50) \text{ kJ mol}^{-1}$
$K_{H_2}^{130^\circ C}$	$(1.08 \pm 0.15) 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$
$-\Delta H_{H_2}$ (adsorción)	$(181.0 \pm 1.6) \text{ kJ / mol}$
$K_T^{130^\circ C}$	$(3.92 \pm 0.89) 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$
$-\Delta H_T$ (adsorción)	$(281.5 \pm 2.4) \text{ kJ mol}^{-1}$

Los resultados de la regresión se muestran en la Figura 3.24, demostrando ser un ajuste de gran calidad. En la resolución de la Ec. (3.33) se ha utilizado la constante de equilibrio termodinámica descrita en la Ec. (3.1).

Partiendo de que la mayor parte de los experimentos realizados para el modelado cinético no se encuentran en el régimen de control termodinámico, se explica que la mejora estadística del modelo [25] respecto al [24] no sea muy significativa. De todas formas en base a la suma de errores de la regresión (SSR) y al test F, el modelo [25] es sustancialmente mejor que el [24].

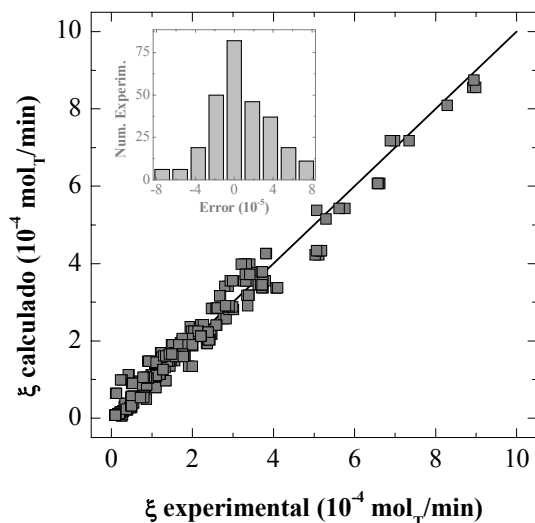


Figura 3.24. Resultados de la regresión (gráfica de partición) del modelo [25].

En la Figura 3.25 se ha representado los resultados calculados con el modelo [25] (líneas) frente a los datos experimentales (puntos) observándose una clarísima mejora en la región de control termodinámico ($T > 200$ °C y $\tau > 0.16$ h), aplicable tanto al efecto de la temperatura (Figura 3.25a) como del tiempo espacial (Figura 3.25b).

En definitiva, el modelo cinético que mejor describe la hidrogenación de tolueno en un amplio intervalo experimental como el aquí estudiado es el modelo [25]. Cabe destacar la novedad respecto a otros trabajos de la bibliografía en incorporar a la ecuación de velocidad un término referido al equilibrio termodinámico. Por otro lado el modelo [25] incorpora en la Ec. (3.33) términos cinéticos, de adsorción y termodinámicos con

seis parámetros fáciles de calcular para otros catalizadores. Este es un modelo sencillo y fácil de extrapolar hacia el diseño industrial.

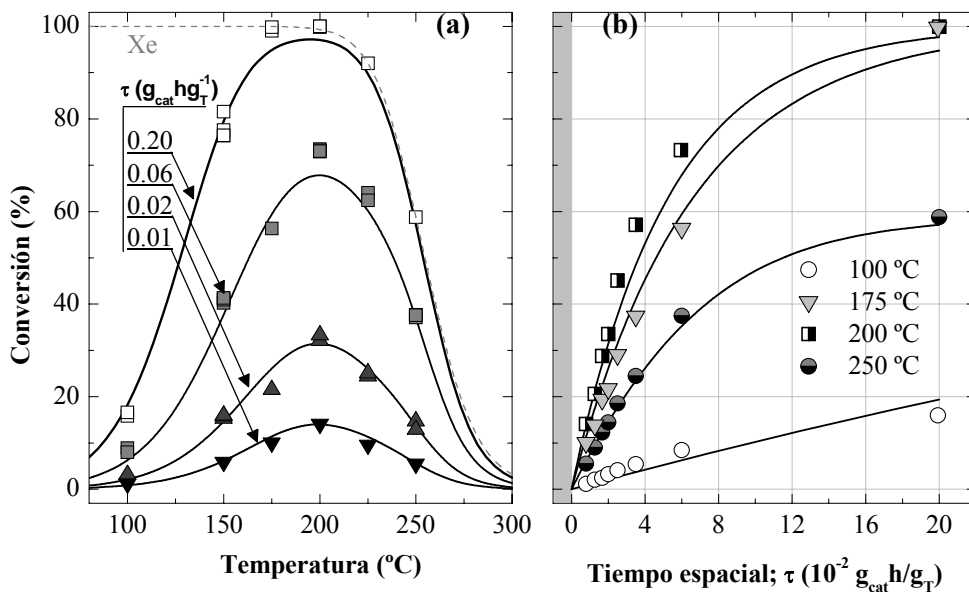
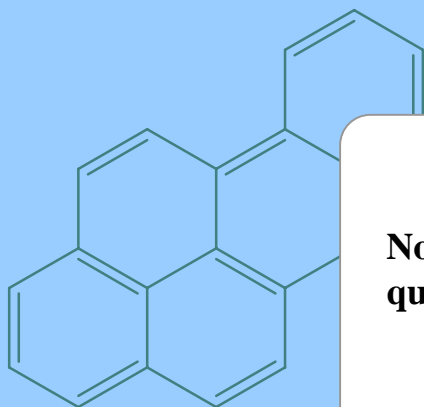


Figura 3.25. Comparación de los datos de conversión dados por del modelo [25] (líneas) respecto a los datos experimentales (puntos). Gráfica a: Efecto de la temperatura. Gráfica b: Efecto del tiempo espacial.

Capítulo IV

Ruptura Hidrogenolítica de Metilciclohexano



No es lo que dicen, es lo que quieren decir.

Joseba Esparza. ¿Sobre las zeolitas?

4. RUPTURA HIDROGENOLITICA DE METILCICLOHEXANO

La segunda fase del proceso ARINO[®] se ha estudiado partiendo de la molécula patrón metilciclohexano, obtenido de la saturación directa del tolueno, que como se comentó anteriormente, es el compuesto de la fracción BTX de menor demanda y que mayor riesgo tiene de saturación del mercado (Weitkamp y cols., 2001).

En base a la bibliografía son aplicables dos tipos de catalizadores para la ruptura del anillo nafténico: Metálicos de hidrogenolisis o ácidos de craqueo. Los primeros han de descartarse en el proceso que nos ocupa ya que tienen muy baja selectividad de n-alcános C₂₊ (McCarthy y cols., 1996; McVicker y cols., 2002; Galperin y cols., 2003; Du y cols., 2005), hecho ya constatado en el Apartado 3.3.2 de la Fase 1. Los catalizadores ácidos pueden superar las limitaciones de selectividad de los metálicos, mostrando un gran rendimiento de n-alcános C₂₊ (Raichle y cols., 2001; Weitkamp y cols., 2001, 2003) a la vez de tener una actividad estacionaria cuando la presión parcial de hidrógeno es suficientemente elevada (Weitkamp y cols., 2000). En particular, la zeolita HZSM-5 (MFI) tiene una estructura porosa idónea para obtener un alto rendimiento a parafinas lineales (Ringelhan y cols., 2004).

La presencia de hidrógeno puede modificar los mecanismos de craqueo originales, ya que el ión carbenio puede hidrogenarse para dar el ión carbonio (Kanai y cols., 1992), o la propia escisión-β puede ser favorecida por la incorporación de átomos de hidrógeno superficiales que saturan los alquenos (Raichle y cols., 2003). En base a esto se ha decidido llamar a la ruptura de enlaces C-C con incorporación de átomos de hidrógeno "craqueo hidrogenolítico".

Dado que los mecanismos de craqueo (escisión-β y craqueo protolítico) producen alquenos, pueden incorporarse pequeñas cantidades de metales nobles (Pd) al catalizador para favorecer la saturación de estos compuestos a la vez de inhibir ciertos tipos de reacciones bimoleculares y aumentar el rendimiento a etano (Raichle y cols., 2001). A este fenómeno puede contribuir la disminución del tamaño de poro logrado al depositar el metal. Ahora bien, la adición de Pd al catalizador ácido debe suponer una mejora muy significativa de la actividad y/o selectividad que compense la alta inversión que supone su incorporación, hecho que aún no está justificado.

Por otro lado, la adición de una fase metálica al catalizador ácido no modifica significativamente las etapas que conducen a los n-alcános C₂₊, puesto que éstas se desarrollan fundamentalmente en el soporte, tal y como se puede apreciar en la Figura 4.1 en la que se propone un esquema de reacción basado en los mecanismos de Mills y cols. (1953) y Weisz y Swegler (1957). Este mecanismo de reacción puede justificar la baja

actividad en ruptura de anillo que experimenta el metilciclohexano con los catalizadores de Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ (Fase 1): El soporte, a pesar de ser levemente ácido, tiene baja capacidad de isomerización, lo que bloquea la hidrogenólisis del ciclohexano.

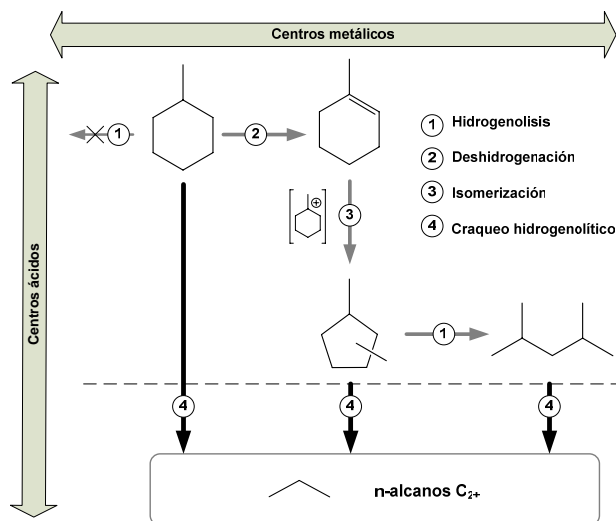


Figura 4.1. Mecanismo de hidrogenólisis y de craqueo hidrogenolítico sobre un catalizador bifuncional.

En base a lo expuesto, se ha decidido trabajar con una sola fase ácida (zeolita HZSM-5) y cuatro relaciones de Si:Al (Tabla 2.1). Estos catalizadores ácidos han sido caracterizados por diversas técnicas: Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (Apartado 2.3.1), TG-DSC de amoníaco (Apartado 2.3.4), TPD de amoníaco (Apartado 2.3.5), FTIR en *pellets* de KBr, FTIR con piridina (Apartado 2.3.8) y su cristalinidad se verificó mediante XRD (Apartado 2.3.7). Finalmente el comportamiento cinético de los catalizadores se ha estudiado siguiendo el procedimiento experimental descrito en el Apartado 2.4.2.

Los objetivos que se plantean en este Apartado son los siguientes:

- Analizar en profundidad el efecto de las variables de operación, particularmente el papel del hidrógeno en los mecanismos de craqueo hidrogenolítico.
- Estudiar el efecto de la concentración y la fuerza de los centros ácidos en la actividad y selectividad de la reacción.
- Determinar un modelo cinético sencillo que permita simular la reacción en un amplio intervalo de condiciones experimentales.

4.1. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

Las principales propiedades de los cuatro catalizadores ácidos en base a zeolita HZSM-5 se detallan en la Tabla 4.1. Los resultados de área BET y volumen de microporos mostrados están en consonancia con las propiedades de este tipo de catalizadores aglomerados (Gayubo y cols., 2003; Valle y cols., 2005) y no siguen ninguna tendencia en función del contenido de Al.

Tabla 4.1. Resultados de la caracterización de los catalizadores ácidos estudiados.
 T_A = tensión asimétrica, T_S = tensión simétrica, Γ = Si o Al, D_B = dobles enlaces.

<i>Catalizador</i>	z15	z25	z40	z140	Ap.
% Al (mol)	6.25	3.85	2.44	0.71	
Sg. BET ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	220	184	240	223	
$V_{P/Po=0.2}^{\text{Ads}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	62	51	71	65	2.3.1
$V_{P/Po=0.5}^{\text{Ads}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	78	60	90	84	
$V_{P/Po=0.5}^{\text{Des}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	84	68	105	95	
Vol. poros ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	91.9	95.4	51.8	85.5	
Vol. μ poro ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	0.040	0.040	0.028	0.039	
Diam. poro medio (nm)	0.40	0.20	0.42	0.39	
T_A (ΓO_4) (cm^{-1})	1101	1103	1106	1108	2.3.7
D_B estructurales (cm^{-1})	547	551	551	551	
T_S estructurales (cm^{-1})	808	808	808	809	
T_A estructurales (cm^{-1})	1229	1228	1230	1232	
B:L ¹⁴⁵³ cm ⁻¹ (150 °C)	2.62	2.22	1.30	1.27	2.3.7
B:L ¹⁴⁵³ cm ⁻¹ (250 °C)	2.21	1.36	0.98	0.62	
B:L ¹⁴⁴⁸ cm ⁻¹ (150 °C)	0.45	0.31	0.33	0.10	
B:L ¹⁴⁴⁸ cm ⁻¹ (250 °C)	0.33	0.30	0.19	0.14	
Acidez _{tot} ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	175	164	115	73	2.3.4
F. ácida _{media} ($\text{J}/\text{mmol}_{\text{NH}_3}$)	152	143	135	117	
Distribución Fuerza Acida: ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)					
Débil (150-280 °C)	83	98	85	59	2.3.5
(%)	47	60	74	82	
Media (280-420 °C)	84	61	31	13	
(%)	48	37	26	18	
Fuerte (420-550 °C)	8	5	0	0	
(%)	5	3	0	0	

Es destacable que el área superficial decrece un 50 % desde las zeolitas puras (Z15-Z140, Tabla 2.2) a las zeolitas aglomeradas (z15-z140, Tabla 4.1) y que el volumen de microporos es $4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ en todos los catalizadores (salvo para la z40).

Dado que el origen de la actividad de estos catalizadores proviene de sus propiedades ácidas, se ha llevado a cabo una extensa caracterización de esta función. La Tabla 4.1 muestra los resultados de FTIR en pastillas de KBr en la región de vibración del infrarrojo medio. Se aprecia como los tres modos de vibración en el intervalo $800\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ son función del contenido de Al en la estructura cristalina, tal y como se describió en el Apartado 2.3.7, lo que concuerda con el orden de concentración de Al dado por el fabricante.

La acidez total medida por adsorción de amoniaco (Tabla 4.2) es indicativa de la mayor concentración de centros ácidos al aumentar el contenido de Al (Weitkamp, 2000). Los resultados de fuerza ácida para los cuatro catalizadores estudiados se muestran en la Figura 4.2. Es evidente que la mayor fuerza ácida corresponde a la menor relación Si:Al como ha sido ampliamente confirmado en la bibliografía (Narayanan y cols., 1998).

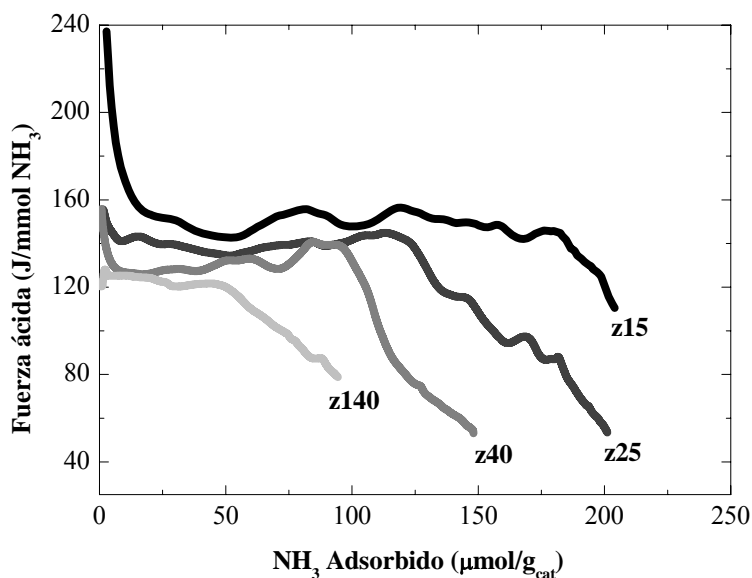


Figura 4.2. Distribución de fuerza ácida (TG-DSC de NH₃) de los catalizadores basados en zeolita HZSM-5 con diferentes relaciones Si:Al.

La desorción de amoniaco a temperatura programada (Figura 4.3a) evidencia una distribución bimodal de los centros ácidos característica en las zeolitas HZSM-5. Atendiendo a la división de tres niveles de fuerza ácida (Arena y cols., 1998); débil (150-280 °C), media (280-420 °C) y fuerte (420-550 °C). En la Figura 4.3b se muestra el porcentaje de cada nivel para los cuatro catalizadores, apreciándose una mayor concentración de centros ácidos fuertes a mayor concentración de Al en la zeolita, en analogía con los resultados anteriores de distribución de fuerza ácida determinados por adsorción-calorimetría (Figura 4.2).

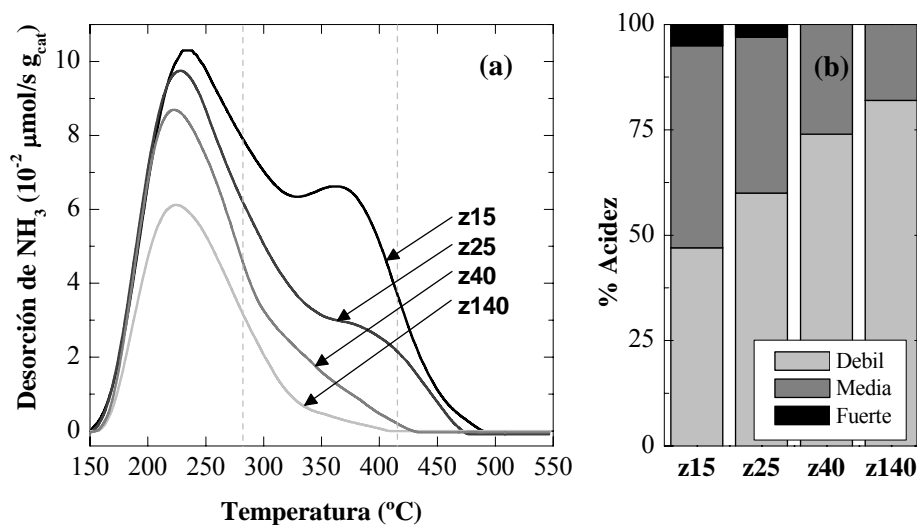


Figura 4.3. Distribución de fuerza ácida de los catalizadores de ruptura hidrogenolítica basados en zeolita HZSM-5. Gráfica **a**, TPD. Gráfica **b**, porcentaje de centros débiles, medios y fuertes.

Los resultados de FTIR para los cuatro catalizadores ácidos con piridina adsorbida (Tabla 4.1) muestran dos tipos de picos Lewis característicos, el primero de los cuales, a 1453 cm⁻¹, se relaciona con la adsorción irreversible del ión piridínio (Selli y Forni, 1999) y el segundo, a 1448 cm⁻¹, corresponde a la adsorción reversible (Busch y cols., 2004). El pico que aparece a 1545 cm⁻¹ se debe a la fracción adsorbida sobre centros Brønsted, la cual se anula a 350 °C.

Representando (Figura 4.4) los datos de FTIR con piridina adsorbida dados en la Tabla 4.1 se puede observar que la relación B:L decrece al disminuir el contenido de Al desde 2.6 a 1.3 (150 °C) y desde 0.5 a 0.1 (250 °C). La relación B:L a su vez disminuye con la temperatura, ya que la piridina es una base Lewis y sufre más atracción sobre los centros del mismo tipo (Cambor y cols., 1998). El hecho de que la vibración de 1448 cm^{-1} asociada a centros Lewis no desaparezca por completo al aumentar la temperatura y que siga la misma tendencia que la de 1453 cm^{-1} indica que esta interacción debe tener cierto carácter de enlace químico (quimiadsorción).

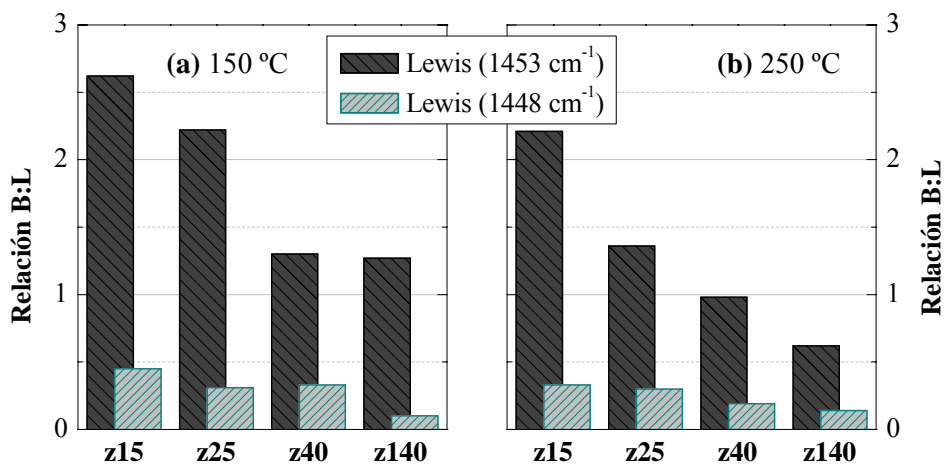


Figura 4.4. Efecto del contenido de Al de la zeolita en la relación Brønsted:Lewis a 150 °C (gráfica a) y 250 °C (gráfica b).

4.2. INDICES DEL MECANISMO

La ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano es una reacción irreversible endotérmica que se ve favorecida por la severidad de la reacción en términos de aumento de la temperatura, presión parcial de hidrógeno y acidez del catalizador (Weitkamp y cols., 2001; Berger y cols., 2003; Raichle y cols., 2003).

Sobre una zeolita HZSM-5 y a temperaturas suficientemente elevadas la reacción transcurre a través del mecanismo de craqueo bimolecular clásico y del monomolecular Haag-Dessau (Weitkamp y cols., 2001). La selectividad de forma de este catalizador ejerce una acción de gran importancia al impedir que sucedan ciertos tipos de escisiones- β y favoreciendo los mecanismos monomoleculares respecto a las zeolitas HY o H β .

La utilidad del craqueo monomolecular presenta una dualidad debida a que es el responsable de la formación del producto más deseado (el etano) y del más indeseado (el metano), para la producción de una corriente parafínica óptima como alimentación de la unidad de craqueo con vapor. Por esta razón resulta de esencial importancia analizar la contribución del mecanismo Haag-Dessau al global de craqueo hidrogenolítico. Con este fin se calcula el CMR¹ (Wielers y cols., 1991) que es un índice de gran utilidad para el seguimiento de la reacción (Corma y cols., 1997b; Corma y Orchilles, 2000; Weitkamp y cols., 2001):

$$\text{CMR} = \frac{Y_{C_1} + Y_{C_2}}{Y_{iC_4}} \quad (4.1)$$

donde Y_i son los rendimientos de C_1 (metano), C_2 (etano) e iC_4 (isobutano). Cabe indicar que el craqueo térmico, responsable de la formación de metano en el FCC (Buchanan y Adewuyi, 1996), tiene muy baja incidencia en las condiciones experimentales del presente estudio (Dwyer y Rawlence, 1993; Lin y cols., 2001).

Otros dos índices que resultan de gran interés a la hora de analizar la influencia de las reacciones paralelas como la isomerización son:

- **R₄**: Fracción de n-butano respecto a C_4 total (n- e isobutano). Es un indicativo del porcentaje de alcanos lineales respecto a los ramificados y se calcula como:

$$R_4 = \frac{Y_{C_4}}{Y_{C_4} + Y_{iC_4}} \quad (4.2)$$

¹ *Cracking Mechanism Ratio*

- **R₇**: La relación 2-metilhexano a 3-metilhexano (2MH:3MH) calculada como:

$$R_7 = \frac{Y_{2MH}}{Y_{3MH}} \quad (4.3)$$

Sirve para cuantificar la contribución en la ruptura de anillo (RO) debida a escisión-β. Suponiendo que la ruptura endocíclica proviene de iones carbenio o carbonio trisustituídos² (Figura 4.5), es de esperar que la escisión-β tienda a dar fundamentalmente 2MH y que el 3MH provenga de la isomerización del primero. El craqueo protolítico, por su parte, daría n-heptano.

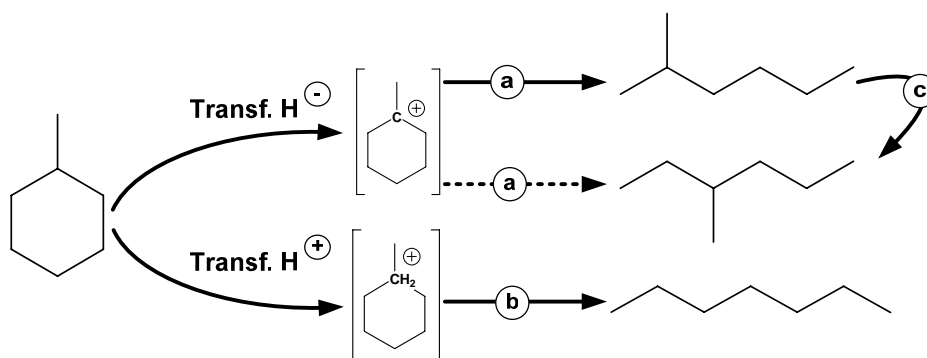


Figura 4.5. Ruptura endocíclica del metilciclohexano a través de iones carbenio y carbonio. (a) Escisión-β, (b) craqueo protolítico y (c) isomerización. *Sólo se han considerado los productos de la eliminación de la insaturación debida al ciclo, isómeros de C₇H₁₆.*

Como apunte final de este Apartado es necesario señalar que en el craqueo aquí llamado hidrogenolítico sufre las mismas escisiones que en el craqueo de una molécula orgánica en el FCC, léase escisión-β y protolítica. El hidrógeno afecta al mecanismo global de craqueo, ya que este compuesto se puede adicionar a un alqueno o a un ión carbenio, modificando la selectividad final e incluso la actividad del catalizador.

² son los más estables

4.3. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

El estudio del efecto de las variables de operación y de la acidez del catalizador en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano se llevó a cabo en las siguientes condiciones experimentales:

- Tiempo de reacción = 0-7 h
- Temperatura = 250-450 °C
- WHSV = 0.7-1.1 h⁻¹
- Presión = 2-80 bar
- N_{H2} = 1-79 mol_{H2}/mol_{MCH}
- Conversión = 0-100 % (reactor integral)

Los intervalos de las variables fueron elegidos para simular el régimen de operación del reactor de hidrocrqueo industrial (Tabla 1.2).

Los productos de reacción se han dividido en metano, n-alcanos C₂₊, isoalcanos, cicloalcanos (excluyendo al MCH) y aromáticos. Esta división se basa en la diferente reactividad de cada grupo en la unidad de craqueo con vapor. De esta forma el orden de interés de los productos corresponde al de mayor producción de olefinas ligeras cuando se alimentan al *steam cracker* (Ullmann, 2006):

n-alcanos C ₂₊ > isoalcanos > cicloalcanos > aromáticos ≈ metano

Cabe destacar que en la corriente de productos no se detectan alquenos u olefinas en las condiciones estudiadas. Esto pone de manifiesto la capacidad de hidrogenación de la zeolita HZSM-5 y ratifica la no-necesidad de utilizar una función hidrogenante adicional (basada en metales como el Pd) en el catalizador.

El efecto del aglomerante y del inerte (catalizador sin zeolita) se probó en las mismas condiciones experimentales (20-80 bar, 250-450 °C) para analizar su efecto en la actividad y selectividad global en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano. La conversión en todo este intervalo es menor del 1 % lo que se debe a la despreciable acidez de estos materiales, que constituyen la matriz del catalizador, verificada por TG-DSC de NH₃, poniendo de manifiesto que todas las propiedades de actividad y selectividad del catalizador provienen de la zeolita HZSM-5.

4.3.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA

En la Figura 4.6 se representan, a modo de ejemplo, los resultados de conversión y selectividad para el catalizador z15 a 60 bar y $N_{H_2} = 59$. Puede verse como el intervalo de temperaturas estudiado es suficientemente amplio como para que la selectividad de productos cambie notablemente. A bajas temperaturas, donde la conversión es baja, se aprecia una alta selectividad de otros cicloalcanos, fundamentalmente etilciclopentano (EtCP) y dimetilciclopentanos (dMCP) provenientes de las reacciones de isomerización del MCH (Weitkamp y cols., 2000, 2001).

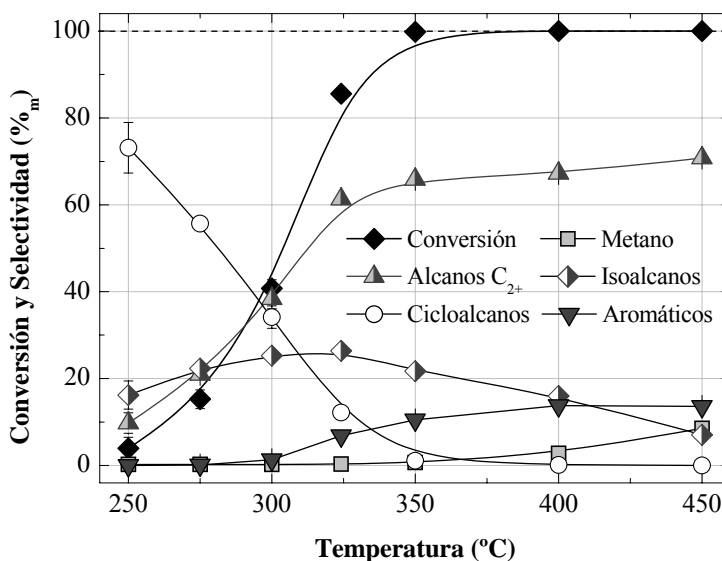


Figura 4.6. Conversión y selectividad de productos sobre el catalizador z15 en las siguientes condiciones: 60 bar, $P_{H_2} = 59$ bar y $WHSV = 0.7$ h⁻¹.

Conforme aumenta la temperatura comienzan las escisiones C-C endocíclicas tanto del MCH como de sus isómeros (EtCP y dMCPs), las cuales suceden a más altas temperaturas que las exocíclicas debido a una desfavorable orientación de los carbocationes intermedios (Brouwer y Hogeveen, 1970; Weitkamp y cols., 1984). Este hecho se refleja (Figura 4.6) en un aumento de la selectividad de alcanos tanto lineales como ramificados. Por otro lado, se observa también una ligera desalquilación de los naftenos para dar cicloalcanos de menor peso molecular (CH, MCP y CP), etano y metano (trazas no apreciables en la Figura 4.6).

A temperaturas superiores a 300 °C empieza a disminuir la selectividad de isoalcanos (alcanza un máximo a 325 °C), como fruto del craqueo secundario y terciario de las moléculas provenientes de la ruptura del anillo (craqueo primario). Por encima de 325 °C aumenta considerablemente el rendimiento de los indeseados aromáticos y metano, lo que se debe respectivamente al fomento de las reacciones de deshidrogenación y craqueo monomolecular. Por otro lado, la selectividad de n-alcenos C_{2+} se estabiliza a partir de 400 °C en aproximadamente el 70 %_m, un valor idóneo para utilizar esta corriente como alimentación a la unidad de craqueo con vapor.

En base a estos resultados ilustrados con la Figura 4.6, se concluye que las reacciones que globalmente tienen lugar sobre el catalizador ácido pueden dividirse (Stocker, 2005):

- a. **Isomerización** (Abbot y cols., 1985). Como hay presencia de hidrógeno puede llamarse hidroisomerización.
- b. **Craqueo hidrogenolítico**. La ruptura de enlaces C-C transcurre, al igual que el craqueo estándar, por escisión- β o protolítica. El hidrógeno se adiciona a los alquenos producidos en el craqueo bimolecular o al ión carbenio.
- c. **Deshidrogenación-aromatización**. (Liu y cols., 2004)

Las dos primeras reacciones (a) y (b) transcurren a través de carbocationes y la isomerización. (a) no cambia el peso molecular del ión implicado. El craqueo hidrogenolítico puede dividirse en base al mecanismo conducente (bi- o monomolecular) o por el tipo de molécula que escinda: (i) Craqueo primario, (ii) secundario y (iii) terciario. El primario (i) a su vez puede subdividirse en ruptura endocíclica y en ruptura exocíclica de sustituyentes nafténicos (desalquilación).

La formación de aromáticos puede ser debida a dos procesos: La transferencia de hidrógeno y la deshidrogenación de cicloalcanos. El hecho de que el rendimiento de estos compuestos aumente con la temperatura hace pensar que el mecanismo principal de formación en estas condiciones es la deshidrogenación, pues la transferencia de hidrógeno es una reacción exotérmica desfavorecida por las altas temperaturas (Kotrel y cols., 2000), mientras que la deshidrogenación es una reacción endotérmica (Apartado 3.2). A pesar de todo, es de esperar que ambos mecanismos compitan, sobre todo en zeolitas con mayor capacidad de transferencia de hidrógeno que la HZSM-5, como la HY (Cerqueira y cols., 2001b).

En la Tabla 4.2 se muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión y sobre diversos índices de reacción calculados con las Ecs. (4.1)-(4.3). La conversión aumenta con la temperatura (Figura 4.6) gracias a la endotermicidad del craqueo.

Tabla 4.2. Efecto de la temperatura en la conversión y en los índices de reacción más representativos: z_{25} , 40 bar, $N_{H_2} = 39$, $WHSV = 0.7 h^{-1}$.

	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C	400 °C	450 °C
X (%)	4.84	15.77	27.08	64.81	98.47	99.78	99.87
CMR	0.00	0.00	0.03	0.10	0.19	0.53	2.02
R ₄	0.22	0.18	0.30	0.42	0.61	0.51	0.38
R ₇	0.69	0.49	0.37	0.12	0.08	0.00	0.00

Las reacciones monomoleculares toman más importancia al aumentar la temperatura (incremento del índice CMR) debido a su mayor energía de activación en comparación con las bimoleculares (Haag y cols., 1984; Kotrel y cols., 2000). Este hecho se refleja en un incremento notable en la selectividad de etano y metano al aumentar la temperatura. Por otro lado, el craqueo protolítico se ve favorecido respecto a las condiciones de FCC por la baja concentración de alquenos en las condiciones de reacción (Kotrel y cols., 2000). La relación R₄ (Tabla 4.2) muestra un mínimo a 275 °C y un máximo a 350 °C, indicando que a bajas temperaturas (275 °C) están favorecidas las reacciones de isomerización respecto a las de craqueo, hecho que se invierte a temperaturas más elevadas (350 °C). La relación R₇ (Tabla 4.2) decrece constantemente con la temperatura fruto de la mayor importancia de la escisión-β frente a la isomerización al aumentar esta variable.

En base a todos estos resultados se puede trazar un mapa (Figura 4.7) de las reacciones predominantes en el intervalo experimental estudiado.

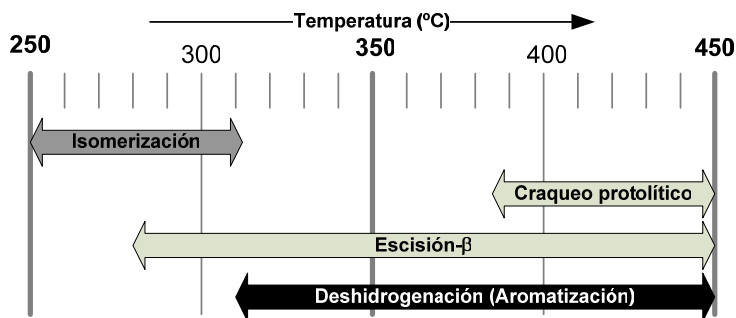


Figura 4.7. Efecto de la temperatura en las reacciones predominantes de la ruptura del MCH sobre HZSM-5.

4.3.2. EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DE REACTIVOS

4.3.2.1. PRESION PARCIAL DE HIDRÓGENO

Potencialmente, el hidrógeno afecta de forma significativa a los mecanismos de reacción en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano. Sin embargo en los resultados experimentales de la bibliografía este efecto no queda claro (Raichle y cols., 2003). Por ello, se ha considerado conveniente realizar un estudio detallado del efecto de esta variable y relacionarla con la distribución de productos y los índices de reacción.

En la Figura 4.8 se muestra el efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la conversión y selectividad. Los resultados, que sirven de ejemplo, corresponden a 300 °C y al catalizador z15, pudiéndose observar que la conversión es más elevada a 1 bar que a 4 bar gracias al alto rendimiento de aromáticos (aprox. 30 %_m, fundamentalmente tolueno) a bajas concentraciones de hidrógeno, los cuales provienen de la deshidrogenación de cicloalcanos (de Lucas y cols., 1997; Fan y cols., 2004; Bhan y cols., 2005; Song y cols., 2005).

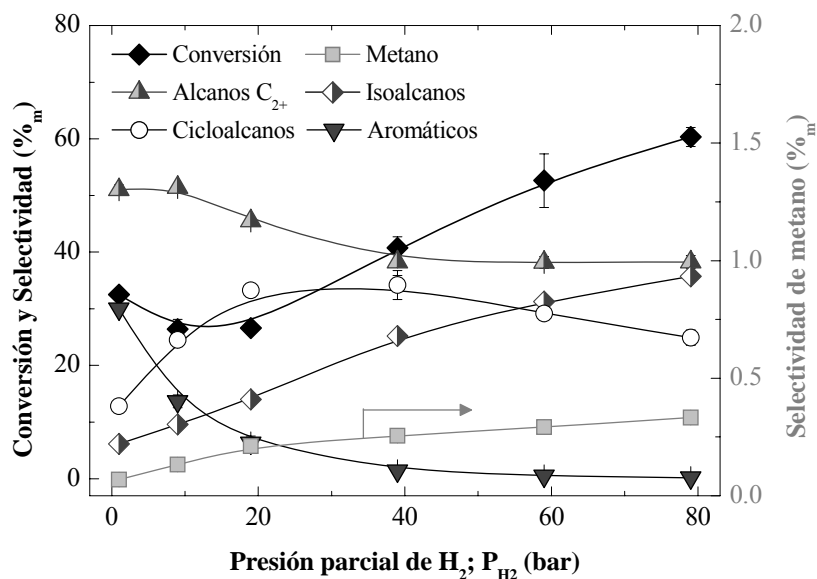


Figura 4.8. Efecto de la presión parcial de hidrógeno en la conversión y en la selectividad. z15, $P_{MCH} = 1 \text{ bar}$, $WHSV = 0.7 \text{ h}^{-1}$, 300 °C.

Por encima de 4 bar (Figura 4.8) la conversión de metilciclohexano crece gracias al aumento en el rendimiento de productos insaturados, sobre todo de isoalcanos. Este resultado pone de manifiesto la importancia del hidrógeno en los mecanismos de craqueo hidrogenolítico e isomerización.

Los resultados experimentales mostrados en la Figura 4.8 pueden explicarse gracias a las reacciones de deshidrogenación y de transferencia de hidrógeno que compiten en las condiciones del estudio, según el esquema mostrado en la Figura 4.9 (Cerqueira y cols., 1998). Por un lado, a bajas presiones parciales de hidrógeno (1 bar), los alquenos procedentes de la escisión- β son capaces de captar hidruros de los cicloalcanos para dar alcanos y aromáticos, lo que se plasma en un aumento de la selectividad de estos dos grupos de moléculas y en una mayor conversión que a 4 bar. Cuando se incrementa la presión parcial de hidrógeno (por encima de 4 bar) los alquenos son más inestables y se saturan fácilmente a alcanos, quedando desfavorecida la transferencia de hidrógeno y los aromáticos presumiblemente procederán de la deshidrogenación o aromatización de cicloalcanos. Estos resultados también concuerdan con los mostrados en el Apartado 4.3.1.

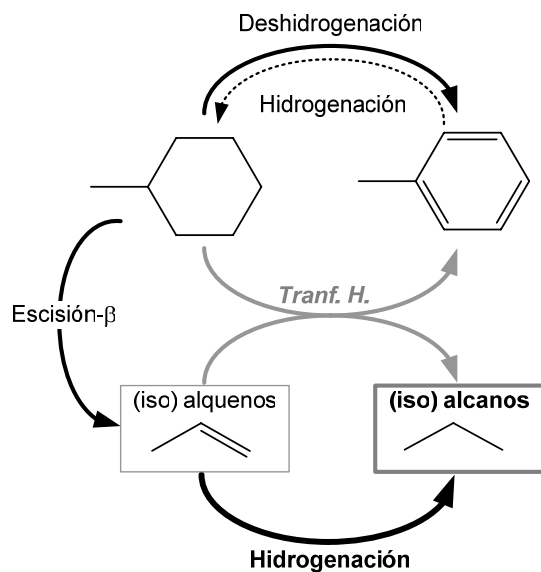


Figura 4.9. Reacciones de hidrogenación, transferencia de hidrógeno y craqueo en la zeolita HZSM-5.

Los alquenos son inexistentes en la corriente de salida debido a que reaccionan para dar alcanos tanto a bajas presiones parciales de hidrógeno (por transferencia de hidrógeno) como a altas (saturación directa).

Por otro lado, se puede decir que el hidrógeno no satura los centros activos del catalizador por muy elevado que sea el exceso de este reactivo ($N_{H_2}^{max} = 79$), lo que puede deberse bien a la gran movilidad de las especies de este compuesto quimiadsorbidas, o bien a que el craqueo hidrogenolítico transcurre por un mecanismo tipo *Eley-Rideal*. Esto último implicaría que el hidrógeno no tiene porque adsorberse sobre los centros ácidos sino que "ataca" a la molécula orgánica quimiadsorbida.

A altas concentraciones de hidrógeno (Figura 4.8) se minimizan las reacciones de deshidrogenación de cicloalcanos y los alquenos intermedios se hidrogenan más fácilmente, lo que desfavorece la transferencia de hidrógeno y lo que se traduce finalmente en un menor redimiendo de aromáticos. De esta forma, la zeolita HZSM-5 es capaz de saturar completamente la corriente de entrada. Estos resultados comentados están en concordancia con el desarrollo realizado sobre la termodinámica de la hidrogenación de aromáticos abordada en la Fase 1 (Apartado 3.1)

Tal y como se aprecia en la Figura 4.8, al aumentar la presión parcial de hidrógeno se favorece la formación del metano, lo que se ha observado con todos los catalizadores y en todo el intervalo experimental estudiado. Esto pone inequívocamente de relieve la capacidad de hidrogenación que posee el ión carbenio, transformándose en un ión carbonio que sufre escisión protolítica. De todas formas, en el intervalo estudiado es relevante que por muy elevado que sea el exceso de hidrógeno utilizado, las reacciones bimoleculares (escisiones- β) no se suprimen por completo, y se forman alquenos que se hidrogenan directamente según el esquema de la Figura 4.9.

En la Tabla 4.3 se relacionan la conversión, la selectividad y diferentes índices de reacción que ponen de manifiesto el mismo efecto de la presión parcial de hidrógeno pero a 400 °C, donde la presencia de carbocationes está favorecida respecto las condiciones de la Figura 4.8 (300 °C). Tanto en la Tabla 4.3 como en la Figura 4.8 se aprecia que la selectividad de isoalcanos se ve favorecida con el incremento de la presión parcial de hidrógeno, como fruto de la mayor importancia de las reacciones de isomerización.

Tabla 4.3. Efecto de la presión parcial de hidrógeno en la conversión, en la selectividad y sobre diferentes índices de reacción: $z15$, $P_{MCH} = 1 \text{ bar}$, $WHSV = 0.7 \text{ h}^{-1}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$

	1 bar	9 bar	19 bar	39 bar	59 bar	79 bar
X (%)	97.95	100	100	100	100	100
S_{metano}	0.50	1.32	1.97	2.78	3.39	3.75
$S_{n\text{-alcanos } C2+}$	62.38	63.89	63.97	67.28	70.98	73.39
S_{etano}	1.83	3.23	4.57	6.17	7.93	8.99
S_{propano}	55.07	52.95	50.63	49.91	50.77	51.19
S_{butano}	5.10	7.29	8.29	10.52	11.56	12.45
$S_{n\text{-alcanos } C5+}$	0.38	0.42	0.49	0.68	0.72	0.76
$S_{\text{isoalcanos}}$	4.59	10.51	12.35	15.99	17.53	18.83
$S_{\text{cicloalcanos}}$	0.16	0.24	0.17	0.15	0.19	0.05
$S_{\text{aromáticos}}$	32.37	24.02	21.52	13.81	7.94	3.98
CMR	0.22	0.56	0.69	0.77	0.88	0.92
R_4	0.53	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47

El aumento la presión parcial de hidrógeno trae consigo un incremento simultaneo en el rendimiento de metano, etano e isobutano, por lo que el índice CMR (Ec. (4.1)), que indica la importancia del craqueo Haag-Dessau (termino del numerador de la Ec. (4.1)), puede verse encubierto por la isomerización (termino del denominador de la Ec. (4.1)). Representando en un mapa de isocuantas el efecto de la temperatura y de la presión parcial de hidrógeno sobre este índice (Figura 4.10) se puede un observar un comportamiento diferente, el cual es explicable en base al esquema representado en la Figura 4.9 como se verá a continuación.

En la Figura 4.10 se ve como a bajas temperaturas ($250 \text{ }^\circ\text{C}$) y altas presiones parciales de hidrógeno, donde la isomerización es predominante, se aprecia un mayor valor del CMR (superior a 0.10), gracias al incremento de la desalquilación de cicloalcanos sustituidos, como el MCH, dMCP y EtCP, incrementando el rendimiento de metano. A mayores temperaturas ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) la isomerización predomina sobre la desalquilación y se puede ver un mínimo en el CMR, a partir del cual y sobre todo por encima de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (gráfica derecha), se produce un aumento significativo del CMR debido

a la hidrogenación del ión carbonio para dar un carbonio que aumenta la contribución del craqueo Haag-Dessau.

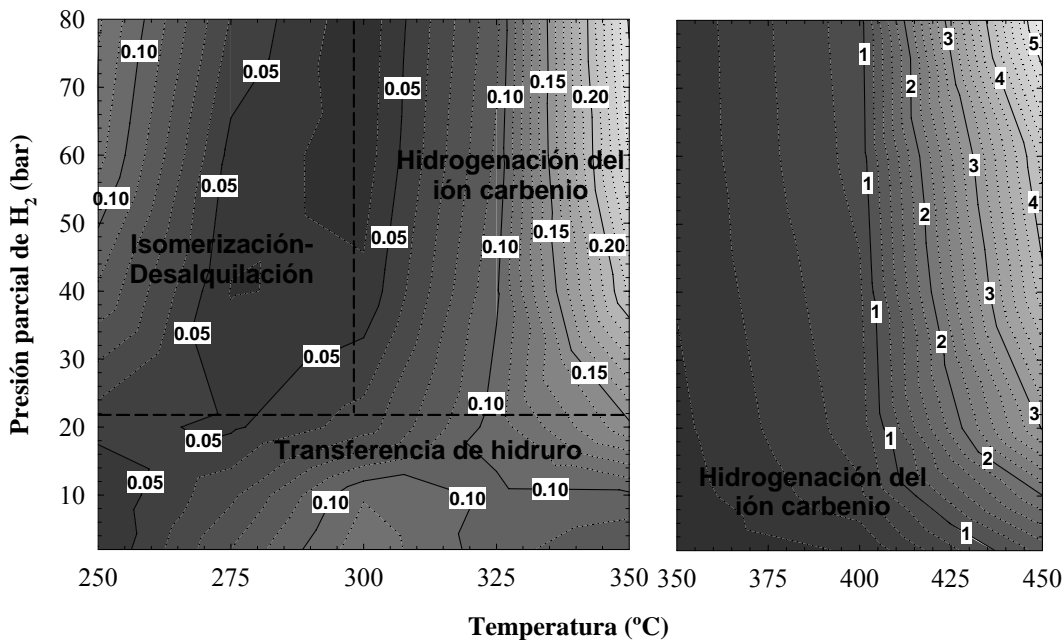


Figura 4.10. Efecto de la presión parcial de hidrógeno y de la temperatura sobre el CMR (líneas de nivel). $z15$, $P_{MCH} = 1 \text{ bar}$ y $WHSV = 0.7 \text{ h}^{-1}$.

4.3.2.2. PRESION PARCIAL DE METILCICLOHEXANO

En la Tabla 4.4 se relacionan resultados, a modo de ejemplo, del efecto de la presión parcial de metilciclohexano en la conversión y en las selectividades correspondientes al catalizador $z15$ y a 325 °C . Es destacable que la conversión disminuye notablemente al aumentar la concentración de este reactivo, en base a lo cual se puede deducir que, al contrario que sucedía para el hidrógeno, el cicloalcano satura los centros ácidos del catalizador conforme aumenta su concentración en la alimentación.

Además, la disminución de la presión parcial de metilciclohexano proporciona una corriente de salida más ligera, más ramificada y menos insaturada, lo que se traduce en

mayor selectividad de metano, etano, propano, butano e isoalcanos y menor de cicloalcanos y aromáticos. Este resultado es justamente el efecto contrario del que se obtiene al disminuir la presión parcial de hidrógeno (Figura 4.8 y Tabla 4.3).

Tabla 4.4. Efecto de la presión parcial de metilciclohexano en la conversión, la selectividad y en los índices de reacción más representativos: $z15$, 40 bar, $WHSV = 0.7 h^{-1}$, 325 °C.

	0.5 bar	1 bar	2 bar	2.6 bar	3.2 bar
X (%)	97.19	85.60	59.78	49.47	38.91
S_{metano}	0.44	0.31	0.25	0.24	0.22
$S_{n\text{-alcanos } C_{2+}}$	65.28	61.28	53.81	50.54	48.89
S_{etano}	1.18	0.70	0.56	0.52	0.47
S_{propano}	41.65	35.78	29.34	27.35	26.40
S_{butano}	18.65	18.62	16.02	15.04	14.54
$S_{n\text{-alcanos } C_{5+}}$	3.81	6.17	7.89	7.63	7.44
$S_{\text{isoalcanos}}$	25.20	18.91	16.10	15.47	15.75
$S_{\text{cicloalcanos}}$	4.45	13.76	23.47	26.17	26.70
$S_{\text{aromáticos}}$	4.53	5.46	5.76	6.93	7.46
CMR	0.11	0.10	0.08	0.08	0.07
R_4	0.65	0.64	0.62	0.61	0.59
R_7	0.15	0.38	0.45	0.47	0.50

Basándose en el aumento del índice R_7 y en la disminución del CMR y del índice R_4 , conforme se aumenta la presión parcial de metilciclohexano, se puede decir que dicho aumento desfavorece la isomerización y del craqueo monomolecular respecto al bimolecular, plasmándose en una disminución de los n-alcanos C_{2+} .

4.3.3. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN

La posible desactivación de los catalizadores se atribuye a la formación de coque en los centros ácidos del catalizador, ya que *a priori* quedan descartados efectos de pérdida de actividad por la temperatura o por el envenenamiento, dada la gran estabilidad térmica de la zeolita HZSM-5 y la no-presencia de compuestos básicos que puedan adsorberse irreversiblemente en los centros ácidos del catalizador, respectivamente.

Para favorecer las reacciones de formación de coque y estudiar los umbrales de este fenómeno se ha decidido trabajar con los catalizadores de mayor acidez total y que mayor fuerza ácida presentan (Guisnet y Magnoux, 2001; Cerqueira y cols., 2001a), que atendiendo a la Tabla 4.1 son el z15 y z25. Los resultados se muestran en la Figura 4.11.

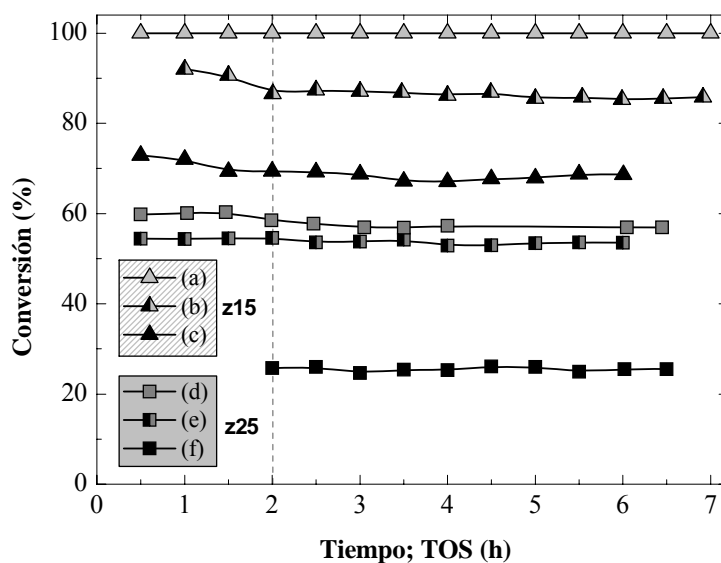


Figura 4.11. Evolución de la conversión con el tiempo de reacción (TOS). Condiciones: (a) 5 bar, 450 °C y $WHSV = 0.7 h^{-1}$ (b) 5 bar, 350 °C y $WHSV = 0.7 h^{-1}$ (c) 5 bar, 350 °C y $WHSV = 1.0 h^{-1}$, (d) 10 bar, 325 °C y $WHSV = 0.7 h^{-1}$, (e) 40 bar, 325 °C y $WHSV = 0.7 h^{-1}$, (f) 40 bar, 300 °C y $WHSV = 0.7 h^{-1}$. En todos los casos $P_{MCH} = 1$ bar.

Los resultados de los diversos ensayos del efecto del tiempo de reacción, TOS (Figura 4.9), muestran que la desactivación de los catalizadores es insignificante y sólo se

aprecia para tiempos de reacción menores a 2 h, lo que se atribuye al bloqueo inicial de los centros más fuertemente ácidos de la zeolita en las primeras fases de la reacción (Sato y cols., 1999). Esta ha sido la razón por la cual los experimentos mostrados del efecto de la temperatura (Apartado 4.3.1), la presión parcial de reactivos (Apartado 4.3.2), la acidez del catalizador (Apartado 4.4) o el modelado cinético (Apartado 4.5) hayan sido obtenidos en estado estacionario tras dos horas de estabilización del catalizador ácido, omitiendo esta etapa inicial poco representativa.

Atendiendo a los resultados mostrados en la Figura 4.11 se puede decir que la leve desactivación inicial observada es más acusada al incrementar la acidez del catalizador, al aumentar la temperatura y al disminuir la presión parcial de hidrógeno. Transcurrido el pequeño descenso inicial de actividad, la elevada presión parcial de hidrógeno en el medio evita la evolución de los potenciales precursores de coque (Guisnet y Magnoux, 2001).

Hay que señalar que el metilciclohexano es, en comparación con otras moléculas orgánicas como el metilnaftaleno o incluso el n-heptano, un compuesto que produce coque en bajas cantidades y de naturaleza considerablemente más ligera (Cerqueira y cols., 2001a). En cualquier caso, los experimentos de la Figura 4.11 corresponden a las condiciones de formación de coque más favorables, elegidas precisamente para dar pie a la insignificancia de la desactivación en el resto de condiciones de este estudio.

4.4. EFECTO DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR

Los centros ácidos, como principales responsables del craqueo hidrogenolítico, juegan un papel fundamental en la actividad y selectividad de la reacción. A continuación se relacionarán estos dos parámetros con las propiedades ácidas de los catalizadores descritas en el Apartado 4.1. Las condiciones experimentales estudiadas corresponden con las ya descritas al comienzo del Apartado 4.3.

4.4.1. EFECTO EN LA ACTIVIDAD

En principio cabe esperar que, dado que los centros ácidos son los responsables del craqueo hidrogenolítico, al aumentar la acidez (concentración de centros ácidos) aumente la conversión, hecho que se puede contrastar en la Figura 4.12a para 40 bar de presión y para los cuatro catalizadores (orden de acidez: $z15 > z25 > z40 > z140$, Tabla 4.1). Esta gráfica demuestra que el catalizador con mayor concentración de Al en la zeolita es el que mayor conversión proporciona.

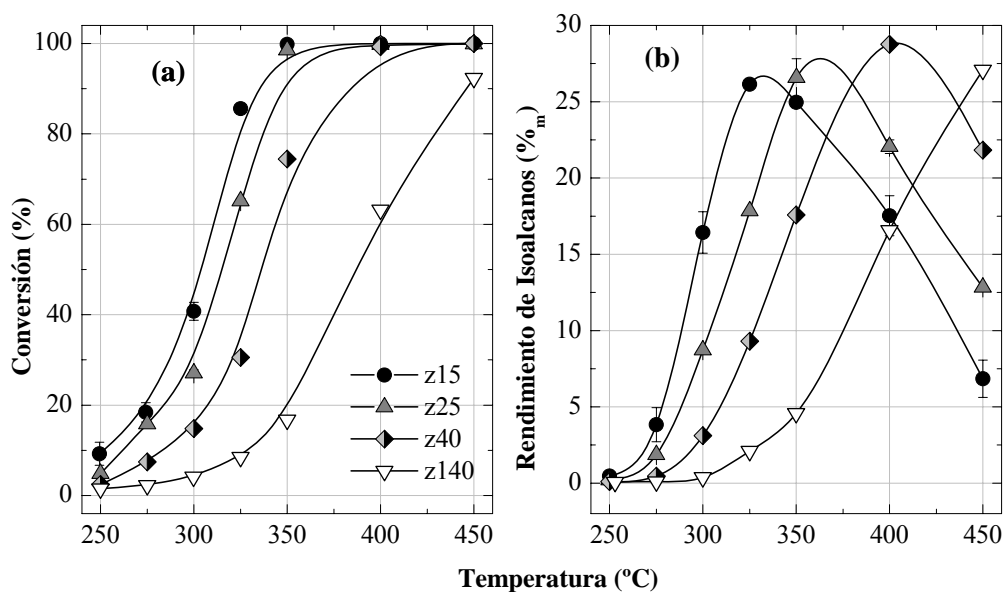


Figura 4.12. Efecto de la temperatura sobre la conversión (a) y el rendimiento de isoalcanos (b), para los cuatro catalizadores estudiados. Condiciones: $WHSV = 0.7 h^{-1}$, $P_{MCH} = 1 bar$, (a) 40 bar, (b) 60 bar.

En la Figura 4.12b se ha representado el efecto de la temperatura y del catalizador en el rendimiento de alcanos ramificados, a 60 bar. Se puede ver como el máximo en el rendimiento de estos compuestos se alcanza a temperaturas inferiores al aumentar la acidez del catalizador. Esto pone también de relieve que estos compuestos son intermedios en la formación de n-alcacos C_{2+} , tal y como se había propuesto en el esquema de la Figura 4.2.

Cuando se representa (Figura 4.13) la velocidad de reacción ($-r_{MCH}$), obtenida en reactor diferencial a 300 °C, frente al contenido de Al de la zeolita, se obtiene una relación lineal. La pendiente de la recta correspondiente a cada presión sigue una relación de segundo orden con la presión, como se muestra en la gráfica pequeña del interior de la Figura 4.13.

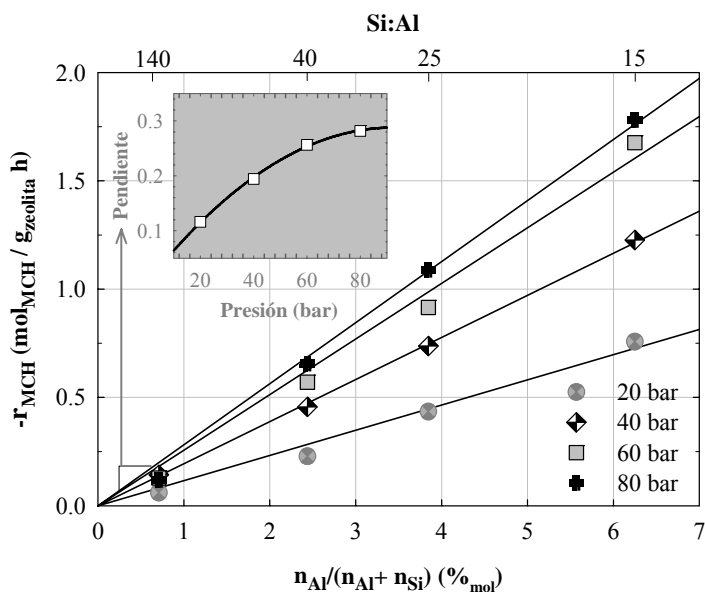


Figura 4.13. Efecto del contenido de Al de la zeolita en la velocidad de reacción, a 300 °C.

La velocidad de reacción de la Figura 4.13 se ha definido como el número de moles de metilciclohexano convertidos por gramo de catalizador y por hora, y se ha calculado con una expresión análoga a la Ec. (3.4), correspondiente a reactor diferencial:

$$-r_{MCH} = \frac{X F_{MCH}}{W_{zeolita}} = \frac{X}{n_{zeolita}} W H S V \quad (4.4)$$

donde X es la conversión (en tanto por uno), F_{MCH} es el flujo molar de metilciclohexano a la entrada, $W_{zeolita}$ es la masa de zeolita, $n_{zeolita}$ es el contenido de zeolita en el catalizador (en tanto por uno, en este caso 0.25) y $WHSV$ es la velocidad espacial en el reactor.

El resultado de una doble regresión de la Figura 4.11 es la siguiente ecuación:

$$\frac{n_{Al}}{n_{Al} + n_{Si}} = \frac{-r_{MCH}}{(0.13 P - 0.014 P^2)} \quad (4.5)$$

donde la presión viene dada en bares y el contenido de Al en tanto por uno.

Con la Ec. (4.5) se puede determinar el contenido de Al de una zeolita HZSM-5 a partir de la medida de la conversión en un experimento en reactor diferencial, es decir la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano puede utilizarse como reacción *test* para esta medida de la composición de un catalizador en base a zeolita HZSM-5.

Representando el índice CMR (Ec. (4.1)) correspondiente a los cuatro catalizadores frente a la temperatura (Figura 4.14, a 80 bar), se pueden observar dos zonas de control de la reacción, que están en analogía con las representadas en la Figura 4.10.

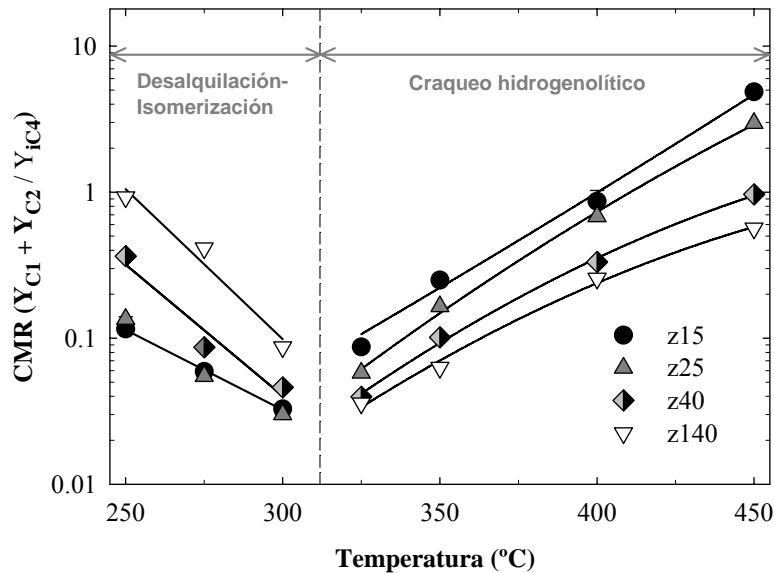


Figura 4.14. Efecto de la temperatura en el CMR y en las reacciones predominantes. 80 bar, $P_{MCH} = 1$ bar, $WHSV = 0.7 h^{-1}$.

A bajas temperaturas (Figura 4.14, $T < 325\text{ }^{\circ}\text{C}$) se favorecen las reacciones de desalquilación e isomerización y en base al mayor CMR del catalizador menos ácido (z140) se concluye que, cuando la zeolita HZSM-5 tiene sus centros ácidos suficientemente distanciados, los carbocationes intermedios de la desalquilación pueden estabilizarse mediante la abstracción de especies de hidrógeno presentes en la superficie de la zeolita. Por otro lado, cuando la concentración de centros ácidos es más elevada (z15 y z25) las cargas de los carbocationes son estabilizadas mediante los propios centros ácidos circundantes, lo que se plasma en una menor capacidad de desalquilación de la zeolita.

Por encima de $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.14) el mecanismo de reacción cambia notablemente, de forma que el craqueo protolítico es cada vez más favorable, no sólo por la mayor temperatura, sino también por la mayor hidrogenación de los iones carbenio. Ambos fenómenos son más favorecidos a mayor concentración de Al (mayor acidez) de la zeolita.

4.4.2. EFECTO EN LA SELECTIVIDAD

En la Tabla 4.5 se relacionan los datos de conversión, selectividad y de los índices de reacción más representativos de los cuatro catalizadores estudiados, lo que permite analizar el efecto de la acidez en estos parámetros.

Conforme aumenta la acidez (Tabla 4.5) aumenta la conversión, como se vio anteriormente, y a la vez crece la selectividad de los n-alcanos C_{2+} (etano y propano). Sin embargo, este aumento trae consigo, a su vez, el incremento de los subproductos indeseados de la reacción, como son el metano, los aromáticos, y si la presión parcial de hidrógeno no fuera suficientemente elevada; el coque (Apartado 4.3.3). Los isoalcanos apenas sufren modificaciones y la presencia de cicloalcanos se ve minimizada en orden al mayor número y mayor fuerza ácida de los centros activos para la ruptura endocíclica.

Así mismo, el incremento de la acidez total del catalizador (Tabla 4.5) trae consigo un aumento del índice CMR y una disminución simultánea del índice R_7 , lo que indica la mayor relevancia del craqueo monomolecular y de la isomerización frente al craqueo bimolecular al aumentar el número de centros ácidos del catalizador.

Tabla 4.5. Efecto de la acidez del catalizador en la conversión, la selectividad y en los índices de reacción más representativos: 40 bar, $WHSV = 0.7 h^{-1}$, 350 °C.

	z15	z25	z40	z140
X (%)	99.81	98.27	74.46	16.71
S_{metano}	0.67	0.45	0.34	0.23
$S_{\text{n-alcanos C2+}}$	65.88	65.10	57.50	36.48
S_{etano}	1.89	1.58	1.25	0.94
S_{propano}	45.54	42.09	31.74	19.97
S_{butano}	16.41	18.23	18.54	11.18
$S_{\text{n-alcanos C5+}}$	2.03	3.20	5.97	4.39
$S_{\text{isoalcanos}}$	21.69	23.48	19.89	19.69
$S_{\text{cicloalcanos}}$	1.22	3.45	14.68	39.53
$S_{\text{aromáticos}}$	10.54	7.49	7.31	2.96
CMR	0.21	0.16	0.14	0.13
R_4	0.58	0.59	0.68	0.71
R_7	0.28	0.30	0.42	0.64

En la Figura 4.15 se muestra el efecto de la conversión sobre la selectividad de los n-alcanos C_{2+} para los cuatro catalizadores. Los resultados ponen de manifiesto que la selectividad aumenta con la conversión sin que sea significativo un efecto adicional de la diferente fuerza ácida de los catalizadores. Simplemente a conversiones intermedias (del 50 %) se aprecia una muy ligera mayor selectividad por parte del catalizador de fuerza ácida más reducida (z140).

Estos hechos pueden explicarse, en parte, atendiendo a la eliminación de los centros más fuertemente ácidos que sufren las zeolitas en las primeras fases de la reacción (Apartado 4.3.3). Gracias a la estabilización de 2 h realizada con anterioridad a los experimentos de la Figura 4.16, y que persigue la obtención de datos en el estado estacionario del catalizador, se explica la desaparición de los centros más fuertes de los catalizadores z15 y z25, los cuales podrían ser potencialmente más activos en la formación de carbocationes, que favorecen el craqueo hidrogenolítico.

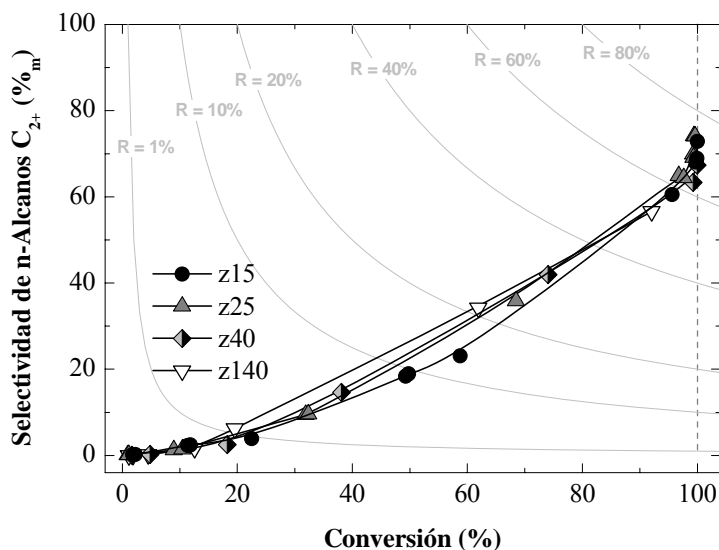


Figura 4.15. Evolución de la selectividad de n-alcanos C_{2+} con la conversión, para los cuatro catalizadores ácidos estudiados.

En base a estos resultados se puede decir que la selectividad de la reacción, y concretamente la de n-alcanos C_{2+} , no depende de las propiedades ácidas del catalizador en el intervalo estudiado, sino de la estructura porosa (la selectividad de forma característica del catalizador) y de las condiciones de proceso utilizadas. Dado que en el presente estudio sólo se ha trabajado con la zeolita HZSM-5, la selectividad de los productos de reacción es sólo función de la conversión obtenida, como se demuestra en la Figura 4.16, donde se representan datos de selectividad de cada uno de los grupos de productos para todos los catalizadores y bajo todas las condiciones experimentales del estudio.

La selectividad de los dos subproductos indeseados de la reacción (metano y aromáticos) aumenta mucho con la conversión cuando ésta es elevada, mientras que la selectividad de n-alcanos C_{2+} presenta una respuesta más lineal a la conversión. Por tanto, en base a estos resultados conviene trabajar a conversiones de aprox. 90 %, para obtener una selectividad de parafinas superior al 60 %_m manteniendo un rendimiento de compuestos indeseados menor al 5 %_m.

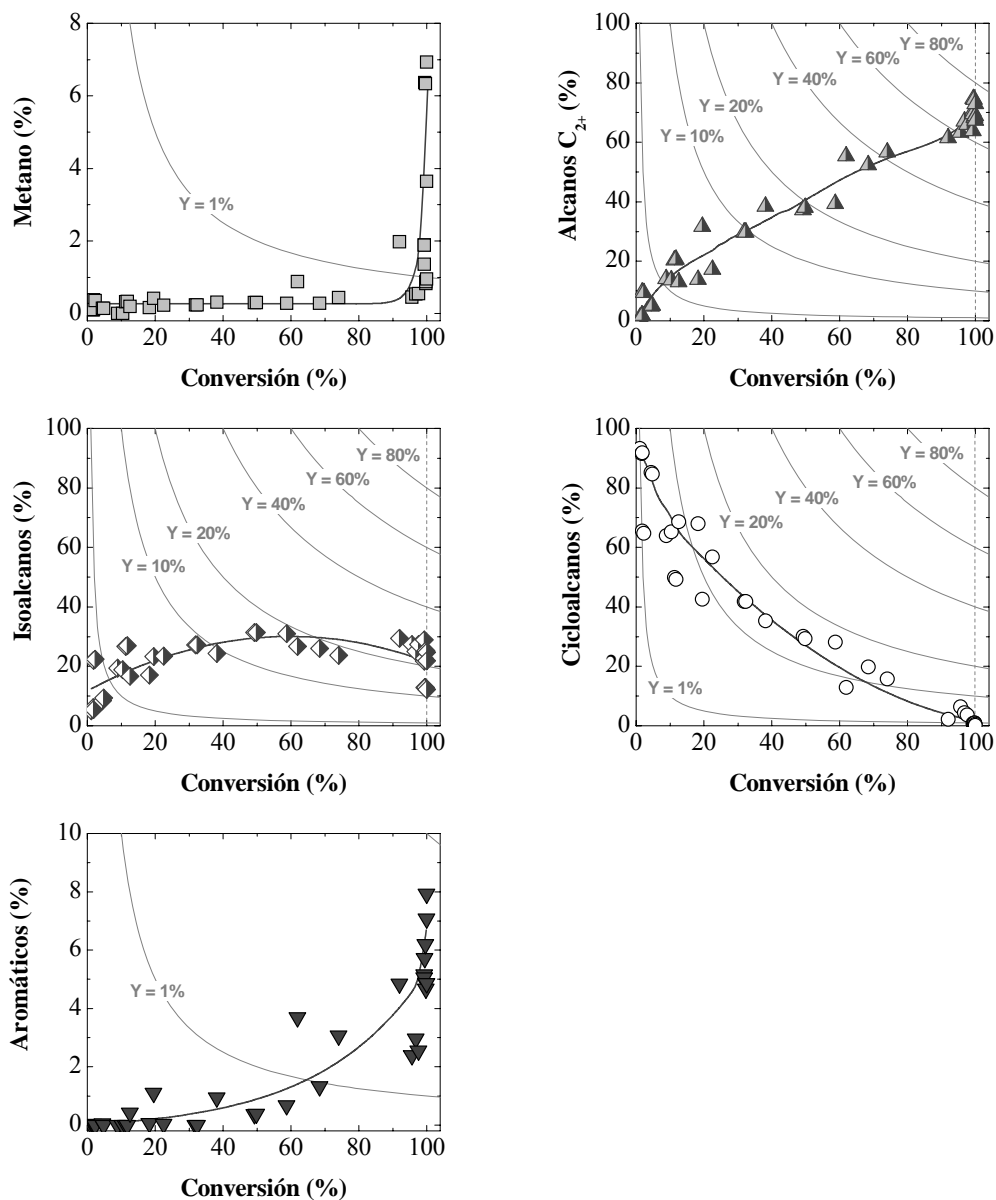


Figura 4.16. Selectividad de los seis grupos de productos principales para los cuatro catalizadores ácidos (z15-z140), en las siguientes condiciones: $WHSV = 0.7 \text{ h}^{-1}$, 2-80 bar, 250-450 °C. Líneas grises = Rendimiento (Y).

4.5. MODELADO CINÉTICO

El modelado cinético de los procesos catalíticos de la industria petroquímica se enfrenta al requerimiento de la cuantificación de un elevado número de reacciones individuales, cuya evolución, dependiente de la temperatura, concentración del medio de reacción y en muchas ocasiones del tiempo (por la desactivación del catalizador) puede realizarse desde bases empíricas para representar las funciones dependientes de las variables de forma separable, o bien las etapas de reacción son afectadas por etapas de adsorción de los reactantes y productos y requieren de expresiones mecanísticas como las analizadas en el Apartado anterior para representar la hidrogenación del tolueno. Generalmente la complejidad del esquema cinético limita el esfuerzo de discriminación en las expresiones matemáticas del modelo cinético y en general, un modelado riguroso exige de una completa y amplia experimentación.

En el craqueo del metilciclohexano, junto con las observaciones fruto de los Apartados anteriores, que ya ponen de manifiesto un esquema cinético complejo, las aproximadamente 40 moléculas orgánicas que se obtienen a partir de la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano indican la dificultad del modelado cinético de esta etapa del proceso.

La consideración cuantitativa de forma rigurosa de todas las transformaciones que tienen lugar en este tipo de reacciones complejas es sumamente laboriosa, por lo que se realizan diversas aproximaciones que persiguen disminuir el número de reacciones individuales y por tanto de constantes cinéticas a calcular. De esta forma se realiza el cálculo cinético con programas que tienen un coste computacional asumible. Entre las estrategias para el modelado cinético de reacciones complejas, se puede distinguir:

- Agrupación de grupos de moléculas o *lumps* con reactividad similar. Esta agrupación se puede aplicar a la corriente de salida y/o a la de entrada.
- Modelos de eventos-únicos (o *single-events*), considerando las reacciones elementales posibles de moléculas e iones en el medio de reacción.

La división en *lumps*, que son tratados como pseudocomponentes, es la técnica más estudiada y más aplicada para alimentaciones complejas con objetivos de utilizar el modelado cinético en el diseño del reactor industrial (Sanchez y cols., 2005), debido a su equilibrio rigor-sencillez y a que es capaz de predecir la mayor parte de los efectos de las variables de operación sobre los compuestos de interés industrial que cuantifican la calidad y propiedades de los productos (Ancheyta y cols., 2005). Todo ello con un número de constantes cinéticas que en principio es limitado y que se puede ampliar para

incluir otros aspectos básicos que deban considerarse a partir de la información procedente de la experimentación.

La agrupación en *lumps* puede llevarse a cabo de forma "discreta" o "continua". Esta última se basa en las modificaciones que sufre la curva de destilación de la mezcla alimentada y tiene solamente sentido para mezclas de gran complejidad (Laxminarasimhan y cols., 1996). La agrupación discreta, basada en un esquema de reacción, es más sencilla y tiene mayor valor mecanístico y sentido físico, que en nuestro caso se basa en los hechos fenomenológicos de relación entre la presencia de componentes descritos en Apartados anteriores.

Los modelos cinéticos basados en *single-events*, de sólido fundamento teórico, han sido ya aplicados al proceso de ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano (Martens y cols., 2001). Ahora bien, por un lado presentan el inconveniente de tener que considerar un gran número de reacciones posibles (aproximadamente 2000 en este proceso) en el esquema cinético, a partir del cual se van haciendo simplificaciones que no siempre son sencillas. Las moléculas e iones son caracterizados como vectores y las reacciones elementales en las que intervienen son consideradas mediante matrices. Por otro lado, ese modelo se ha aplicado en diferentes condiciones y objetivos que los de este trabajo, por lo que una de estas simplificaciones ha consistido en despreciar el tan importante craqueo protolítico (a partir del cual se forma el metano y el etano). La consideración de este craqueo, necesaria en las condiciones de este trabajo, incrementaría al doble el ya elevado número de constantes cinéticas a calcular. No sólo hay que considerar en las llamadas *matrices de relación Booleana* la reactividad de los iones carbenio, sino también la de los iones carbonio. Se pueden encontrar detalladas revisiones de este tipo de modelado cinético en trabajos de Froment y cols. (Froment, 1999; Dewachtere y cols., 1999; Alwahabi y Froment, 2004).

A pesar de que en Apartados anteriores las reacciones fundamentales que tienen especial incidencia en los resultados se han sintetizado y clasificado en: Escisión hidrogenolítica, isomerización y deshidrogenación, existen un buen número de subreacciones que también pueden estar presentes: Craqueo protolítico, escisión- β , transferencia de hidrógeno, desproporción o desalquilación, entre otras (Corma y Orchilles, 2000)

4.5.1. DATOS CINÉTICOS

El estudio cinético se llevó a cabo sobre el catalizador z15, ya que éste mantiene una buena relación entre actividad y selectividad en la formación de los n-alcanos C_{2+} . El resto de condiciones experimentales han sido:

- Temperatura = 250-450 °C
- WHSV = 0.5-10.5 h⁻¹ ($\tau = 0.095-2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{MCH}}^{-1}$)
- Presión = 5-80 bar
- $N_{\text{H}_2} = 4-79 \text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{MCH}}$
- Conversión = 0-100 % (Reactor integral)

El número total de experimentos fue de 356 en 178 condiciones. Todos los experimentos fueron repetidos por motivos estadísticos. Es necesario incidir en el gran número de datos experimentales que soportan el modelado cinético de este Apartado en comparación con otros trabajos de la bibliografía sobre este proceso.

Numerosos modelos cinéticos propuestos, sobre todo los que tratan del craqueo de alimentaciones pesadas, no consideran la concentración de hidrógeno en las ecuaciones cinéticas, generalmente porque el proceso se realiza con una concentración de hidrógeno constante (Ancheyta y cols., 2005). En la Figura 4.17 se muestra el efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la conversión de metilciclohexano a 350 °C, para diferentes valores del tiempo espacial. Resulta evidente que el hidrógeno tiene un papel determinante para acelerar el craqueo hidrogenolítico, como cabía esperar, ya que como se ha demostrado previamente, al aumentar la proporción de este reactivo se favorece el craqueo protolítico así como la hidrogenación de los alquenos generados por escisión- β .

A su vez, se puede observar en la Figura 4.17 como a presiones parciales de hidrógeno superiores a 39 bar se alcanza el 100 % de conversión a tiempos espaciales de 1 h (WHSV = 1 h⁻¹), lo que equivaldría a un tiempo espacial referido a la zeolita pura de 0.24 h (WHSV = 4 h⁻¹). Este resultado pone de manifiesto la elevada actividad del catalizador en las condiciones estudiadas.

Al aumentar la presión parcial de hidrógeno no sólo aumenta la velocidad de ruptura endocíclica sino también la ruptura exocíclica y la isomerización, lo que se plasma en un mayor rendimiento y selectividad de metano, n-alcanos C_{2+} y sobre todo de isoalcanos. Por otro lado, el aumento de la presión parcial de hidrógeno supone la reducción de las etapas de deshidrogenación a partir de las cuales se forman los aromáticos. Todos estos resultados están en consonancia con los descritos en el Apartado 4.3.2.1 y obligan a

considerar la concentración de hidrógeno en las ecuaciones cinéticas de todas las reacciones implicadas en la ruptura hidrogenolítica.

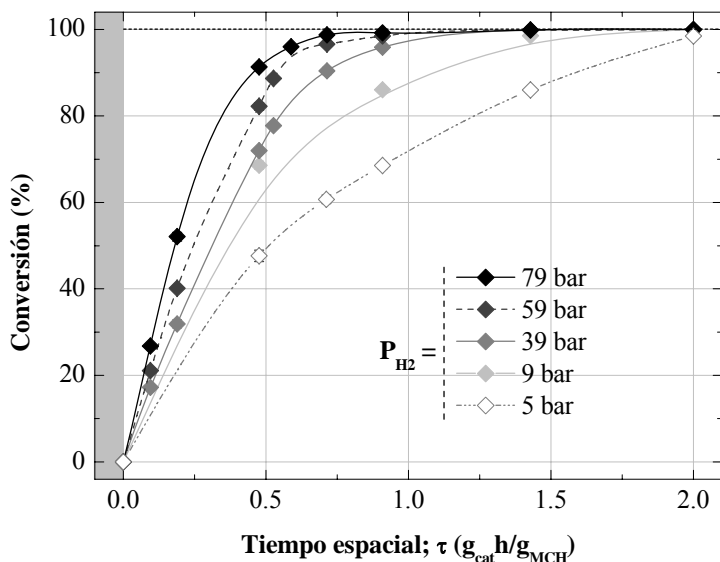


Figura 4.17. Efecto de la presión parcial de hidrógeno en la evolución de la conversión con el tiempo espacial. z_{15} , $P_{\text{MCH}} = 1 \text{ bar}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 4.18 se muestran los resultados de la evolución con el tiempo espacial de la conversión y la selectividad a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y 40 bar de presión en un reactor claramente integral. A la entrada del reactor ($\tau < 0.2 \text{ h}$) se combinan dos reacciones de transformación del metilciclohexano: La isomerización y la ruptura endocíclica. Fruto de ello aumenta rápidamente la selectividad de cicloalcanos (MCP, EtCP, etc.) y de alcanos. Cuando la temperatura es suficientemente elevada (como en el caso de la Figura 4.18) la formación de n-alcenos es muy rápida y, al margen del MCH no reaccionado, son los productos mayoritarios en la corriente. Los cicloalcanos provenientes de la isomerización sufren, a su vez, escisión endocíclica y la formación de aromáticos llega a un máximo ($\tau = 0.5 \text{ h}$). Esta última reacción de deshidrogenación es, en base a los resultados de la Figura 4.18, más lenta que el craqueo hidrogenolítico y no es reversible a pesar del amplio exceso de hidrógeno utilizado. En otros términos, la velocidad de formación de aromáticos se minimiza cuando la concentración de cicloalcanos se hace nula ($\tau > 1.0 \text{ h}$).

Los alcanos se forman a tiempos espaciales pequeños y a partir de $\tau = 0.5$ h (Figura 4.18) comienzan a sufrir craqueos secundarios y terciarios para dar productos de menor peso molecular, si bien el rendimiento global de cada *lump* no se ve influenciado a tiempos espaciales superiores a 1 h (en las condiciones de la Figura 4.18). El metano por su parte sí continúa aumentando a altos tiempos espaciales (aunque más a temperaturas más altas) como fruto, no sólo de la desalquilación, sino también del craqueo Haag-Dessau.

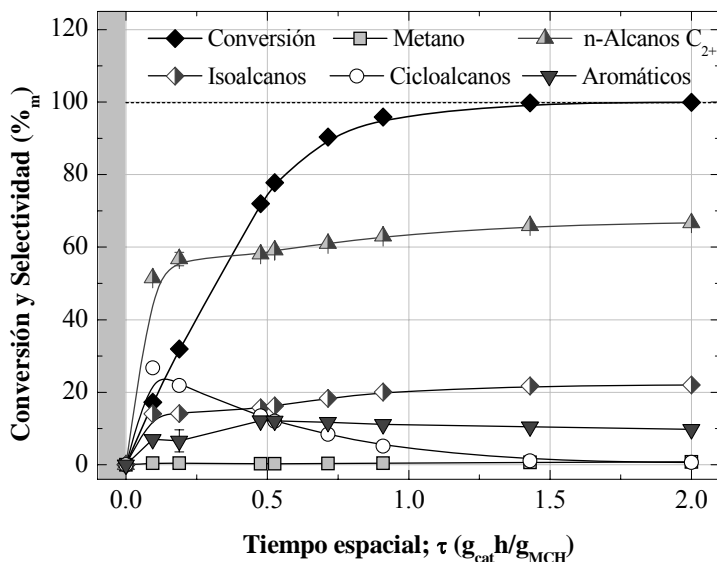


Figura 4.18. Evolución de la conversión y de la selectividad de la reacción a lo largo del lecho (tiempo espacial). z_{15} , $P_{MCH} = 1$ bar, $P_{H_2} = 39$ bar, 350 °C.

Atendiendo a la evolución del metano en particular, se ha representado en la Figura 4.19 la evolución del índice CMR (Ec. (4.1)) correspondiente a 350 °C y diferentes presiones parciales de hidrógeno. Se puede observar un mayor valor de este índice a tiempos espaciales bajos, lo cual es más notable al disminuir la presión parcial de hidrógeno. Este resultado se debe a que a la entrada del reactor son predominantes las reacciones de desalquilación del metil y etilcicloalcanos para dar metano, etano y cicloalcanos no sustituidos.

En base a los resultados de la Figura 4.19 se puede decir que al reducir la presión parcial de hidrógeno se favorece la desalquilación, tal y como sucedía al disminuir la temperatura y el número de centros ácidos (Figura 4.14). A su vez, a tiempos espaciales

superiores a 0.6 h, donde la desalquilación es menor en base a la menor presencia de cicloalcanos, se empieza a favorecer el craqueo protolítico. Siendo este efecto más acusado a mayores concentraciones de hidrógeno gracias a la saturación del ión carbenio.

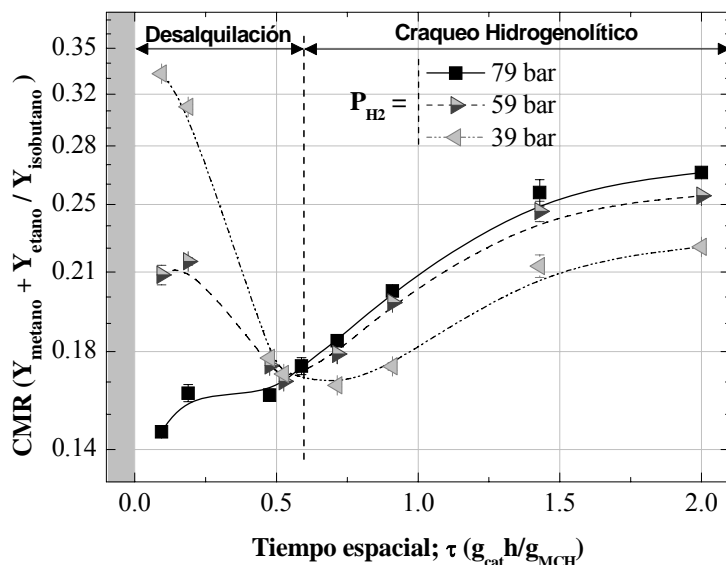


Figura 4.19. Efecto de la presión parcial de hidrógeno en la evolución del índice CMR (Ec. (4.1)). *z15*, $P_{MCH} = 1 \text{ bar}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.2. MODELO CINETICO PROPUESTO Y METODOLOGIA DE AJUSTE

En base a todos los resultados del Apartado 4.5.1 y aportando el conocimiento adquirido en el estudio de las variables de proceso (Apartado 4.3) se ha propuesto el esquema cinético de la Figura 4.20. Este esquema engloba todas las reacciones vistas con anterioridad, sin pormenorizar en el tipo de escisión que sufren las moléculas orgánicas. Está basado en otro previamente propuesto por Cerqueira y cols. (1998) y recientemente verificado por Caeiro y cols. (2006), que se ha expuesto en el Apartado 1.3.2.2 (Figura 1.17). Los modelos cinéticos determinados por este grupo de investigación no son aplicables a la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano porque no corresponden a la alimentación de hidrógeno, sin embargo el esquema cinético general

propuesto para el craqueo sí es aplicable a la reacción que se está estudiando en este trabajo.

En la Figura 4.20 se han representado los productos indeseados en negro y las parafinas lineales en gris. Al aumentar la temperatura la reacción se desplaza a la derecha. Al incrementar la presión parcial de hidrógeno la reacción se desplaza hacia la derecha y hacia arriba, efecto opuesto al que se obtiene al aumentar la presión parcial de metilciclohexano. Por último, al aumentar el tiempo espacial, la reacción se desplaza hacia la derecha.

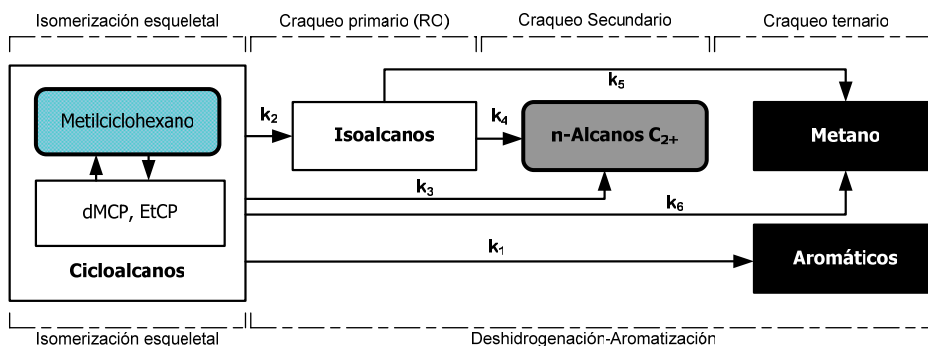


Figura 4.20. Esquema cinético propuesto para la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano sobre zeolita HZSM-5.

En el esquema cinético se han eliminado tres reacciones en base al análisis de los datos cinéticos (la Figura 4.18 es representativa de los resultados): (a) La hidrogenación de aromáticos, (b) el craqueo hidrogenolítico de n-alcanos para dar metano y (c) la desalquilación de aromáticos (el rendimiento de tolueno o xilenos no disminuía a lo largo del tiempo espacial). La cuantificación de la isomerización no se ha considerado relevante, pues no interviene ni modifica ninguna de las etapas de formación de n-alcanos. Por otro lado, se puede considerar que la reactividad de craqueo de todos los cicloalcanos es muy similar (Van Landeghem y cols., 1996; Martens y cols., 2001; Raichle y cols., 2002).

En el modelado cinético se ha tomado la fracción másica total de cada *lump* (x_i) como variable de ajuste. Esta concentración se refiere a la corriente de salida total incluido el hidrógeno. Las ecuaciones diferenciales que cuantifican la velocidad de variación de masa de los diferentes lumps del esquema de la Figura 4.20 son:

$$\frac{dx_C}{d\tau} = -k_1x_C - k_2x_Cx_{H_2}^\alpha - k_3x_Cx_{H_2}^\alpha - k_6x_Cx_{H_2}^\alpha \quad (4.6)$$

$$\frac{dx_I}{d\tau} = k_2x_Cx_{H_2}^\alpha - k_4x_Ix_{H_2}^\alpha - k_5x_Ix_{H_2}^\alpha \quad (4.7)$$

$$\frac{dx_P}{d\tau} = k_3x_Cx_{H_2}^\alpha + k_4x_Ix_{H_2}^\alpha \quad (4.8)$$

$$\frac{dx_M}{d\tau} = k_5x_Ix_{H_2}^\alpha + k_6x_Cx_{H_2}^\alpha \quad (4.9)$$

$$\frac{dx_A}{d\tau} = k_1x_C \quad (4.10)$$

donde los subíndices corresponden a: *C*, cicloalcanos; *I*, isoalcanos; *P*, parafinas o n-alcanos C_{2+} ; *M*, metano; *A*, aromáticos y H_2 , hidrógeno.

En las velocidades de craqueo hidrogenolítico se ha considerado la concentración de hidrógeno elevada a un orden de reacción (α) para así cuantificar el efecto acelerador del craqueo de este reactivo (Figura 4.17). El valor de dicho orden fue primeramente calculado mediante regresión (parámetro ajustable del modelo) y resultó ser de 2.

Para cerrar el balance de materia se ha tenido en cuenta que el caudal másico de hidrocarburos a la salida (Q_{Hy}^S) es superior al de entrada (Q_{Hy}^0) por la incorporación de H_2 a la corriente. Para ello se ha utilizado el valor experimental del parámetro η :

$$\eta = \frac{Q_{Hy}^S}{Q_{Hy}^0} \quad (4.11)$$

Los valores de las constantes cinéticas a una temperatura de referencia, de las energías de activación y del orden de reacción α se han calculado a partir del ajuste de los datos experimentales de concentración, x_i , a los valores de estas concentraciones obtenidos por integración numérica de las Ecs. (4.6)-(4.10). La resolución se llevó a cabo mediante la minimización de la función de suma de errores al cuadrado (SSE) siguiendo el algoritmo descrito en el Apéndice A.

4.5.3. PARAMETROS CINETICOS

En primer lugar se comprobó la veracidad de las aproximaciones realizadas durante el planteamiento del esquema cinético (no considerando la hidrogenación-desalquilación de aromáticos y el craqueo de parafinas). En base a la significación de sus respectivos parámetros cinético se ratificó la despreciable importancia de estas tres reacciones en las condiciones del estudio.

En la Figura 4.21 se muestran los resultados del ajuste (diagramas de partición) del modelo propuesto (Figura 4.20) para cada *lump*. El ajuste es bueno y pone de manifiesto que el modelo cinético es capaz de predecir fielmente la distribución de productos en todo el amplio intervalo experimental estudiado.

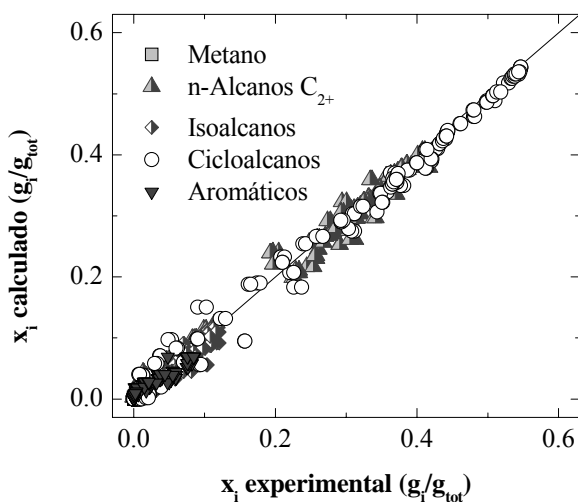


Figura 4.21. Diagrama de partición del modelo cinético propuesto para la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano.

Cabe señalar que dada la diferente composición media de cada *lump*, se consideró la posibilidad de mejorar el ajuste por la incorporación de un vector de pesos (w_j , *lump* j):

$$w_j = \frac{\left(\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} Q_{\text{Hy}}^S X_{ji} \right)^{-1}}{\sum_{k=1}^{N_{\text{exp}}} \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} Q_{\text{Hy}}^S X_{ki} \right)^{-1}} \quad (4.12)$$

Se pudo comprobar que el ajuste proporcionado por el modelo con el vector de pesos de cada *lump* (w_j) no era satisfactorio desde el punto de vista de la predicción del rendimiento de n-alcenos, lo que es debido a que en el ajuste de los parámetros cinéticos se da mayor peso a compuestos minoritarios. En consecuencia se ha desechado esta pretendida mejora.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores calculados de los parámetros cinéticos (constante para 390 °C, factor preexponencial y energía de activación) de las etapas de reacción de esquema cinético. La suma de errores al cuadrado de la regresión resultó ser de 0.188, mientras que la varianza es de $1.49 \cdot 10^{-4}$. Cabe señalar que el orden respecto al hidrógeno resultó ser de 2, como ya se anunció.

Tabla 4.6. Parámetros cinéticos de la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano ($\alpha = 2$).

Cte.	Reacción	$k_i^{390^\circ\text{C}}$	k_i^0	Unid. (k)	Ea (kJ/mol)
k_1	Deshidrogenación	0.83 ± 0.03	$(1.94 \pm 0.06) 10^{11}$	$\frac{g_{\text{Hy}}^S}{g_{\text{cat}} h}$	144 ± 3
k_2	Craqueo hidrog. (Primario, RO)	8.9 ± 0.2	$(2.99 \pm 0.07) 10^{10}$	$\frac{(g_{\text{Hy}}^S)^3}{g_{\text{H}_2}^2 g_{\text{cat}} h}$	121 ± 1
k_3	Craqueo hidrog. (Primario, RO)	25.3 ± 0.4	$(5.00 \pm 0.08) 10^{11}$	$\frac{(g_{\text{Hy}}^S)^3}{g_{\text{H}_2}^2 g_{\text{cat}} h}$	130 ± 1
k_4	Craqueo hidrog. (Secundario)	0.38 ± 0.07	$(1.32 \pm 0.26) 10^8$	$\frac{(g_{\text{Hy}}^S)^3}{g_{\text{H}_2}^2 g_{\text{cat}} h}$	106 ± 4
k_5	Craqueo hidrog. (Secundario)	0.07 ± 0.01	$(2.55 \pm 0.23) 10^{13}$	$\frac{(g_{\text{Hy}}^S)^3}{g_{\text{H}_2}^2 g_{\text{cat}} h}$	185 ± 6
k_6	Desalquilación	0.24 ± 0.07	$(5.80 \pm 0.45) 10^{16}$	$\frac{(g_{\text{Hy}}^S)^3}{g_{\text{H}_2}^2 g_{\text{cat}} h}$	220 ± 9

4.5.4. SIMULACION

El modelo propuesto en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano ha sido utilizado en la simulación del reactor, lo que permite en primer lugar comparar los datos experimentales con los resultados predichos por el modelo, y en segundo lugar predecir el comportamiento en otras condiciones diferentes a las aquí estudiadas. El desarrollo de esta simulación realizada en *Matlab R14* puede encontrarse en el Apéndice A.

En la Figura 4.22 se comparan los resultados de composición en la corriente hidrocarbonada (excluyendo hidrógeno) calculados con el modelo cinético (líneas) y utilizando los parámetros calculados frente a los datos experimentales (puntos), en un intervalo de tiempos espaciales de 0-2 h, 400 °C y $P_{H_2} = 59$ bar. Estos resultados pueden servir de ejemplo de la bondad del ajuste en todo el intervalo estudiado de condiciones experimentales. Se comprueba que el efecto de las variables de operación así como la distribución final de productos se encuentra fielmente descrito por el modelo.

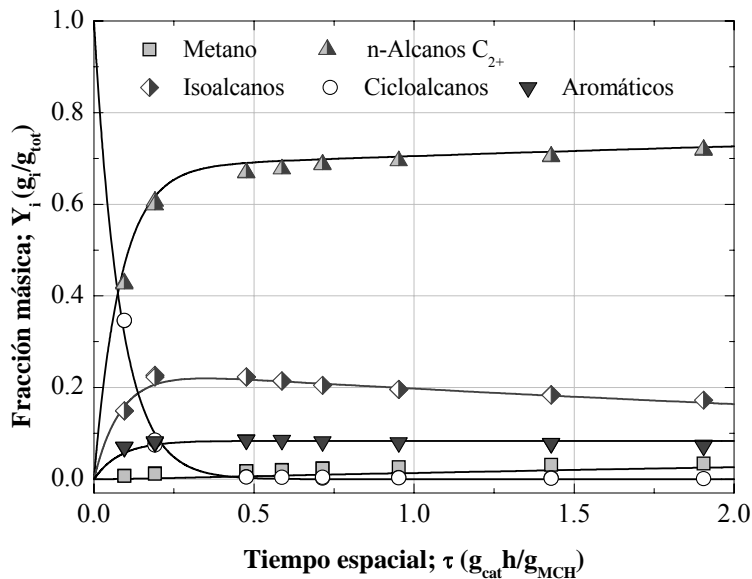


Figura 4.22. Comparación de los datos de composición (fracción másica en la corriente de hidrocarburos Y , excluyendo hidrógeno) dados por el modelo (líneas) respecto a los datos experimentales (puntos). z_{15} . 400 °C, $P_{MCH} = 1$ bar y $P_{H_2} = 59$ bar

Mediante simulación se han trazado mapas de composición de los diferentes lumps en función de las condiciones de operación. Como ejemplo la Figura 4.23 correspondiente a un mapa de temperatura-tiempo espacial para unas concentraciones determinadas de reactantes. Estos resultados permiten la optimización de las variables de proceso en aras de maximizar la producción de n-alcenos C_{2+} , minimizando la selectividad de los indeseados metano y aromáticos, todo ello con el objetivo de producir una corriente sintética óptima de alimentación a la unidad de craqueo con vapor.

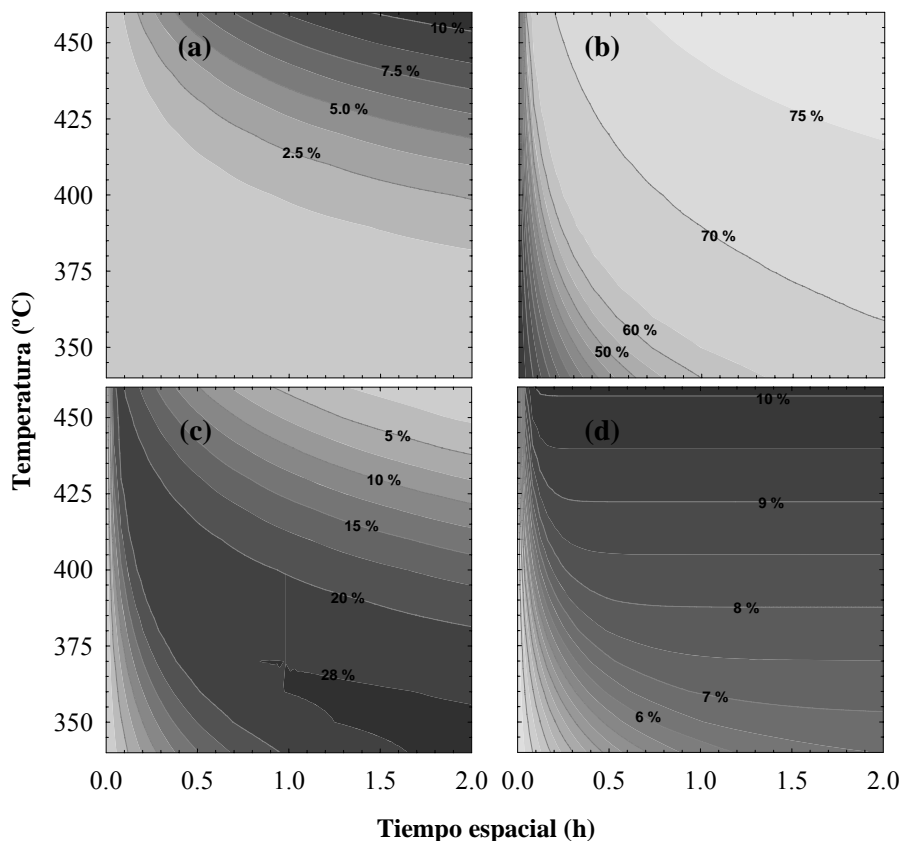


Figura 4.23. Efecto de la temperatura y el tiempo espacial en el reactor sobre la composición (porcentaje másico en la corriente hidrocarbonada; %_m) de diferentes lumps: Gráfica **a**, metano. Gráfica **b**, n-alcenos C_{2+} . Gráfica **c**, isoalcenos. Gráfica **d**, aromáticos. Las zonas más claras corresponden a las concentraciones óptimas de cada lump. $P_{MCH} = 1$ bar y $P_{H_2} = 59$ bar.

Se observa en la Figura 4.23 que dicho óptimo corresponde a una temperatura superior a 420 °C y tiempo espacial superior a 1 h (zona más clara de la Figura 4.23b).

La simulación es capaz de predecir fielmente los efectos fundamentales de las variables de proceso, como:

- (i) El metano sólo está presente a elevados tiempos de reacción y elevadas temperaturas (Figura 4.23a).
- (ii) Los n-alcanos se forman rápidamente sobre todo a temperaturas superiores a 350 °C (Figura 4.23b), a partir de donde el rendimiento no presenta incrementos significativos.
- (iii) El rendimiento de isoalcanos alcanza un máximo en su evolución respecto al tiempo espacial y a la temperatura (Figura 4.23c).
- (iv) Existe una rápida e irreversible formación de aromáticos (Figura 4.23d). A temperaturas superiores a 400 °C y a partir de tiempos espaciales de 0.4 h la concentración de aromáticos es estacionaria a lo largo del reactor.

Capítulo V

Hidrocraqueo de Tolueno



El que quiere interesar a los demás tiene que provocarlos.

Salvador Dalí

5. HIDROCRQUEO DE TOLUENO

En la tercera Fase de esta Tesis se ha estudiado el proceso simultáneo de hidrogenación más ruptura del anillo de tolueno, etapas estudiadas separadamente en las Fases 1 (Apartado 3) y 2 (Apartado 4).

El proceso en una sola etapa de hidrocrqueo de aromáticos ligeros para la obtención de una corriente de alimentación sintética de la unidad de craqueo con vapor, necesita de un catalizador bifuncional (Weitkamp y cols., 2000b; Raichle y cols., 2001a), el cual debe poseer una función hidrogenante-metálica y otra función craqueante-ácida (Raichle y cols., 2002). En base a los resultados de las Fases 1 y 2 se han adoptado como constituyentes básicos de las funciones metálica y ácida, respectivamente, el Pt soportado y la zeolita HZSM-5. La razón de elegir el Pt es su nula selectividad de subproductos (Figura 3.8) y su alta actividad de hidrogenación (Tabla 3.3), lo que permite utilizar muy poca cantidad de este metal en el catalizador y dejar un número de centros ácidos del soporte ácido libres para la etapa de craqueo. La zeolita HZSM-5, como se ha comprobado, tiene unas propiedades ácidas y una estructura porosa idóneas para intensificar la producción de los n-alcános C_{2+} .

Los resultados del hidrocrqueo de tolueno de este Apartado pueden ser comparados, a su vez, con aquellos obtenidos sobre catalizadores industriales de hidrot ratamiento, cuya actividad de hidrocrqueo es apreciable, tal como se ha comprobado en el Apartado 3.4 al estudiar su capacidad de hidrogenación. Ahora bien, la selectividad de n-alcános C_{2+} de estos catalizadores es sumamente baja.

Los catalizadores bifuncionales de Pt/HZSM-5 que se han estudiado en el hidrocrqueo han sido preparados con dos técnicas (Apartado 2.2.3): (i) Por mezcla física de catalizadores monofuncionales (Pt/ γ - Al_2O_3 y zeolita HZSM-5 aglomerada); y (ii) por incorporación química del Pt sobre la zeolita HZSM-5. Los primeros se denominarán "híbridos" mientras que los segundos simplemente "bifuncionales".

En base a los resultados de las etapas individuales de reacción es destacable que la velocidad de hidrogenación del tolueno sobre el Pt es notablemente mayor que la velocidad de ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano sobre la zeolita HZSM-5. En consecuencia, la etapa limitante del proceso es la escisión hidrogenolítica de los enlaces C-C del metilciclohexano, lo que aconseja que las condiciones de operación se asemejen a las ya estudiadas en la Fase 2 (Apartado 4).

Los catalizadores estudiados han sido caracterizados por diversas técnicas: Análisis químico (Apartado 2.3.9), Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (Apartado 2.3.1), CO e

H₂ (Apartado 2.3.2), TG-DSC de amoníaco (Apartado 2.3.4), XPS (Apartado 2.3.10), TPD de amoníaco (Apartado 2.3.5), FTIR en *pellets* de KBr, FTIR con piridina (Apartado 2.3.8) y la cristalinidad de los soportes se verificó mediante XRD (Apartado 2.3.7).

El comportamiento cinético de los catalizadores se ha estudiado siguiendo el procedimiento experimental descrito en el Apartado 2.4.2.

Los objetivos que se plantean en este Apartado son los siguientes:

- Analizar el efecto de las variables de operación sobre rendimientos y selectividad de n-alcanos C₂₊ y relacionar los resultados con los de las Fases anteriores. De esta manera, proponer la estrategia de operación que optimice el rendimiento de estas parafinas: En una etapa de reacción (hidrocraqueo), o en dos (hidrogenación y posterior craqueo).
- Analizar la sinergia producida por la interacción del metal y del soporte ácido en el hidrocraqueo. Esta ha sido la razón de estudiar catalizadores híbridos y bifuncionales (soportados).
- Estudiar la incidencia en el hidrocraqueo de efectos estructurales del catalizador, como la acidez de la zeolita HZSM-5 modificada en base a la relación Si:Al y a tratamientos como la desaluminización por *steaming*.
- Relacionar los mecanismos de ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano con los de hidrocraqueo de tolueno. En base al esquema cinético del proceso en una etapa, proponer un modelo cinético para el proceso de hidrocraqueo, coherente con los progresos obtenidos en los Apartados anteriores en el modelado cinético de las dos etapas individuales.

5.1. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

En la Tabla 5.1 se detallan las principales propiedades de cuatro catalizadores bifuncionales (Pt/Z15, Pt/Z19 y Pt/Z95) utilizados. Los resultados de la caracterización del catalizador metálico (0.5Pt/Ac) y de los ácidos (z15-z140) utilizados en la preparación de los catalizadores híbridos se han mostrado en las Tablas 3.1 y 4.1.

Tabla 5.1. Propiedades de catalizadores bifuncionales y del catalizador ácido z25s.

<i>Catalizador</i>	z25s	Pt/Z15	Pt/Z19	Pt/Z95	Ap.
% _m Pt (nominal)	-	0.5	0.5	0.5	
% _m Pt	-	0.38 ± 0.06	0.52 ± 0.00	0.33 ± 0.02	
Sg. BET (m ² g _{cat} ⁻¹)	182	311	337	445	2.3.1
V _{P/Po=0.2} ^{Ads} (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	51	88	96	128	
V _{P/Po=0.5} ^{Ads} (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	64	96	104	154	
V _{P/Po=0.5} ^{Des} (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	74	97	110	170	
Vol. poros (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	0.28	0.24	0.24	0.28	
Vol. μporo (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	0.03	0.11	0.11	0.10	
Diam. poro medio (nm)	10.3	3.1	2.9	2.5	
Dispersión (%)	-	23	19	14	2.3.2
A. Metálica (m ² / g _{met})	-	57	48	35	
A. Metálica (m ² / g _{cat})	-	0.22	0.24	0.12	
d _p ^M (nm)	-	4.89	5.81	7.91	
B:L ^{1453cm⁻¹} (150 °C)	1.62	3.02	3.64	0.92	2.3.7
B:L ^{1453cm⁻¹} (250 °C)	-	2.53	3.09	0.51	
B:L ^{1448cm⁻¹} (150 °C)	-	0.78	0.87	0.18	
B:L ^{1448cm⁻¹} (250 °C)	-	0.44	0.58	0.15	
Acidez _{tot} (μmol _{NH3} g _{cat} ⁻¹)	24	641	585	66	2.3.4
F. ácida _{media} (J/mmol _{NH3})	103	147	165	132	
Distribución Fuerza Acida: (μmol _{NH3} g _{cat} ⁻¹)					
Débil (150-280 °C)	20	221	97	16	2.3.5
(%)	85	52	26	25	
Media (280-420 °C)	3	165	186	44	
(%)	14	39	50	67	
Fuerte (420-550 °C)	0	40	89	6	
(%)	1	9	24	9	

Hay que resaltar que los catalizadores Pt/Z19 y Pt/Z95 se han calcinado a 450 °C, condición que maximiza la fuerza ácida de los centros de la zeolita HZSM-5 y la concentración de centros Brønsted (Woolery y cols., 1997). Los resultados de estos catalizadores cubren el objetivo de analizar estas propiedades de la zeolita HZSM-5, aunque la temperatura de calcinación utilizada en general en esta Tesis (550 °C) para el resto de catalizadores cubre el objetivo aplicado de permitir la reproducibilidad de los resultados tras utilizar los catalizadores ininterrumpidamente en ciclos de reacción-regeneración, habida cuenta que en la regeneración por combustión del coque los centros fuertemente ácidos de la zeolita HZSM-5 son inestables (Benito y cols., 1996a).

En la preparación de los catalizadores híbridos, además de las zeolitas z15-z140, se ha utilizado una zeolita HZSM-5 y relación Si:Al = 25 a partir de la cual, y tras la aglomeración con bentonita e inerte descrita en el Apartado 2.2.2 y un posterior tratamiento de desaluminización por *steaming* (Apartado 2.2.3), se ha preparado el catalizador ácido denominado z25s. Comparando las propiedades de los catalizadores ácidos z25 (Tabla 4.1) y z25s (Tabla 5.1) es evidente que el tratamiento con vapor de agua disminuye el área superficial, la acidez total, la fuerza de los centros ácidos y la proporción de centros Brønsted del catalizador, a la vez que aumenta considerablemente el diámetro medio de los poros en consonancia con otros autores (de Lucas y cols., 1997).

En la Figura 5.1 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de diversos catalizadores bifuncionales y del catalizador ácido z15. Se puede observar como el volumen de N₂ adsorbido equivalente a la monocapa ($V_{P/P_0=0.2}$) aumenta al aumentar la relación Si:Al de la zeolita, a la vez que aumenta la proporción de meso- y macroporos, lo que se deduce en base a la mayor divergencia entre las ramas de adsorción y desorción (mayor histéresis) en la región de $P/P_0 > 0.8$. En consecuencia, el catalizador con mayor relación Si:Al, el Pt/Z95, exhibe una característica distribución bimodal del diámetro de poro a la vez que una gran superficie de microporos.

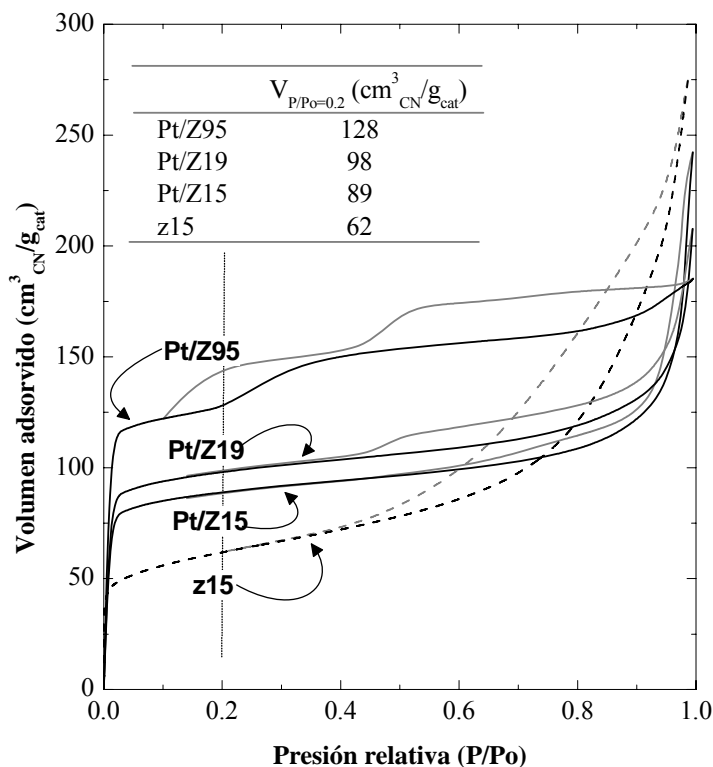


Figura 5.1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de diversos catalizadores bifuncionales y del catalizador ácido z15.

Los catalizadores bifuncionales muestran una acidez total por unidad de masa (Tabla 5.1) muy superior a los catalizadores monofuncionales ácidos (Tabla 4.1), lo que se explica porque no contienen ni aglomerantes ni inertes, es decir, la acidez total se refiere a masa de zeolita pura (excluyendo la poca masa del Pt). Por unidad de masa de zeolita la acidez total es únicamente dependiente de la relación Si:Al de la zeolita HZSM-5.

En la Figura 5.2 se muestra la distribución de fuerza ácida de diferentes catalizadores determinada por seguimiento de la adsorción diferencial de NH_3 por calorimetría diferencial. De los resultados se pueden extraer conclusiones sobre la incidencia del método de preparación del catalizador sobre su acidez. Así, en la Figura 5.2a (correspondiente a una temperatura de calcinación de 550°C) se observa que el catalizador híbrido Pt/z15 tiene la misma acidez total (por unidad de masa de zeolita) y una distribución de fuerza ácida muy similar a la de la zeolita madre Z15 con la que se ha preparado. En consecuencia, las tareas de aglomeración de la zeolita con bentonita y

alúmina apenas alteran la estructura ácida de la zeolita. Sin embargo, el catalizador bifuncional Pt/Z15 tiene una acidez total inferior a la de la zeolita, y parece que son los centros fuertemente ácidos, centros con calor de adsorción superior a 150 kJ/mol_{NH₃}, los que se han visto afectados preferentemente por la deposición de Pt en el caso de la zeolita Z15. Estos centros son inicialmente neutralizados por el NH₃ y serán sobre los que se ha soportado preferentemente el Pt.

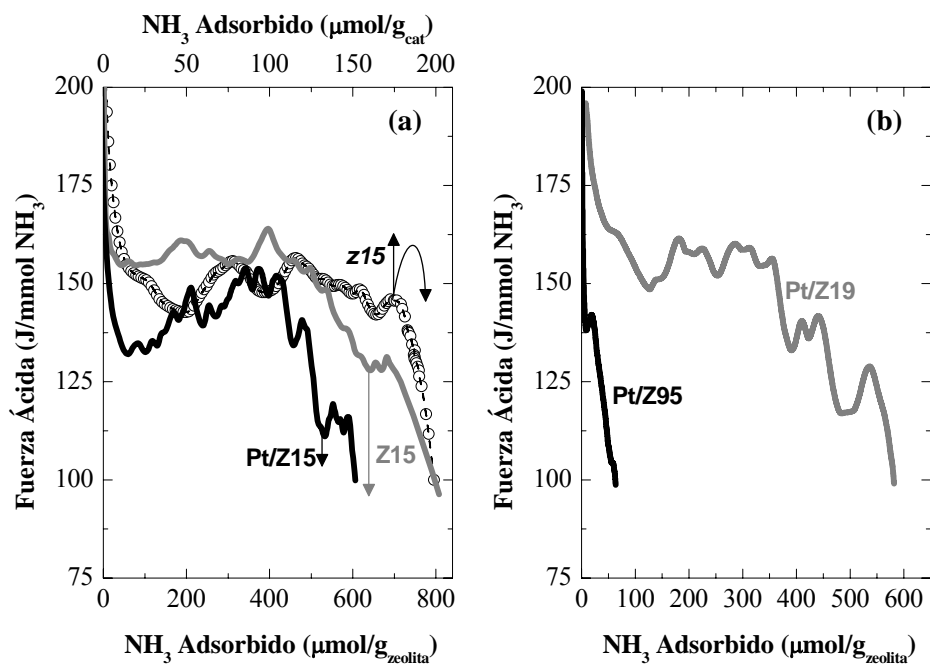


Figura 5.2. Distribución de fuerza ácida (TG-DSC de NH₃) de diversos catalizadores. Gráfica **a**: efecto de la técnica de preparación con la zeolita madre Z15. Gráfica **b**: Efecto de la relación Si:Al en catalizadores bifuncionales.

Comparando los resultados para catalizadores bifuncionales con diferentes zeolitas HZSM-5 utilizadas como soporte (Figura 5.2b, correspondientes a la temperatura de calcinación de 450 °C), se observa que tanto la acidez total como la fuerza ácida de los catalizadores bifuncionales disminuye al aumentar la relación Si:Al de la zeolita, lo que está en concordancia con los resultados de las zeolitas correspondientes a los catalizadores monofuncionales ácidos estudiados en la Fase 2 (Figura 4.2) y que se han

utilizado en la preparación de catalizadores híbridos. Por otro lado, este efecto de la relación Si:Al es ampliamente conocido en la bibliografía (Benito y cols., 1996b).

En la Figura 5.3 se muestran los datos de distribución de fuerza ácida de los mismos catalizadores ya estudiados en la Figura 4.2. En este caso la acidez se ha medido por desorción de NH_3 a temperatura programada. Los resultados del catalizador Pt/Z95 han sido amplificados ($\times 4$).

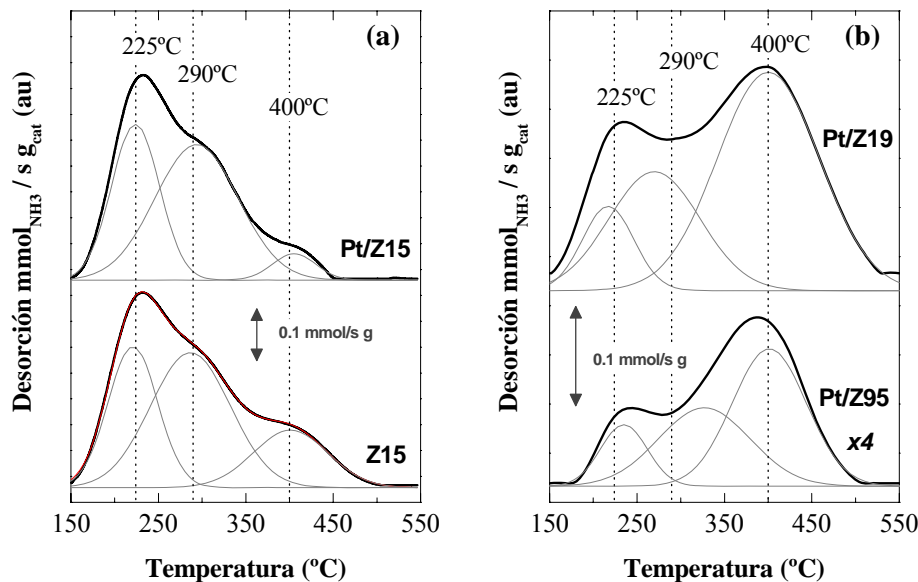


Figura 5.3. Distribución de fuerza ácida (TPD de NH_3) de diversos catalizadores. Gráfica **a**: efecto de la deposición de Pt en la zeolita madre Z15. Gráfica **b**: Efecto de la relación Si:Al en catalizadores bifuncionales.

Los resultados de la Figura 5.3a corroboran el anclaje del Pt en los centros fuertemente ácidos de la zeolita, los cuales pierden gran parte de su capacidad de quimiadsorción de NH_3 . En la Figura 5.3b se pone también de manifiesto el notable efecto de la relación Si:Al tanto sobre la acidez total como sobre la acidez fuerte. Es destacable el alto valor de estos parámetros para el catalizador Pt/Z19, justificable porque la temperatura de calcinación es 450 $^{\circ}\text{C}$, adecuada para optimizar estos parámetros en base a una elevada proporción de centros Brønsted (Tabla 5.1). Cabe señalar, sin embargo, que la estabilidad térmica del catalizador calcinado a 450 $^{\circ}\text{C}$ es inferior a la correspondiente a la calcinación a 550 $^{\circ}\text{C}$ debido a que una fracción de centros Brønsted,

puede sufrir la deshidroxilación transformándose en centros Lewis, bien al comienzo de la reacción (Sato y cols., 1999) o en un hipotético proceso de regeneración que puede ser requerido industrialmente (Benito y cols., 1996a).

El tamaño de partícula metálica determinado para los catalizadores bifuncionales (Tabla 5.1) aumenta conforme disminuye la concentración de Al en la zeolita, lo que pone de nuevo de manifiesto la mayor atracción electrostática sufrida por el precursor $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ por parte del catalizador con mayor concentración de centros y mayor fuerza ácida de los mismos. Como resultado, la interacción Pt-HZSM-5 será más acusada para el catalizador Pt/Z15 debido a los hechos simultáneos de presentar mayor concentración de Al (mayor acidez con centros más fuertemente ácidos) y menor tamaño de partícula metálica (Thomas y cols., 2002).

5.2. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

El estudio del efecto de las variables de operación del hidrocrqueo de tolueno se llevó a cabo en condiciones muy similares a las estudiadas en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano, análogas a su vez a las correspondientes al reactor de hidrocrqueo industrial:

- Temperatura = 250-450 °C
- $WHSV_{zp} = 4 \text{ h}^{-1} \text{ g}_T \text{ g}_{zeolita}^{-1}$
- Presión = 20-60 bar
- $N_{H_2} = 19-59 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{MCH}$
- Conversión = 0-100 % (reactor integral)

La velocidad espacial se ha referido en todos los casos a la masa de zeolita pura en el reactor, para de esta forma poder comparar los resultados experimentales de los catalizadores híbridos y de los bifuncionales. Así, para evitar confusiones, la velocidad espacial se ha denotado $WHSV_{zp}$ (referida a zeolita pura). Esta consideración está aconsejada porque la ruptura hidrogenolítica es la etapa controlante del proceso y en consecuencia la velocidad de producción de los n-alcanos C_{2+} se relaciona con la cantidad de zeolita HZSM-5 presente en el lecho.

Los productos de reacción se han dividido, al igual que en la Fase 2, en metano, n-alcanos C_{2+} , isoalcanos, cicloalcanos y aromáticos (excluyendo al tolueno). De nuevo no se detectan alquenos en la corriente de salida y en determinadas condiciones se eliminan por completo los aromáticos, en cuyo caso se ha omitido su rendimiento o selectividad en las Figuras o en las Tablas correspondientes.

5.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA

En la Figura 5.4 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados de conversión y selectividad para el catalizador híbrido Pt/z15, a 60 bar y $N_{H_2} = 59$. La conversión es del 100 % en todo el intervalo del estudio, lo que se explica porque la velocidad espacial utilizada, necesaria para la obtención de una corriente parafínica, es muy elevada para la saturación de tolueno (Apartado 3.3.2.1). De esta forma el tolueno se transforma en metilciclohexano a la entrada del reactor, dejando el resto de centros de Pt libres para favorecer la hidrogenación de los alquenos generados por escisión- β y el *spill over*, el cual a su vez puede generar centros ácidos 'extra' para el craqueo (Kusakari y cols., 2002).

A bajas temperaturas (250 °C), la reacción predominante es la hidrogenación de tolueno para dar metilciclohexano, el 5 %_m del cual isomeriza a dMCP y EtCP. Es destacable que en estas condiciones no se aprecia hidrogenolisis sobre el metal, lo que se refleja en la nula selectividad de ROP¹. A pesar de que a 250 °C el rendimiento de cicloalcanos es notable, la velocidad de escisión endocíclica de los mismos no es apreciable. Partiendo de este resultado y considerando que la hidrogenolisis de los cicloalcanos es más favorable que la de ciclohexano (McCarthy y cols., 1996; McVicker y cols., 2002) se concluye que la hidrogenolisis de ciclohexano y de cicloalcanos es prácticamente inexistente a 250 °C.

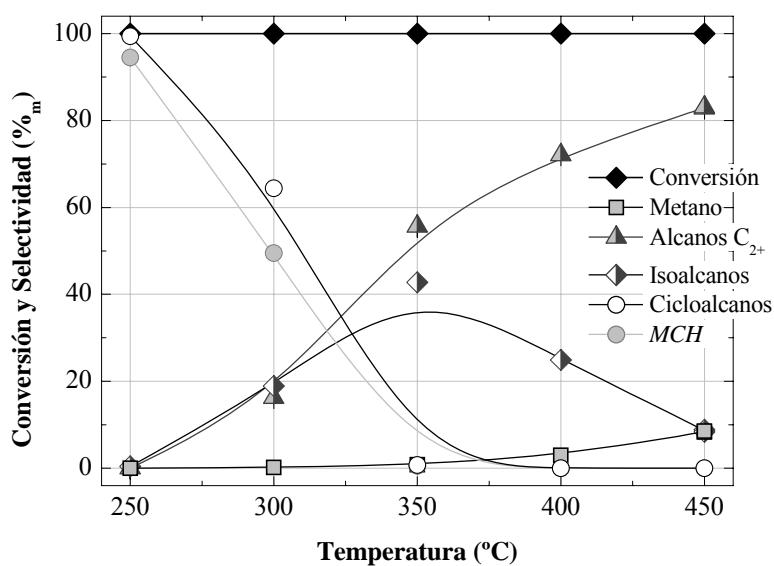


Figura 5.4. Conversión y selectividad de productos sobre Pt/z15. 60 bar, $P_{H_2} = 59$ bar y $WHSV_{zp} = 4 h^{-1}$.

En la Figura 5.4 conforme se aumenta la temperatura se observa la siguiente evolución de los rendimientos: En el intervalo 300-400 °C se ve favorecida la escisión endocíclica de enlaces C-C, con formación de alcanos C₂₊ e isoalcanos, alcanzándose el máximo del rendimiento de éstos a 350 °C. Por encima de 350 °C es ya nula la presencia de cicloalcanos en la corriente de salida. A 400 °C se alcanza un rendimiento de n-alcanos

¹ Se considera rendimiento de ROP (*Ring Opening Products*) al correspondiente suma del metano, n-alcanos C₂₊ e isoalcanos.

C₂₊ del 75 %_m y a 450 °C este rendimiento es del 80 %_m. Sin embargo, la selectividad de metano es apreciable por encima de 350 °C y aumenta exponencialmente al aumentar la temperatura, siendo a 450 °C cercana al 10 %_m. En consecuencia, y para evitar un notable rendimiento de este compuesto inerte en el *steam cracker*, puede aconsejarse una temperatura de reacción inferior a 425 °C.

Los resultados del efecto de la temperatura para los catalizadores bifuncionales son similares a los correspondientes a los catalizadores híbridos (a los que corresponde la Figura 5.4, anteriormente comentada).

5.2.2. EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DE REACTIVOS

5.2.2.1. PRESION PARCIAL DE HIDROGENO

En la Tabla 5.2 se relacionan, a modo de ejemplo, algunos resultados de conversión y selectividad del catalizador híbrido Pt/z25s, a 450 °C. En estas condiciones, y en analogía a lo que sucedía en la ruptura hidrogenolítica de MCH, la selectividad de metano, n-alcanos C₂₊, isoalcanos y cicloalcanos aumenta al incrementar la presión parcial de hidrógeno, lo que a su vez se plasma en una notable disminución de la selectividad de aromáticos.

Es necesario destacar que los resultados del catalizador híbrido Pt/z25s representados en la Tabla 5.2 muestran una selectividad a metano considerablemente superior a la de etano, hecho que no se observa con el resto de catalizadores híbridos a los cuales no se ha sometido a procesos de desaluminización. Este resultado se explica por la disminución de los centros Brønsted (Tablas 4.1 y 5.1) que es responsable de un incremento de las reacciones de desalquilación y escisión protolítica (Kotrel y cols., 2000).

Cuando se aumenta la presión parcial de hidrógeno se favorecen dos reacciones simultáneamente: (i) La hidrogenación, no sólo de los aromáticos de partida sino también del ión carbenio (incremento del craqueo protolítico (Raichle y cols., 2003a)) y de los alquenos (incremento de la escisión-β), y (ii) la isomerización (Christoffel y Paal, 1982; Tomishige y cols., 2000). Todo esto se ve reflejado en la Tabla 5.2 en los siguientes fenómenos observados al aumentar la presión parcial de hidrógeno:

- Incremento de la conversión y de la selectividad de cicloalcanos: Saturación de aromáticos más favorable.
- Incremento de la selectividad de metano, etano y del índice CMR (Ec.(4.1)): Hidrogenación del ión carbenio más favorable.

- Incremento de la selectividad de propano y otros C₂₊ n-alcános: Saturación más rápida de los alquenos generados por escisión-β.
- Incremento de la selectividad de isoalcános y disminución de la proporción de MCH sobre cicloalcános totales ($Y_{MCH}/Y_{cicloalcános}$): Mejora de la isomerización.

Tabla 5.2. Efecto de la presión parcial de hidrógeno en la conversión, en la selectividad y en los índices de reacción más representativos. *Pt/z25s*, $P_T = 1 \text{ bar}$, $WHSV_{zp} = 4 \text{ h}^{-1}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

	19 bar	39 bar	59 bar
X (%)	21.58	77.33	92.52
S _{metano}	2.05	3.14	3.51
S _{n-alcános C2+}	12.19	13.89	14.31
<i>S_{etano}</i>	0.35	0.45	0.54
<i>S_{propano}</i>	8.80	10.16	10.83
<i>S_{butano}</i>	2.11	2.55	2.73
S _{n-alcános C5+}	0.94	0.73	0.21
S _{isoalcános}	28.18	30.94	31.62
S _{cicloalcános}	39.74	43.86	49.60
<i>S_{MCH}</i>	17.98	18.82	19.13
S _{aromáticos}	17.83	8.16	0.96
CMR	0.25	0.30	0.43
$Y_{MCH} / Y_{cicloalcános}$	0.45	0.43	0.39

En base al gran número de reacciones que compiten al aumentar la presión parcial de hidrógeno, se puede explicar que la selectividad de productos no siga la misma tendencia con todos los catalizadores al incrementar esta variable. Así, p. ej. para los catalizadores cuya concentración de centros ácidos es más elevada (*Pt/Z15* y *Pt/z15*) el rendimiento de isoalcános crece en detrimento del de n-alcános C₂₊ al aumentar la presión parcial de hidrógeno, gracias a la más favorable isomerización del ión carbenio en comparación con su propia escisión (craqueo bimolecular) o con su hidrogenación (craqueo monomolecular). Este resultado se explica atendiendo a la mayor capacidad de

isomerización de un catalizador bifuncional (Pt/z15) en comparación con uno monofuncional ácido (z15) (Park y Ihm, 2000; Baburek y Novakova, 2000).

Por encima de 400 °C el craqueo hidrogenolítico está ampliamente favorecido respecto a la isomerización, lo que explica que con todos los catalizadores se aprecie un incremento de la selectividad de ROP al aumentar la presión parcial de hidrógeno.

En la Figura 5.5 se ha representando un mapa de isocuantas del índice CMR (Ec. (4.1)) respecto a la temperatura y la presión parcial de hidrógeno, para el catalizador Pt/Z19 a modo de ejemplo. Se aprecia como este índice no aumenta significativamente al aumentar la presión parcial de hidrógeno y sí lo hace al aumentar la temperatura.

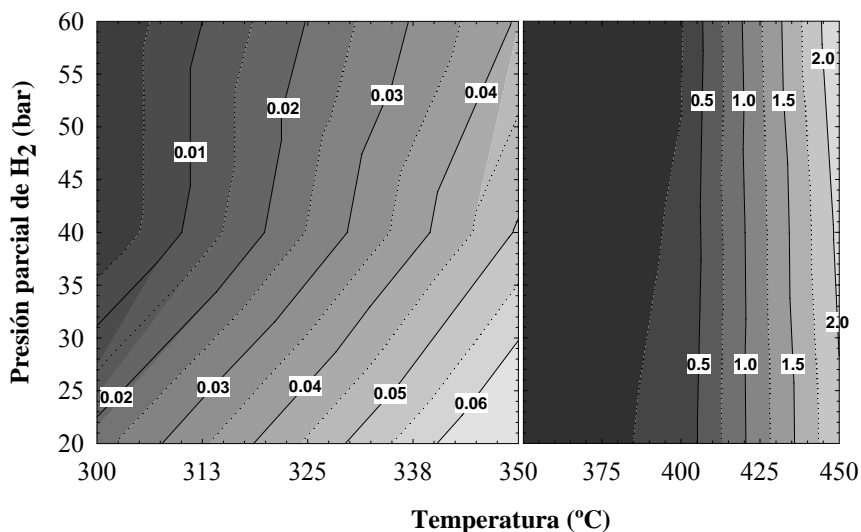


Figura 5.5. Efecto de la presión parcial de hidrógeno y de la temperatura sobre el índice CMR (líneas de nivel). Pt/Z15, $P_T = 1 \text{ bar}$ y $WHSV_{zp} = 4 \text{ h}^{-1}$.

Este resultado sugiere que el incremento en la concentración de hidrógeno trae consigo una hidrogenación más favorable de los alquenos generados por escisión- β , no de los intermedios de esta reacción (iones carbenio) como sucedía en la ruptura hidrogenolítica del MCH. Por otro lado, en base a los resultados aportados en la Tabla 5.2 y en la Figura 5.5 se puede concluir que a temperaturas inferiores a 350 °C la reacción predominante sobre un catalizador bifuncional o híbrido es la isomerización, hecho que se deduce de la siguiente observación; al aumentar la presión parcial de hidrógeno incrementa el rendimiento de isoalcanos y disminuye el de n-alcanos (y el índice CMR),

lo cual no se observaba en la ruptura hidrogenolítica del MCH. A temperaturas superiores a 350 °C el craqueo hidrogenolítico es más favorable (sobre todo la escisión- β) y al aumentar la presión parcial de hidrógeno acrecienta la selectividad de n-alcanos en detrimento de la de isoalcanos.

5.2.2.2. PRESION PARCIAL DE TOLUENO

En la Tabla 5.3 se muestran algunos datos característicos del efecto de la presión parcial de tolueno en la conversión, selectividad y otros índices de reacción representativos con el catalizador bifuncional Pt/Z15, 350 °C y a 40 bar.

Tabla 5.3. Efecto de la presión parcial de tolueno en la conversión, la selectividad y en los índices de reacción más representativos: Pt/Z15, $P_{H_2} = 39$ bar, $WHSV_{zp} = 4$ h^{-1} , 350 °C.

	0.5 bar	1 bar	2 bar	3 bar
X (%)	100	100	100	100
S_{metano}	0.47	0.51	1.07	1.92
$S_{n-alcanos C2+}$	37.16	49.67	61.38	63.82
S_{etano}	1.17	1.62	4.09	4.13
$S_{propano}$	29.56	39.77	41.51	42.79
S_{butano}	4.10	6.47	12.53	12.79
$S_{n-alcanos C5+}$	2.33	1.82	3.25	4.11
$S_{isoalcanos}$	48.04	47.02	36.35	33.59
$S_{cicloalcanos}$	12.44	2.59	1.20	0.68
S_{MCH}	6.37	1.57	1.01	0.43
$S_{aromáticos}$	1.89	0.20	0.00	0.00
CMR	0.05	0.05	0.16	0.17
$Y_{MCH} / Y_{cicloalcanos}$	0.51	0.61	0.84	0.86

Al contrario de lo que sucedía en la ruptura del anillo nafténico, al incrementar la presión parcial del hidrocarburo aumenta la selectividad de los productos de craqueo no ramificados (metano y n-alcanos C_{2+}), lo que se fundamenta en el más favorable craqueo monomolecular, explicación basada a su vez en el aumento simultáneo del índice CMR. Por otro lado se observa un descenso en la selectividad de isoalcanos y cicloalcanos al aumentar la presión parcial de tolueno, lo que se explica por la más desfavorable isomerización (aumenta la proporción de MCH en los cicloalcanos totales) y se favorecen las reacciones de ruptura hidrogenolítica para dar n-alcanos.

Por encima de 350 °C el efecto de la presión parcial de tolueno se invierte, como se puede ver en la Figura 5.6 (mismas condiciones que la Tabla 5.3 pero a 50 °C más), tal y como sucedía en el efecto de la presión parcial de hidrógeno. La isomerización aumenta al incrementar la presión parcial de tolueno con el consiguiente aumento del contenido de isoalcanos. Todo ello en detrimento de las escisiones de enlaces C-C tanto bimoleculares como monomoleculares que justifican la disminución del propano y del metano. Estos resultados están en concordancia con los evaluados en la Fase 2 (Apartado 4.3.2.2).

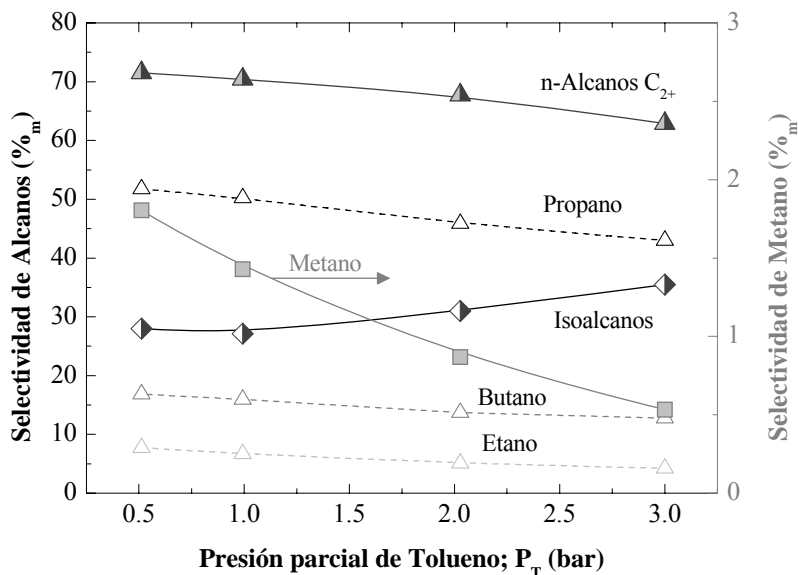


Figura 5.6. Efecto de la presión parcial de tolueno en la conversión y la selectividad: $P_t/ZI5$, $P_{H_2} = 39$ bar, $WHSV_{zp} = 4$ h⁻¹, 400 °C.

5.3. SINERGIA DE LAS FUNCIONES DEL CATALIZADOR Y VENTAJAS DEL PROCESO EN UNA ETAPA

A partir de experimentos en reactor diferencial se ha calculado la velocidad de formación horaria de n-alcamos C_{2+} por gramo de fase ácida, con un catalizador híbrido (sobre el que se alimenta tolueno) y con cada uno de los componentes monofuncionales del mismo (alimentando tolueno sobre el catalizador metálico y metilciclohexano sobre el catalizador ácido). Los resultados de la Figura 5.7 corresponden a 400 °C y ponen de manifiesto el efecto sinérgico de la realización *in situ*, en el mismo reactor, de las reacciones de hidrogenación del tolueno y de craqueo del metilciclohexano.

En la Figura 5.7 se pone de manifiesto que la ruptura hidrogenolítica que promueve la formación de n-alcamos se produce casi exclusivamente en la superficie del soporte ácido, siendo muy baja la producción de n-alcamos con el catalizador de hidrogenación 0.5Pt/Ac.

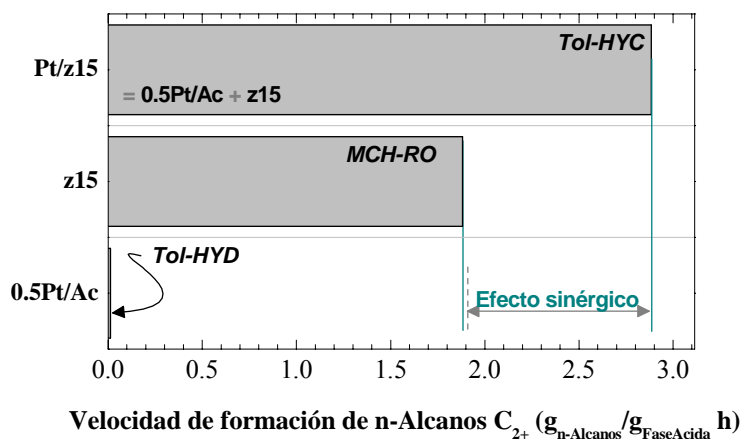


Figura 5.7. Comparación de la velocidad de formación de n-alcamos C_{2+} con un catalizador híbrido (Pt/z15) y con sus correspondientes fases monofuncionales (alimentando MCH con la función ácida z15). Condiciones de Pt/z15 y z15: 60 bar, 400 °C. Condiciones de 0.5Pt/Ac: 20 bar, 400 °C.

En la Figura 5.7 se observa que la velocidad de formación de las parafinas lineales con el catalizador híbrido Pt/z15 es aproximadamente un 50 % mayor que la suma de la velocidad de formación correspondiente a sus fases monofuncionales por separado, lo que

demuestra que si bien la función metálica no es activa para la etapa de formación de n-alcanos sí aumenta la actividad de la función ácida en esta etapa. En consecuencia la operación directa de hidro craqueo optimiza la utilización de las funciones del catalizador.

Como explicación del efecto sinérgico del proceso directo se puede decir, en primer lugar, que la realización de las dos etapas en el mismo reactor elimina las restricciones termodinámicas de la hidrogenación, debido a que el MCH formado es craqueado *in situ* disminuyendo drásticamente su concentración en el medio de reacción. Esta circunstancia se verá por tanto favorecida por la actividad de la fase ácida. En consecuencia, durante el hidro craqueo de tolueno este se transforma completamente (con catalizadores suficientemente activos como el Pt/z15). Primero se hidrogena y luego craquea el MCH formado aumentando la selectividad de n-alcanos C_{2+} . En segundo lugar, y para explicar el mencionado efecto sinérgico, cuando se integran las dos etapas del proceso, la hidrogenación (exotérmica) compensa los requerimientos energéticos del craqueo (endotérmico) minimizando los gradientes de temperatura en el entorno de los centros ácidos y mejorando los efectos térmicos en la superficie catalítica. Nótese que el efecto sinérgico aquí explicado corresponde a la comparación de la operación directa frente a la operación en dos etapas, no al efecto entre las fases activas del catalizador, hecho que se abordará más adelante.

La sinergia explicada con la Figura 5.7 se pone también de relieve en la Figura 5.8 donde se representa el rendimiento de n-alcanos en todo el intervalo de valores del tiempo espacial estudiado. La producción de parafinas lineales es mayor en la etapa directa a 400 °C en todo el intervalo utilizado. Igualmente a 350 °C, excepto para valores muy bajos del tiempo espacial donde el catalizador bifuncional puede favorecer la isomerización respecto al craqueo hidrogenolítico, como se vio en el Apartado 5.2.2.

La eliminación de las restricciones termodinámicas, puesta de manifiesto en los resultados de la Figura 5.4 en la que conversión no estaba limitada por el equilibrio termodinámico de hidrogenación, se basa en que el metilciclohexano se convierte directamente en la zeolita para dar productos de craqueo según se va formando. Esto es cierto siempre que la fase ácida sea suficientemente activa, y obviamente sin la presencia de esta fase en el catalizador el comportamiento exhibido será análogo al de los catalizadores de hidrotratamiento industriales (Apartado 3.4.2) o al de los catalizadores de hidrogenación (Apartado 3.3.2), en los que por encima de 350 °C la limitación termodinámica es notable.

En virtud de los resultados puede establecerse que las transformaciones que sufre el tolueno sobre un catalizador bifuncional consisten en una hidrogenación inicial muy rápida, tras la cual se producen el craqueo hidrogenolítico y la isomerización. La

deshidrogenación (aromatización) es casi inexistente gracias al efecto inducido por el Pt, que elimina todos los dobles enlaces de la corriente de productos. Como resultado los productos de salida del reactor están adecuadamente enriquecidos en n-alcanos C_{2+} .

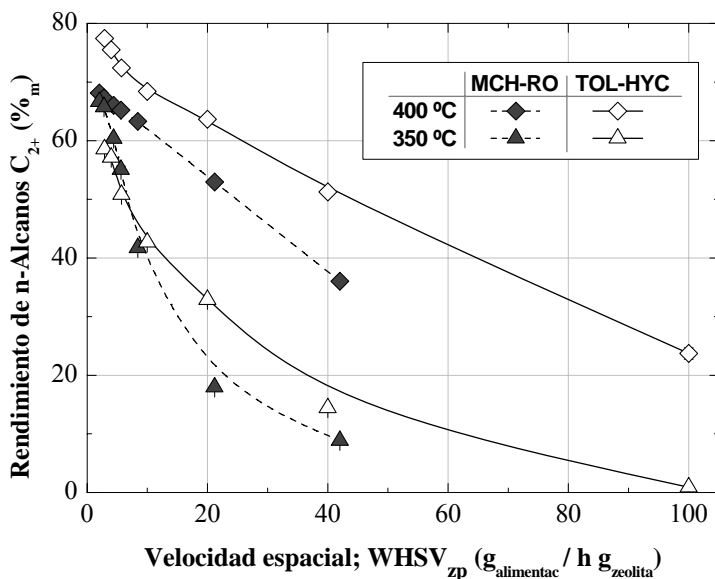


Figura 5.8. Comparación de la velocidad de formación de n-alcanos C_{2+} con un catalizador híbrido (Pt/z15) y con su correspondiente fase ácida z15 (alimentando MCH) para dos temperaturas y diferentes valores de la velocidad espacial.

Atendiendo a la naturaleza de los mecanismos de craqueo, además de la sinergia comentada respecto a la formación de n-alcanos, la utilización del catalizador bifuncional produce una reducción de aproximadamente el 80 % en el índice CMR en el hidro craqueo de tolueno respecto a la utilización del mismo catalizador ácido en el craqueo de MCH. Por otra parte, el mayor aumento en la generación de n-alcanos C_{2+} corresponde al propano, lo que se explica atendiendo al incremento en la hidrogenación de alquenos producidos por escisión- β . De todas formas, cabe señalar que la proporción de craqueo monomolecular puede ser aumentada notablemente con una leve subida de la temperatura de aproximadamente 10 °C (Raichle y cols., 2001b).

En definitiva, comparando el hidro craqueo de tolueno con la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano, se deduce que el craqueo bimolecular está favorecido en el primer

proceso respecto al craqueo monomolecular. El resultado final es que las selectividades de metano (producto menos deseado) y etano (producto más deseado) disminuyen significativamente en la etapa directa, a igualdad de condiciones.

Para ilustrar el efecto antes comentado de la corrección de la limitación termodinámica gracias al hidrocrqueo en una etapa, se recogen a continuación resultados obtenidos con dos disposiciones de las fases monofuncionales del catalizador híbrido Pt/z15 (Figura 5.9), consistentes en disponerlas separadamente en serie (A) o mezcladas homogéneamente, tal y como se utilizan con el catalizador híbrido (B). Anteriormente, los resultados de la Figura 5.4 corresponden a un experimento con la disposición B y estos resultados pueden ser comparados con los de la Figura 5.10 que corresponden a la disposición A.

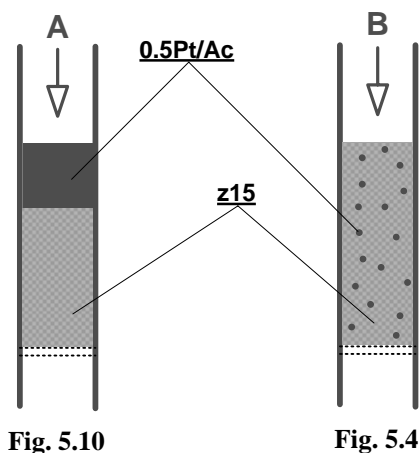


Figura 5.9. Disposiciones de las funciones del catalizador híbrido en el lecho: (A) En serie y (B) en mezcla homogénea.

Comparando los resultados de la Figura 5.4 con los de la Figura 5.10 se observa que son prácticamente iguales en el intervalo 250-300 °C. Por encima de 300 °C en la Figura 5.10 se observa que la conversión de tolueno disminuye al aumentar la temperatura como fruto de las limitaciones termodinámicas de la hidrogenación.

Por la disposición en serie de las fases del catalizador, el tolueno es sólo parcialmente saturado en la fase metálica (por la limitación termodinámica) y la fracción no convertida no es craqueada en la función ácida posterior. En consecuencia, por encima de 350 °C la selectividad de aromáticos empieza a ser apreciable en la Figura 5.10. Por otro lado,

cierta cantidad de metilciclohexano formado en el primer lecho podría sufrir deshidrogenación en el segundo lecho zeolítico para formar tolueno (Apartado 4.3.1)

Por encima de 400 °C cabría esperar una conversión reducida y ya prácticamente nula a 450 °C, como fruto de la limitación termodinámica en la hidrogenación primaria. La conversión de la hidrogenación será así nula a la salida del primer lecho, tal y como se demostró en la Fase 1 (Figura 3.7), ahora bien, el tolueno no convertido por encima de 400 °C sufre desproporcionación sobre la zeolita HZSM-5 para dar benceno y xilenos (Kaeding y cols., 1981; Meshram y cols., 1983; Beltrame y cols., 1985) con una selectividad cercana al 70 %_m.

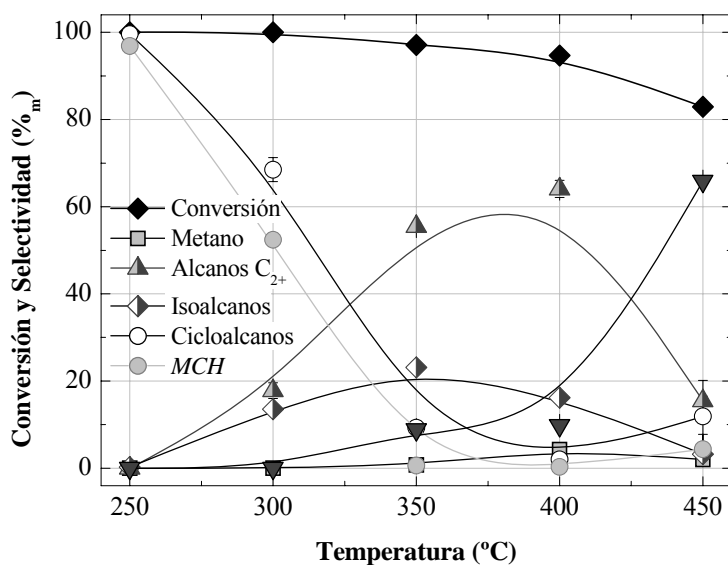


Figura 5.10. Efecto de la temperatura en la conversión y selectividad del catalizador híbrido en disposición en serie (Figura 5.9A). Condiciones: 60 bar, $P_{H_2} = 59$ bar y $WHSV_{zp} = 4 h^{-1}$.

En definitiva, la disposición catalítica óptima del catalizador híbrido ha de ser la de mezcla homogénea de sus componentes monofuncionales, porque de esta manera el craqueo *in situ* de los saturados e intermedios desplaza el equilibrio termodinámico de la hidrogenación del tolueno. Así, todos los aromáticos y alquenos pueden ser saturados por los centros metálicos, dejando libres los centros ácidos que favorecen las reacciones de craqueo hidrogenolítico y que aumentan la selectividad de los n-alcanos C₂₊.

5.4. EFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

5.4.1. EFECTO DE LA ACIDEZ DE LA ZEOLITA

En la Figura 5.11 se muestra el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de isoalcanos (Figura 5.11a) y de n-alcanos C_{2+} (Figura 5.11b) para diferentes catalizadores híbridos preparados con catalizadores con diferente función ácida. Estos resultados seleccionados a modo de ejemplo corresponden a 40 bar de presión. Sin embargo, el comportamiento y las conclusiones que se extraen son aplicables a los catalizadores bifuncionales y a otras condiciones de operación.

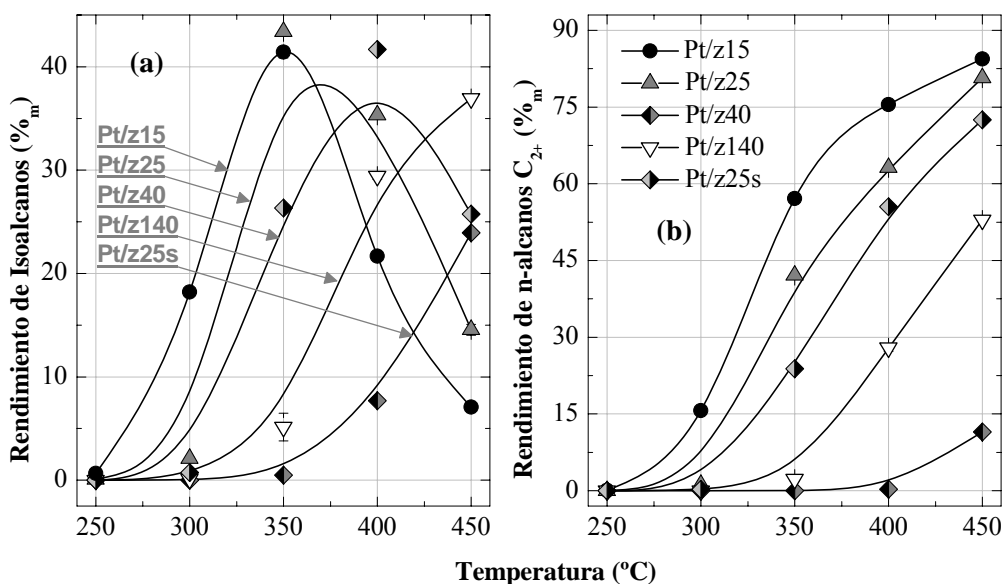


Figura 5.11. Efecto de la temperatura y de la acidez del catalizador híbrido en los rendimientos de diversos productos: Gráfica **a**, isoalcanos. Gráfica **b**, n-alcanos C_{2+} . Condiciones: 40 bar, $P_{H_2} = 39$ bar y $WHSV_{zp} = 4 h^{-1}$.

Tal y como se aprecia en la Figura 5.11a el rendimiento de isoalcanos atraviesa un máximo a una temperatura, análogamente al resultado en la ruptura del anillo nafténico (Figura 4.12). Comparando los resultados para el mismo catalizador ácido se observa que: (i) La temperatura para alcanzar este máximo es 25 °C inferior en el hidrocrqueo, y (ii) el valor del rendimiento máximo de isoalcanos es más elevado en el caso de la operación directa en comparación con la segunda etapa del proceso ARINO[®] por separado. Estos

resultados se deben a la más favorable isomerización en los catalizadores bifuncionales (Park y Ihm, 2000; Baburek y Novakova, 2000; Roldan y cols., 2005). Al igual que sucedía en los resultados del craqueo de metilciclohexano (Figura 4.12), el máximo del rendimiento de isoalcanos se obtiene a menores temperaturas cuanto mayor es la acidez total de la función ácida del catalizador. Así, los catalizadores más activos en la ruptura endocíclica son el Pt/z15 (entre los híbridos de la Figura 5.11) y el Pt/Z15 (entre los bifuncionales). En el otro extremo, el catalizador híbrido Pt/z25s presenta la menor actividad en la ruptura de anillo como consecuencia de que la fase ácida ha sufrido una desaluminización por *steaming*, con una eliminación severa del número de centros totales, particularmente de los centros Brønsted, fuertemente ácidos (Tabla 5.1).

En la Figura 5.11b se observa como la mayor acidez de la fase craqueante favorece la formación de los n-alcanos C_{2+} , en concordancia con los resultados de la Fase 2. Es decir, las propiedades ácidas unidas a la selectividad de forma de la zeolita HZSM-5 son los parámetros fundamentales que regulan la formación de parafinas, siempre que la función metálica-hidrogenante sea suficientemente activa.

5.4.2. EFECTO DE LA INTERACCION Pt-ZEOLITA

Un aspecto novedoso de la catálisis del proceso estudiado en esta Tesis es el efecto de la interacción del Pt con la zeolita HZSM-5. La comparación de los datos cinéticos de los catalizadores híbridos frente a los bifuncionales resulta ser una herramienta interesante para valorar cualitativamente esta interacción. En la Figura 5.12 se muestra un esquema de la interacción de las funciones metálicas y ácidas en los catalizadores estudiados.

El catalizador híbrido (Figura 5.12a) tiene más dificultades para ceder especies de hidrógeno a los centros ácidos mediante *spill over* en comparación con el catalizador bifuncional (Figura 5.12b). Los fenómenos SMSI entre el Pt y la zeolita HZSM-5 han de ser considerablemente superiores en el caso del catalizador bifuncional, sin embargo como el craqueo hidrogenolítico y no la hidrogenación es la etapa controlante de la actividad y selectividad de la reacción global, se puede concluir que esta mayor interacción entre Pt y la zeolita no influye significativamente en el hidrocrqueo de tolueno, en las condiciones estudiadas. Esto justifica que el comportamiento de los catalizadores híbridos y funcionales no presente grandes diferencias.

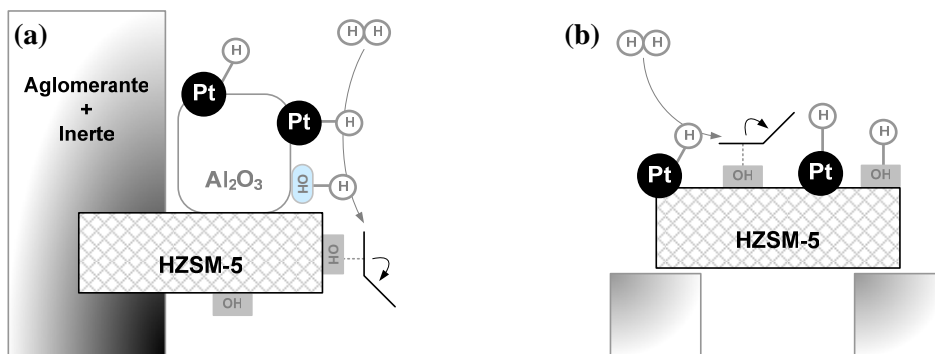


Figura 5.12. Interacción entre la especie metálica (Pt) y ácida (HZSM-5) en los fenómenos de *spill over* de hidrógeno, en el catalizador híbrido (Gráfica a) y bifuncional (Gráfica b).

En la Figura 5.13 se muestra el efecto del tipo de catalizador (híbrido o bifuncional) sobre la selectividad de metano, n-alcanos C_{2+} e isoalcanos que se ha representado, a modo de ejemplo, a 400 °C y 60 bar.

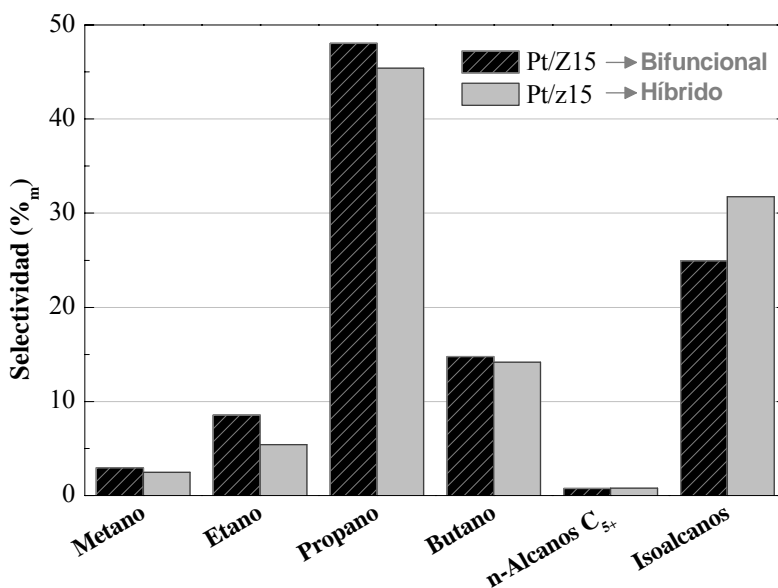


Figura 5.13. Efecto de la interacción Pt-HZSM-5 sobre la selectividad de metano, n-alcanos C_{2+} e isoalcanos. 400 °C, $WHSV_{zp} = 4 h^{-1}$, $N_{H_2} = 59$ y 60 bar.

Tal y como se aprecia en la Figura 5.13 cuanto mayor es la interacción Pt-HZSM-5 (bifuncional > híbrido) mayor es el rendimiento de n-alcanos C_{2+} , diferencia particularmente notable en la selectividad de etano. Este fenómeno podría explicarse atendiendo a una mayor capacidad de hidrogenación de los iones carbenio cuanto mayor es la capacidad de *spill over* del catalizador, lo que conduciría a una mayor predominancia del craqueo protolítico.

La Figura 5.14 corrobora la explicación anterior, representando el efecto inducido por el hidrógeno *spill over* sobre dos índices definidos para el seguimiento de la reacción:

- En la Figura 5.14a se pone de manifiesto la menor relación metilciclohexano:cicloalcanos totales del catalizador bifuncional en comparación al híbrido, lo que conlleva una mayor capacidad de isomerización del primero.
- En la Figura 5.14b se pone de relieve que, en base al mayor valor del índice CMR (Ec. (4.1)) del catalizador bifuncional, es más acusado el craqueo protolítico cuanto mayor es la interacción Pt-HZSM-5, en concordancia con los resultados de la Figura 4.12.

Por otro lado, en base a los resultados de la Figura 5.14 y de la Tabla 5.1, se pueden verificar algunos de los resultados de la Fase 2. Se demuestra que el aumento de la acidez total (Pt/Z15 > Pt/Z19 > Pt/Z95), y no de la concentración de centros Brønsted (Pt/Z19 > Pt/Z15), implica una mayor capacidad de isomerización del catalizador bifuncional (menor índice $Y_{MCH}/Y_{cicloalcanos}$), así como una mayor proporción de craqueo monomolecular (mayor índice CMR). Todo ello se debe a la mayor estabilización que sufren las especies de hidrógeno quimiadsorbidas en el soporte ácido (como consecuencia del *spill over*) cuanto mayor es la concentración de Al en dicho soporte.

En definitiva, la isomerización y craqueo protolítico se ven ampliamente favorecidas al aumentar la capacidad de transferencia de especies de hidrógeno (*spill over*), lo cual se consigue mejorando la interacción entre la fase metálica y la ácida (bifuncional > híbrido) y aumentando el número de centros ácidos del soporte (disminuyendo la relación Si:Al). Todo ello se refleja en una mayor selectividad de los deseados n-alcanos C_{2+} .

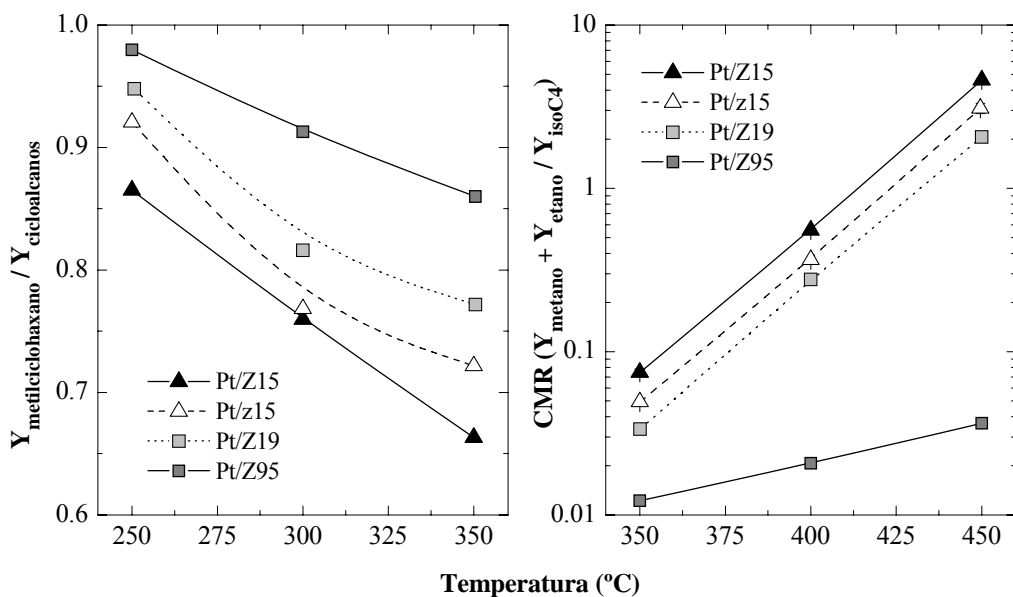


Figura 5.14. Efecto conjunto de la temperatura, de la acidez del catalizador y de la interacción Pt-HZSM-5 en diversos índices de reacción: Gráfica **a**, fracción de metilciclohexano sobre los cicloalcanos totales. Gráfica **b**, índice CMR. Condiciones de **(a)**: 60 bar, $P_{H_2} = 59$ bar y $WHSV_{zp} = 4$ h⁻¹. Condiciones de **(b)**: 40 bar, $P_{H_2} = 39$ bar y $WHSV_{zp} = 4$ h⁻¹.

5.5. MODELADO CINETICO

El principal objetivo de este Apartado es la propuesta de un modelo cinético sencillo que permita predecir la composición de salida del reactor en un amplio intervalo de condiciones.

Las escasas referencias sobre el modelado cinético del hidrocrqueo de aromáticos se centran fundamentalmente en alimentaciones más pesadas (Leite y cols., 2001), en hidrocrqueo no-catalítico (Benito y cols., 1997) o en la discretización en *lumps* continuos (Basak y cols., 2004). De tal forma, y al igual que sucedía en el Capítulo anterior, los trabajos de Cerqueira y cols. (1998; 1999; 2001a, b; Mihindou-Koumba y cols., 2001) correspondientes al craqueo de metilciclohexano resultan más apropiados para el planteamiento de esquemas cinéticos para el proceso propuesto.

5.5.1. DATOS CINETICOS

El estudio cinético se ha realizado con el catalizador Pt/z15, que ofrece buenas propiedades de actividad y selectividad de n-alcanos C₂₊. El resto de condiciones experimentales han sido:

- Temperatura = 250-450 °C.
- $WHSV_{zp} = 2.85-100 \text{ h}^{-1}$; $\tau = (1-3.5) 10^{-2} \text{ g}_{zeolita} \text{ h g}_T^{-1}$.
- Presión = 20-60 bar.
- $N_{H_2} = 19-59 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{MCH}$.
- Conversión = 0-100 % (Reactor integral) .

El número total de experimentos fue de 244, en 122 condiciones, todos los experimentos fueron repetidos por motivos estadísticos. Es necesario, de nuevo, destacar el gran número de datos experimentales a partir de los cuales se ha realizado el ajuste por regresión del modelo cinético.

En la Figura 5.15 se muestran los resultados de la evolución con el tiempo espacial de la conversión y rendimientos, a 60 bar y 450 °C, a modo de ejemplo. El tolueno se hidrogena muy rápidamente a la entrada del lecho catalítico y a temperaturas superiores a 400 °C (como en el caso de la Figura 5.15) parte de este tolueno se desproporciona para dar benceno y xilenos (Meshram y cols., 1986; Uguina y cols., 1991; Fang y cols., 1999; Mavrodinova y Popova, 2005).

Una vez formados los cicloalcanos (CH, MCH y dMCH) a través de la hidrogenación, éstos sufren las mismas reacciones que cualitativamente ocurrían en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano. En las condiciones de la Figura 5.15 a partir de tiempos espaciales de 0.1 h, la hidrogenación y la ruptura del anillo (craqueo hidrogenolítico primario) ya son completas (nula presencia de aromáticos y cicloalcanos) y prosiguen el craqueo hidrogenolítico secundario y terciario, responsables de la formación de parafinas lineales.

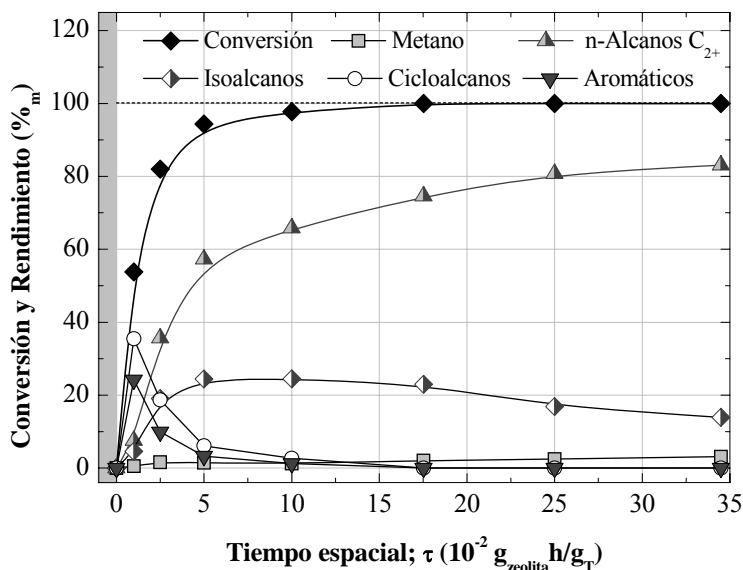


Figura 5.15. Evolución de la conversión y de los rendimientos a lo largo del lecho (tiempo espacial). $Pt/z15$, $P_T = 1 \text{ bar}$, $P_{H_2} = 19 \text{ bar}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Globalmente y en base a los resultados para diferentes temperaturas, se ha observado que la velocidad de desaparición de los aromáticos disminuye al aumentar la temperatura. Este resultado se puede explicar por los fenómenos que afectan a la transformación de los aromáticos: (1) La limitación termodinámica de la hidrogenación, mitigada por el craqueo hidrogenolítico del metilciclohexano, (2) la desproporción del tolueno a benceno y xilenos favorecida por la temperatura y que hace que los aromáticos correspondan a la fracción BTX. Estos fenómenos son de difícil consideración cuantitativa en las ecuaciones del modelo cinético. Así, no puede establecerse la hidrogenación de un compuesto puro, el tolueno, sino de la fracción BTX, y segundo, porque además de que cada uno de los componentes de esta fracción tiene una velocidad y una constante de

equilibrio de hidrogenación sustancialmente diferentes (Lin y Vannice, 1993c; Keane y Patterson, 1999), no puede considerarse cada hidrogenación como una reacción reversible cuantificada por la constante de equilibrio correspondiente, debido al desplazamiento del equilibrio por el craqueo del cicloalcano producto de cada hidrogenación.

En consecuencia, y para proponer un modelo cinético lo más sencillo posible se considera la hidrogenación del tolueno como una reacción irreversible, aceptando la realidad de que en estas condiciones la energía de activación aparente puede ser negativa.

En la Figura 5.16 se muestra la evolución con el tiempo espacial de los rendimientos de n-alcenos (Figura 5.16a) e isoalcenos (Figura 5.16b) a 400 °C y para diferentes presiones parciales de hidrógeno.

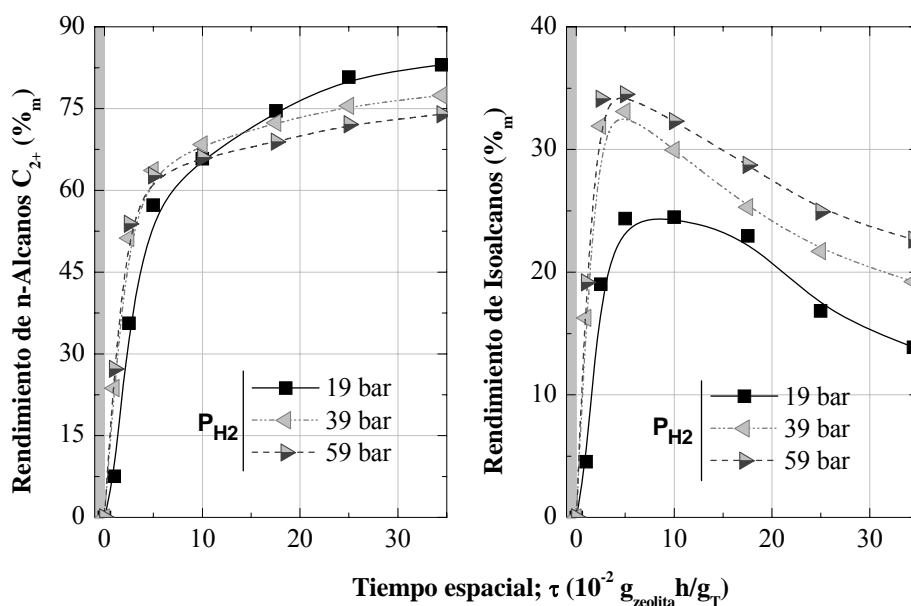


Figura 5.16. Efecto de la presión parcial de hidrógeno en la evolución con el tiempo espacial de los rendimientos de n-alcenos (Gráfica a) e isoalcenos (Gráfica b). $P_T/z15$, $P_T = 1 \text{ bar}$, 400 °C.

Los resultados de la Figura 5.16 ponen de manifiesto que, en base a la conocida sobresaliente capacidad de isomerización del catalizador basado en Pt/HZSM-5 respecto al monofuncional basado en HZSM-5 (Park y Ihm, 2000; Baburek y Novakova, 2000), se

puede explicar que en el hidrocrqueo de tolueno, al aumentar la presión parcial de hidrógeno, el rendimiento de isoalcanos (Figura 5.16b) experimente un incremento tal, que el rendimiento de n-alcanos (Figura 5.16a) disminuya. Es decir, que sobre un catalizador bifuncional el incremento de la concentración de hidrógeno favorece más la isomerización que el craqueo hidrogenolítico. Las implicaciones en el modelo cinético de este efecto es que el orden de reacción respecto al hidrógeno (α), que era 2 para la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano, debe ser recalculado.

A pesar de lo comentado, cabe destacar que a bajas conversiones (reactor diferencial y *cuasi*-diferencial) la mayor velocidad inicial de formación de los n-alcanos (pendiente inicial de la Figura 5.16a) se obtiene con la máxima presión parcial de hidrógeno. En esta región la competencia entre el craqueo hidrogenolítico y la isomerización es menos significativa.

En la Figura 5.17 se representa el efecto conjunto del tiempo espacial y de la presión parcial de hidrógeno sobre el índice CMR (Ec. (4.1)). Los resultados corresponden a 350 °C.

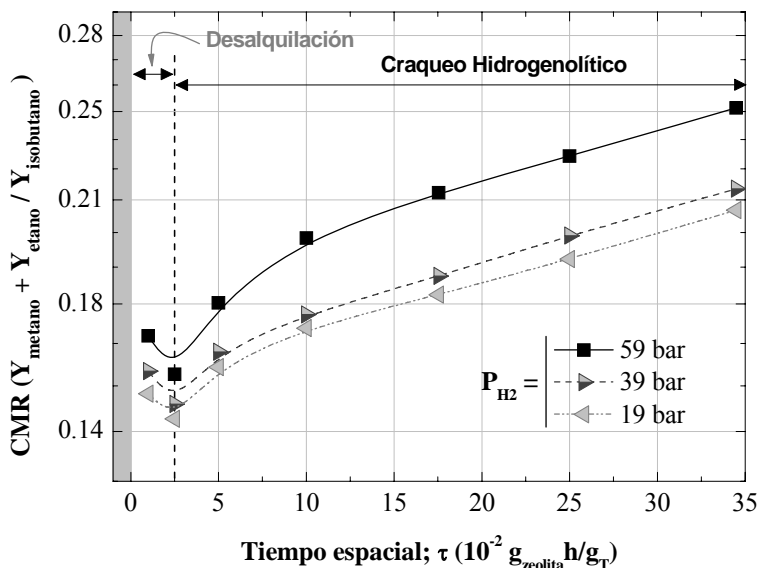


Figura 5.17. Efecto de la presión parcial de hidrógeno en la evolución con el tiempo espacial del índice CMR (Ec. (4.1)). $Pt/z15$, $P_T = 1 \text{ bar}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados mostrados en la Figura 5.17 indican que a tiempos espaciales bajos la incipiente desalquilación (aumento del rendimiento de metano) y posterior predominancia de la isomerización (aumento del rendimiento de isobutano) provocan que el valor del índice decrezca inicialmente y aumente linealmente en la región donde ya predomina el craqueo hidrogenolítico ($\tau > 2.5 \cdot 10^{-2}$ h). En esta última zona, de nuevo, se hace patente que se favorece la hidrogenación de los iones carbenio (en base al mayor valor del índice CMR) al aumentar la presión parcial de hidrógeno.

Por otro lado, los resultados de la Figura 5.17 pueden compararse con los representados en la Figura 4.19 por la analogía de las condiciones utilizadas. En esta comparación se aprecia que la desalquilación y el craqueo protolítico están desfavorecidas en el hidrocraqueo de tolueno respecto a la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano. Esto implica una considerable menor velocidad de formación de metano en el hidrocraqueo, dado que el metano sólo proviene de estos dos mecanismos y supone otra sustancial ventaja del proceso integrado respecto al proceso en dos etapas en serie.

5.5.2. MODELO CINETICO PROPUESTO Y METODOLOGIA DE AJUSTE

Aunando el conocimiento adquirido en el estudio del efecto de las variables de operación (Apartado 5.2) y de los correspondientes condicionantes sobre el esquema cinético, y por otro lado en base al fructífero esquema cinético propuesto en el Capítulo 4 para la etapa determinante de la selectividad, el craqueo hidrogenolítico de los cicloalcanos, se ha planteado para el hidrocraqueo de tolueno el esquema cinético de la Figura 5.18.

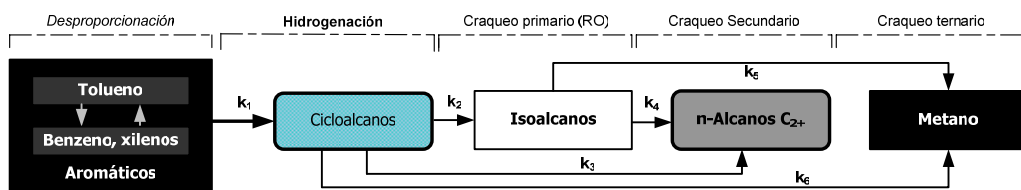


Figura 5.18. Esquema cinético propuesto para el hidrocraqueo de tolueno sobre Pt/HZSM-5.

El esquema de la Figura 5.18 no considera las etapas de desproporción del tolueno (al igual que sucedía con la isomerización esqueletal del metilciclohexano en el craqueo de éste), por la dificultad que implica esta consideración, que por otro lado, no es relevante en las etapas de formación de n-alcenos, fundamentales en el proceso. Tras una rápida hidrogenación primaria (cuya energía de activación aparente ya se ha explicado anteriormente que se espera negativa), se dan las mismas reacciones ya representadas en el esquema cinético de la Figura 4.20.

Las ecuaciones diferenciales que describen las etapas de formación y/o desaparición de cada *lump* son las siguientes:

$$\frac{dx_A}{d\tau} = -k_1 x_A x_{H_2} \quad (5.1)$$

$$\frac{dx_C}{d\tau} = k_1 x_A x_{H_2} - k_2 x_C x_{H_2}^\alpha - k_3 x_C x_{H_2}^\alpha - k_6 x_C x_{H_2}^\alpha \quad (5.2)$$

$$\frac{dx_I}{d\tau} = k_2 x_C x_{H_2}^\alpha - k_4 x_I x_{H_2}^\alpha - k_5 x_I x_{H_2}^\alpha \quad (5.3)$$

$$\frac{dx_P}{d\tau} = k_3 x_C x_{H_2}^\alpha + k_4 x_I x_{H_2}^\alpha \quad (5.4)$$

$$\frac{dx_M}{d\tau} = k_5 x_I x_{H_2}^\alpha + k_6 x_C x_{H_2}^\alpha \quad (5.5)$$

Para cerrar el balance de materia, en el cálculo de las concentraciones a partir de las medidas cromatográficas se ha tenido en cuenta la fracción de hidrógeno incorporada en la corriente de hidrocarburos, η (Ec. (4.11)).

Los valores de las constantes cinéticas a la temperatura de referencia (390 °C), de las energías de activación y del orden de reacción α se han calculado a partir del ajuste de los datos experimentales de concentración (x_i), a los valores de estas concentraciones obtenidos por integración numérica de las Ecs. (5.1)-(5.5). El ajuste se llevó a cabo mediante la minimización de la función de la suma de errores al cuadrado de la regresión (SSR) siguiendo el algoritmo descrito en el Apéndice A.

5.5.3. PARAMETROS CINETICOS

El valor del orden de reacción respecto al hidrógeno (α) disminuye respecto al calculado en la Fase 2 y se fijó en 1 en aras de que el modelo gane consistencia mecanística. En la Figura 5.19 se observa el buen ajuste de las concentraciones calculadas con el modelo cinético a los datos experimentales, en todo el intervalo de concentraciones del estudio.

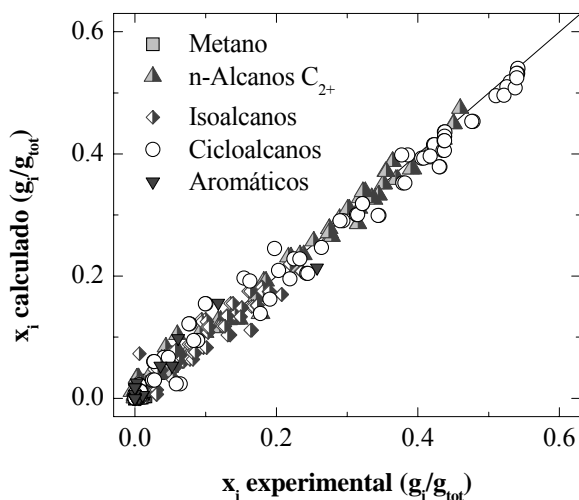


Figura 5.19. Diagrama de partición para el modelo cinético del hidrocrackeo de tolueno.

En la Tabla 5.4 se muestran los valores calculados de los parámetros cinéticos (constante a 390 °C, factor preexponencial y energía de activación) de cada una de las etapas de reacción del esquema cinético (Figura 5.18). La suma de errores al cuadrado de la regresión es 0.288, mientras que la varianza es $3.85 \cdot 10^{-4}$.

Cabe señalar que también se ha estudiado un modelo cinético que considera la reversibilidad de la hidrogenación primaria, cuantificada mediante una constante de equilibrio aparente (la desproporcionación hace que no exista un constante de equilibrio unívoca). Este último modelo no presenta un sensible mejor ajuste, de todas formas este esquema cinético ha de ser particularmente interesante cuando la concentración de cicloalcanos es elevada, es decir, cuando la función ácida no es muy activa, cosa que no sucede en el presente estudio.

Resulta interesante la comparación de los valores calculados de las constantes cinéticas del hidrocrqueo (Tabla 5.4) con los valores correspondientes a las mismas etapas en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano (Tabla 4.6). Esta comparación se puede hacer teniendo en cuenta que las constantes cinéticas en este último caso se refieren a la masa de catalizador, por lo tanto son equiparables multiplicándolas por 4 (el catalizador z15 tiene un 25 %_m de zeolita HZSM-5). De la comparación se deduce que en la etapa directa de hidrocrqueo de tolueno existe: (i) Sustancial mayor velocidad de formación de isoalcanos (k_2), los cuales provienen de la ruptura endocíclica o de la isomerización de n-alcanos. (ii) Mayor velocidad de desaparición de isoalcanos para dar n-alcanos (k_4) y metano (k_5). (iii) Notable menor capacidad de desalquilación de cicloalcanos.

Tabla 5.4. Parámetros cinéticos del modelo de hidrocrqueo de tolueno ($\alpha = 1$).

Cte.	Reacción	$k_i^{390^\circ\text{C}}$	k_i^0	Unidades	Ea (kJ/mol)
k_1	Hydrogenación	988 ± 55	$(4.88 \pm 0.87) 10^{-6}$	$\frac{g_{Hy}^S}{g_{zeo} h}$	-105 ± 5
k_2	Craqueo hidrog. (Primario, RO)	41.7 ± 1.7	$(7.78 \pm 0.32) 10^9$	$\frac{(g_{Hy}^S)^2}{g_{H_2} g_{zeo} h}$	104 ± 2
k_3	Craqueo hidrog. (Primario, RO)	66.1 ± 2.3	$(7.02 \pm 0.24) 10^{11}$	$\frac{(g_{Hy}^S)^2}{g_{H_2} g_{zeo} h}$	127 ± 2
k_4	Craqueo hidrog. (Secundario)	2.16 ± 0.41	$(6.67 \pm 0.87) 10^8$	$\frac{(g_{Hy}^S)^2}{g_{H_2} g_{zeo} h}$	107 ± 8
k_5	Craqueo hidrog. (Secundario)	0.43 ± 0.25	$(5.7 \pm 0.2) 10^{12}$	$\frac{(g_{Hy}^S)^2}{g_{H_2} g_{zeo} h}$	166 ± 12
k_6	Desalquilación (Terciario)	0.55 ± 0.06	$(2.75 \pm 0.45) 10^{10}$	$\frac{(g_{Hy}^S)^2}{g_{H_2} g_{zeo} h}$	135 ± 21

Merece especial atención la comparación entre la etapa individual de hidrogenación del tolueno y esta etapa integrada en el hidrocrqueo. Cabe destacar en primer lugar que gracias a las ventajas de integración de las dos etapas, la velocidad de esta etapa es notablemente más elevada en el hidrocrqueo. Ahora bien, la comparación de las

constantes cinéticas no es posible, debido a causas ya apuntadas para el establecimiento de las ecuaciones del modelo cinético: (i) La desproporción del tolueno a benceno y xilenos, cuyas constantes de hidrogenación son diferentes; (ii) La no consideración de la reversibilidad de la hidrogenación, por la eliminación real de la misma gracias a la etapa de craqueo y por la imposibilidad de considerar las tres hidrogenaciones individualmente (de benceno, tolueno y xilenos). En consecuencia y por las mismas causas que llevan a aceptar una energía de activación aparente negativa para esta etapa, debe considerarse el carácter de constante cinética aparente para los valores calculados de k_1 .

5.5.4. SIMULACION

En la Figura 5.20 se han comparado los resultados de la composición en la corriente hidrocarbonada calculados con el modelo cinético (líneas) con los datos experimentales (puntos), en un intervalo de tiempos espaciales de 0-0.35 h, para 400 °C y $P_{H_2} = 59$ bar.

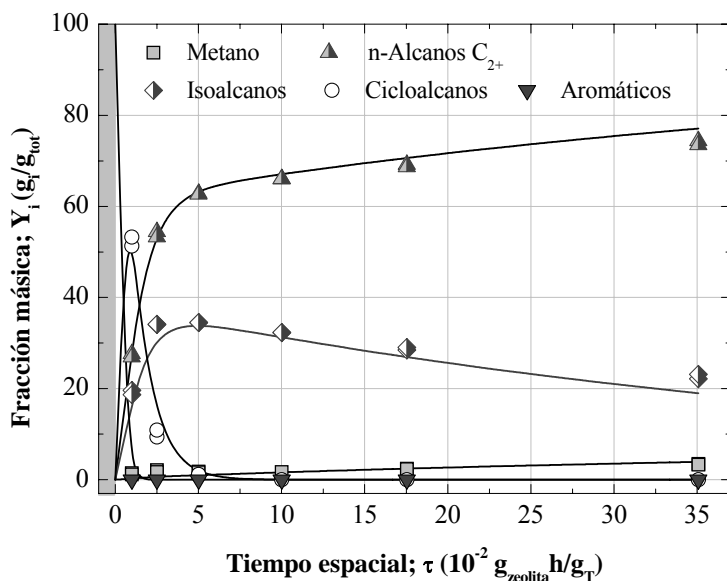


Figura 5.20. Comparación de los datos de composición (fracción másica en la corriente de hidrocarburos Y) dados por el modelo (líneas) con los datos experimentales (puntos). $Pt/z15$, 400 °C, $P_T = 1$ bar y $P_{H_2} = 59$ bar.

El modelo cinético (Ecs. (5.1)-(5.5)) conjuntamente con los valores de las constantes cinéticas dadas en la Tabla 5.4 son las herramientas para la simulación del hidrocrqueo de tolueno representada en la Figura 5.20 (resultados representativos de la bondad del modelo cinético en todo el intervalo estudiado de condiciones experimentales).

Mediante simulación se han trazado mapas de composición de los diferentes *lumps* en función de las condiciones de operación. Como ejemplo se muestra la Figura 5.21, correspondiente a un mapa de temperatura-tiempo espacial análogo al representado en la Figura 4.23.

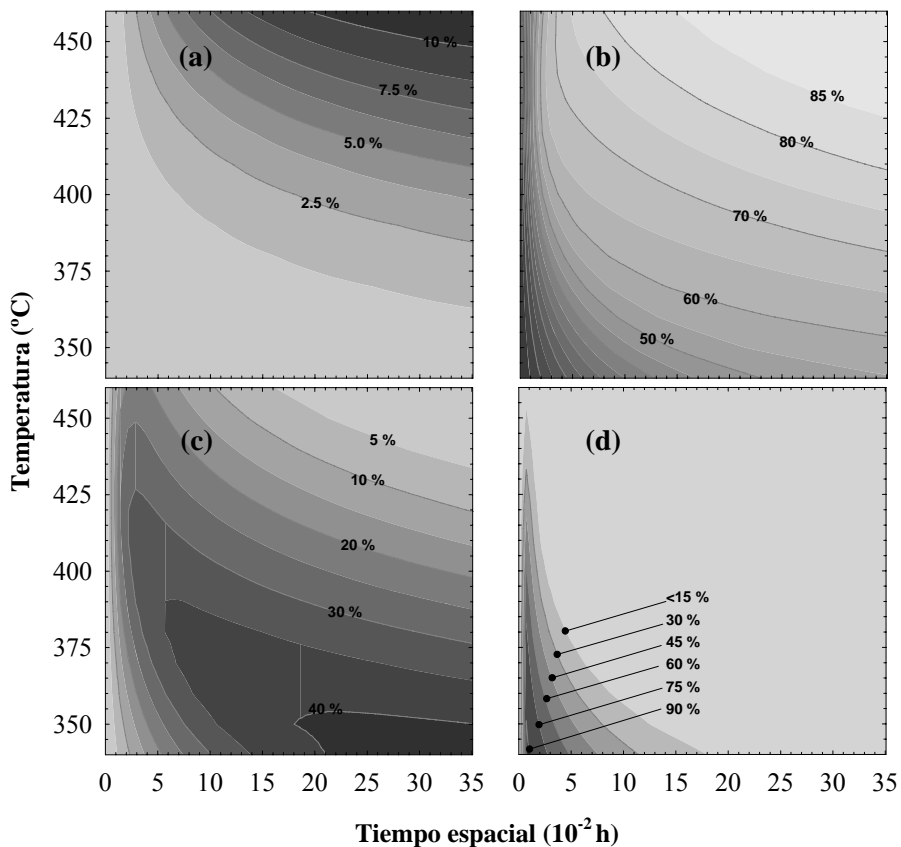


Figura 5.21. Efecto de la temperatura y el tiempo espacial en el reactor sobre la composición (porcentaje másico en la corriente hidrocarbonada; %_m) de diferentes *lumps*: Gráfica **a**, metano. Gráfica **b**, n-alcenos C₂₊. Gráfica **c**, isoalcenos. Gráfica **d**, cicloalcenos. $P_T = 1 \text{ bar}$ y $P_{H_2} = 59 \text{ bar}$.

Los resultados de la Figura 5.21 (las zonas más claras corresponden a las concentraciones óptimas de cada *lump*), entre otros, permiten la optimización de las variables de proceso en aras de maximizar la producción de n-alcános C_{2+} . En dicha Figura 5.21 se observa, además, que el óptimo de las condiciones de operación corresponde a una temperatura de 410-420 °C y tiempo espacial superior a 0.30 h (zona más clara de la Figura 5.21b). Todos estos resultados ponen de relieve que la simulación permite predecir la composición a la salida del reactor en una amplio abanico de condiciones experimentales como las aquí estudiadas. Además, se comprueba que el efecto de las variables de operación así como la distribución final de productos se encuentra fielmente descrito por el modelo.

Haciendo una valoración global del modelo se concluye que la simulación con el mismo predice fielmente los efectos fundamentales de las variables de proceso, como:

- (i) El metano sólo tiene una concentración apreciable a elevados tiempos espaciales y elevadas temperaturas (Figura 5.21a).
- (ii) Los n-alcános C_{2+} se forman rápidamente sobre todo a temperaturas superiores a 350 °C (Figura 5.21b) y por encima de esta temperatura el rendimiento presenta un incremento poco significativo pero que es más notable que en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano, segunda etapa del proceso ARINO[®] (Figura 4.23b).
- (iii) El rendimiento de isoalcános (Figura 5.21c) es sustancialmente mayor que en la segunda etapa del proceso ARINO[®] (Figura 4.23c). El máximo es 40 %_m frente al 28 %_m. Además, en todos los casos alcanza un máximo en su evolución respecto al tiempo espacial y a la temperatura.
- (iv) Existe una rápida e irreversible formación de cicloalcános (Figura 5.21d), alcanzándose un máximo a bajas temperaturas y tiempos espaciales ($Y_C = 90$ %_m).

Capítulo VI

Hidroprocesado de Gasolina de Pirólisis



Todas las palabras que contengan “piro” producen un atasco inmediato. Un, dos...
Pirólisis.

Lulu

6. HIDROPROCESADO DE GASOLINA DE PIROLISIS

El elevado índice de octano de la gasolina de pirólisis (PyGas, corriente secundaria del *steam cracking*) justifica su habitual adición al *pool* de gasolina. Esta es una razón para explicar que las pocas publicaciones sobre el hidrot ratamiento de esta corriente versen sobre la eliminación de dienos (Simon y cols., 1996; Hoffer y cols., 2002, 2004). Las nuevas composiciones de la gasolina (Tabla 1.1), exigidas por las severas legislaciones medioambientales, tienen una relevante incidencia en el presente y futuro de la gasolina de pirólisis, debido a su alto contenido en aromáticos y en particular de benceno. Por todo ello, es urgente el desarrollo de nuevas rutas de valorización de esta corriente.

Entre las alternativas de valorización de la gasolina de pirólisis, resulta muy interesante (porque significa el reciclado de esta corriente) el hidro craqueo para producir selectivamente n-alcanos C_{2+} , utilizando el hidrógeno también co-producto del *steam cracking* y obteniendo así una alimentación óptima para esta unidad (Weitkamp y cols., 2001; Ringelhan y cols., 2004).

Los resultados del Apartado 5, obtenidos con el tolueno como reactante modelo, han puesto de manifiesto las ventajas del hidro craqueo de aromáticos en una etapa respecto al proceso en dos etapas (hidrogenación y posterior ruptura del anillo), para el objetivo apuntado de maximizar la producción de los n-alcanos y minimizar la de aromáticos y metano.

El objetivo fundamental de este Apartado ha sido extender el estudio del proceso a la gasolina de pirólisis, en base al conocimiento adquirido en el hidro craqueo de tolueno (en una y dos etapas), para analizar el efecto de las variables de proceso y delimitar los intervalos más adecuadas de las mismas, sentando las bases para un posterior modelado cinético. El objetivo final es tener datos para el diseño del reactor y sentar las bases de la extrapolación a escala industrial del proceso.

En base al conocimiento adquirido en los Apartados anteriores, los catalizadores estudiados han sido tres bifuncionales (Pt/Z15, Pt/Z19 y Pt/Z95) y uno híbrido (Pt/z15), todos ellos basados en 0.5 %_m Pt/HZSM-5, cuyas propiedades se han detallado en el Apartado 5.1 y cuya actividad y selectividad ha sido ya previamente evaluada en el hidro craqueo de tolueno (Apartado 5), en la hidrogenación de tolueno (catalizador Pt/ γ -Al₂O₃, Apartado 3) y en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano (catalizador z15, Apartado 4). La selección de estos catalizadores está basada en el objetivo de cubrir un amplio intervalo de propiedades ácidas de la zeolita HZSM-5, las cuales son

determinantes en el comportamiento cinético y en particular en la selectividad de n-alcános, tal como se ha comprobado en los apartados anteriores.

El resto de condiciones experimentales estudiadas en este Apartado han sido establecidas desde la perspectiva de las unidades de hidrocrqueo industrial. Se ha prestado un particular interés al conocimiento del umbral de la desactivación del catalizador, aspecto que industrialmente y por su relación con el requerimiento de hidrógeno dará lugar a alternativas de proceso, sin y con regeneración del catalizador, en este segundo caso reduciendo los requerimientos de hidrógeno.

6.1. PROPIEDADES DE LA ALIMENTACION

La gasolina de pirólisis fue suministrada por *Repsol YPF* y procede de su planta de craqueo con vapor de la refinería de Tarragona (existe otra en la refinería de Puertollano). El análisis de su composición se ha realizado por GC-MS, siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 2.4.3. Los resultados, como distribución de productos con diferente número de átomos de carbono, se muestran en la Tabla 6.1 y se han representado en la Figura 6.1.

Tabla 6.1. Composición (en porcentaje en masa, %_m) de la gasolina de pirólisis.

	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	Tot.
n-Alcanos		3.8	0.4	0.3							4.4
Isoalcanos		1.8	2.4	0.3	0.4	0.0	0.1				5.0
Alquenos	1.9	6.7	4.2	0.9							13.7
Cicloalcanos		0.5	2.6	1.1	1.7	0.3	0.6	0.1	0.1		7.1
Aromáticos			35.2	14.7	9.3	4.9	4.2	0.0	1.4	0.2	69.8
Tot.	1.9	12.8	44.7	17.2	11.4	5.2	4.9	0.1	1.5	0.2	100

En total, el porcentaje de compuestos insaturados (alquenos, aromáticos y cicloalcanos) es del 90.6 %_m. Dentro de los alquenos presentes, que suponen un 13.7 %_m, el 9.3 %_m corresponden a dienos que pueden polimerizar y formar gomas en su combustión o en cualquier proceso de tratamiento térmico (Hoffer y cols., 2002, 2004). En el sistema experimental utilizado en este estudio, este problema se ha solventado reduciendo el recorrido de la alimentación al reactor.

La concentración de aromáticos, es aproximadamente del 70 %_m o 68 %_{mol} y refiriéndose a esta fracción, el 50.4 %_m es benceno, seguido por el 21.0 %_m de tolueno, 9.7 %_m de xilenos y 2.1 %_m de etilbenceno. Los compuestos de mayor tamaño molecular son el naftaleno, el 1 y 2-metilnaftaleno, bifenilo y metilbifenilo. Todos ellos pueden presentar problemas difusionales en la zeolita HZSM-5, sin embargo la acidez de la superficie exterior de los cristales de la zeolita HZSM-5 y la propia acidez (aunque poca y de moderada fuerza ácida) de los componentes (alúmina y bentonita) de la matriz del catalizador puede contribuir a craquear (con una contribución importante de la desalquilación) esta pequeña fracción de moléculas voluminosas (Torre, 2005).

Tal y como se aprecia en la Figura 6.1 la fracción mayoritaria es la C₆ (benceno), 35.2 %_m, y el peso molecular medio es de 85.8 g/mol. La densidad medida a 15 °C resultó ser de 0.830 g/cm³ y el RON¹ calculado a partir de la relación de Anderson y cols. (1972) de 103. Este elevado octanaje se debe a la gran cantidad de aromáticos presentes en la corriente. El contenido de azufre es de 66 ppm_m que, a pesar de ser un valor moderado, cabe esperar que afecte a la actividad y selectividad de metales nobles, los cuales ya sufren un envenenamiento notable con esta concentración de azufre en el medio de reacción (Simon y cols., 2001; Thomas y cols., 2002; Pawelec y cols., 2003; Qian y cols., 2004; Corro y cols., 2005).

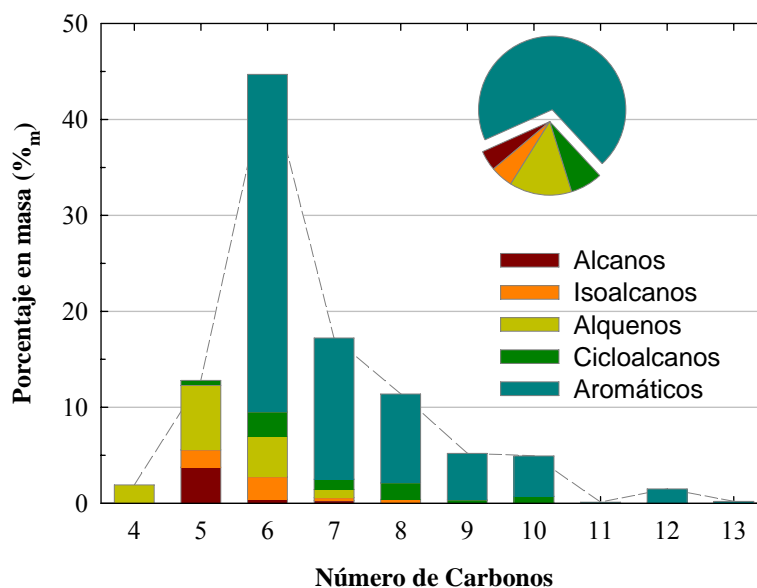


Figura 6.1. Distribución de componentes de la gasolina de pirólisis en base a su número de carbonos y al grupo al que pertenecen (Tabla 2.9).

A partir de los puntos de ebullición de cada compuesto y de su fracción másica se ha calculado la curva de destilación simulada representada en la Figura 6.2. Esta curva pone de manifiesto que la PyGas es una fracción ligera, con un punto de ebullición medio de 80 °C y con casi un 70 %_m de mezcla evaporada a 100 °C.

¹ *Research Octane Number*

Por otro lado, para asegurar el régimen Gas-Sólido en el reactor se realizó una simulación del proceso en *PROII* a partir de la tabla de valores representativos de la curva de destilación simulada (Figura 6.2), gracias a la cual se dedujo que la temperatura en el lecho y en la cámara de precalentamiento debía de ser superior a 140 °C con objeto de evitar la existencia de componentes en estado líquido en el reactor.

Los datos de la curva de destilación simulada de la Figura 6.2 se han ajustado a la ecuación potencial siguiente:

$$T = -4.59 \cdot 10^{-6} Y^4 + 1.62 \cdot 10^{-3} Y^3 - 0.16 Y^2 + 6.07 Y - 4.54 \quad (6.1)$$

donde T está en °C e Y es el correspondiente porcentaje en masa de la mezcla destilada.

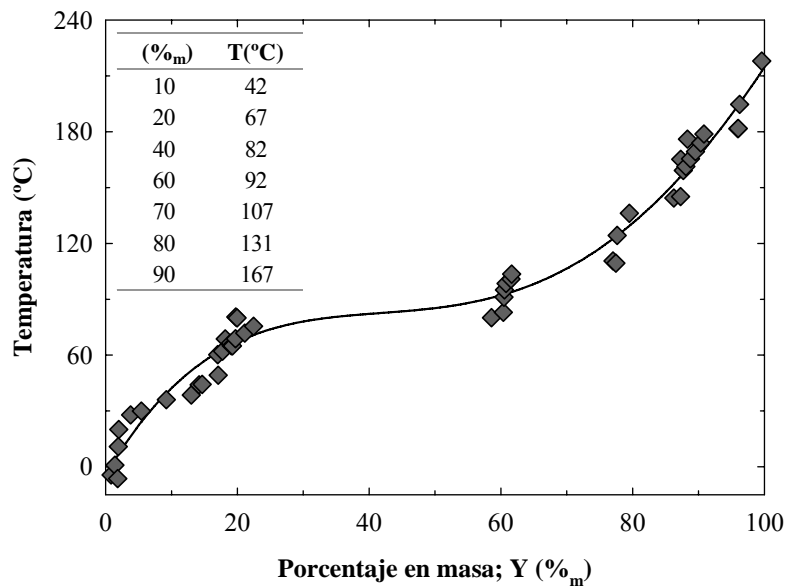


Figura 6.2. Curva de destilación simulada de la gasolina de pirólisis y Tabla de algunos valores característicos de dicha curva.

6.2. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACION

El efecto de las variables de operación se ha estudiado en los siguientes intervalos experimentales, establecidos con el objetivo de representar la operación del reactor de hidrocrackeo industrial:

- $WHSV_{zp} = 4 \text{ h}^{-1}$ (referida a la masa de zeolita pura).
- Tiempo de reacción (TOS) = 0-28 h.
- Presión total = 20-50 bar.
- $P_{PyGas} = 1 \text{ bar}$.
- Temperatura = 350-450 °C.
- $N_{H_2} = 5.2-49.1 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{PyGas}$.
- Velocidad lineal en el lecho = $5.77 \text{ cm}_{CN}/\text{s}$.
- Conversión = 0-100 % (reactor integral).

Los productos de reacción se han agrupado (al igual que en la Fases anteriores de valorización del tolueno), en metano, alquenos (ahora presentes en el medio de reacción en algunas condiciones), n-alcanos C_{2+} , isoalcanos, cicloalcanos y aromáticos.

Ringelhan y cols. (2004) definen la conversión de gasolina de pirólisis como la fracción de líquido convertida en gas. En este trabajo, y en base a la experiencia de apartados anteriores se han preferido definir la conversión como el grado de transformación de los componentes insaturados (alquenos, aromáticos y cicloalcanos), el cual se calcula como la disminución en el reactor de la suma de composiciones de estos componentes:

$$X = (Y_{Alq}^0 + Y_{Arom}^0 + Y_{Ciclo}^0) - (Y_{Alq}^S + Y_{Arom}^S + Y_{Ciclo}^S) \quad (6.2)$$

donde Y_i^S es el rendimiento medido a la salida y reparametrizado en base al balance de masas según la Ec. (2.6) e Y_i^0 es el porcentaje a la entrada dado en la Tabla 6.1.

6.2.1. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION

Los experimentos de diferente duración se han realizado a 400 °C, a diversas presiones totales y con diferentes relaciones molares hidrógeno:PyGas (N_{H_2}) para, de esta forma, analizar el efecto tanto de la formación de coque (presumiblemente en la función ácida) como del envenenamiento con azufre de la función metálica. Atendiendo a que el primer objetivo de este estudio es determinar los umbrales de las condiciones de proceso

para minimizar la desactivación, se ha decidido trabajar con un catalizador híbrido de alta acidez (Pt/z15), por los siguientes motivos, que contribuyen a aumentar la velocidad de desactivación:

- La mayor acidez de la zeolita HZSM-5 favorece la formación de coque (Guisnet y Magnoux, 2001).
- La menor capacidad de producir especies de hidrógeno *spill over* respecto a los catalizadores bifuncionales (Apartado 5.4.2), dificultará la saturación de los precursores de coque, favoreciendo la evolución de éste (Gray y cols., 2000; Venezia y cols., 2004).
- La menor interacción de las fases Pt-HZSM-5 en comparación con los catalizadores bifuncionales puede favorecer la eficacia del envenenamiento por azufre (Reyes y cols., 1997).

En la Figura 7.1 se muestran algunos resultados que resultan ilustrativos del efecto del tiempo de reacción en la conversión de la gasolina de pirólisis. Estos datos ponen de manifiesto que la presión parcial de hidrógeno es la variable más importante para minimizar la desactivación.

A presiones parciales de hidrógeno superiores a 20 bar, no es apreciable la desactivación del catalizador. Sin embargo, el catalizador experimenta una activación inicial evidente en el intervalo 0.5-4 h y transcurrido este tiempo se alcanza el estado estacionario con una actividad constante con el tiempo. Este proceso de activación del catalizador, más rápido al aumentar la presión parcial de hidrógeno, se puede atribuir al aumento de acidez de la zeolita HZSM-5 por la interacción con el sulfuro de hidrógeno generado en los centros metálicos (Navarro y cols., 2000; Pawelec y cols., 2003; Qian y cols., 2004; Bremaud y cols., 2005; Woltz y cols., 2006). Los centros ácidos “extra” generados favorecen las reacciones de craqueo, mejorando la conversión global del catalizador. En base a la menor conversión de gasolina de pirólisis en comparación con la de tolueno para este catalizador (Pt/z15) en las mismas condiciones (la PyGas tiene un 30 %_m de compuestos no-aromáticos), se debe considerar una muy rápida adsorción del azufre en el Pt (no apreciable en la Figura 6.3) que disminuiría la capacidad de saturación de la función hidrogenante del catalizador.

Por otro lado y en base a los resultados de los Apartados 4 y 5, se espera que en este periodo inicial del proceso los centros más fuertemente ácidos, y particularmente los centros Brønsted, sufran una ligera desactivación inicial (no apreciable en la Figura 6.3) en las primeras fases de reacción. Este “equilibrado” de la acidez será más evidente en los

catalizadores calcinados a 450 °C (Pt/Z19 y Pt/Z95) que en los calcinados a 550 °C (Pt/z15 y Pt/Z15).

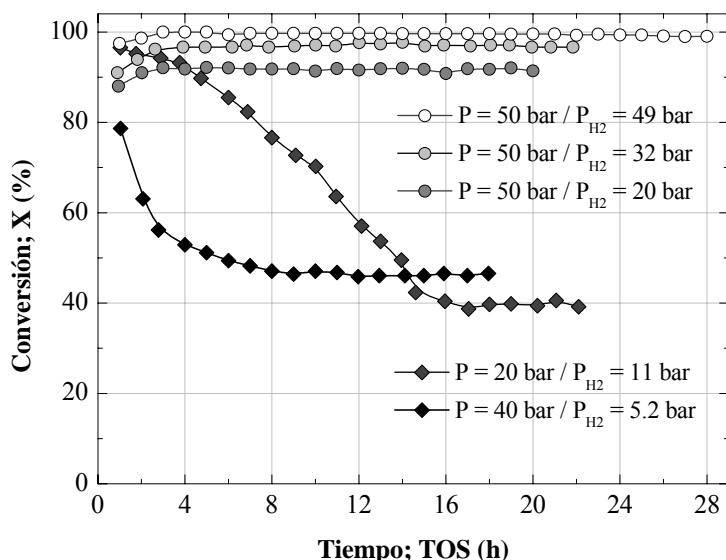
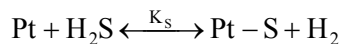


Figura 6.3. Efecto del tiempo de reacción (TOS) en la conversión de la gasolina de pirólisis, en diferentes condiciones. *Pt/z15*, 400 °C, $P_{PyGas} = 1 \text{ bar}$, $WHSV_{zp} = 4 \text{ h}^{-1}$.

La apreciable desactivación cuando la presión parcial de hidrógeno es inferior a 20 bar (Figura 6.3) puede ser potencialmente debida tanto a la deposición de coque en la zeolita como al envenenamiento por azufre del metal, ya que ambos procesos se favorecen al disminuir la presión parcial de hidrógeno. Esta similar tendencia hace difícil discernir qué fenómeno es el origen de la desactivación. Respecto al efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la deposición de coque, recordar que ya ha sido estudiado en los apartados 4 y 5. El azufre, por su parte, presenta el siguiente equilibrio de adsorción (Bartholomew y Pannell, 1982; Mccarty y cols., 1983; Barbier y cols., 1986; Marecot y cols., 1992a, b):



En consecuencia, el aumento de la presión parcial de hidrógeno y el aumento de la temperatura contribuyen a disminuir la cantidad de azufre que queda adsorbida sobre el catalizador en el equilibrio.

En la Figura 6.4 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión y de la selectividad. Las condiciones (400 °C, 20 bar, $P_{H_2} = 11$ bar) corresponden a una rápida desactivación, y la evolución de productos intermedios y finales resulta útil para discernir sobre la coexistencia o no de las dos formas de desactivación.

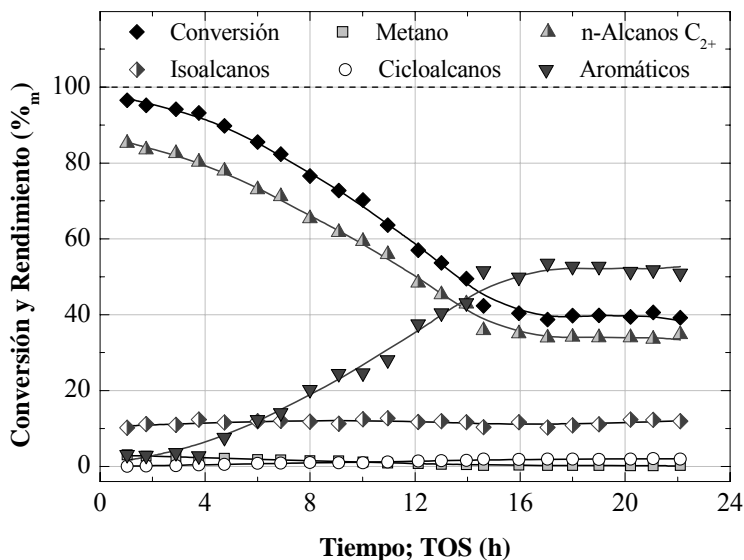


Figura 6.4. Efecto del tiempo de reacción en la conversión y en el rendimiento de diferentes productos. *Pt/z15*, 20 bar, 400 °C, $N_{H_2} = 11$, $WHSV_{zp} = 4 h^{-1}$.

Los resultados de la Figura 6.4 ponen de manifiesto la existencia de dos periodos en los que el comportamiento cinético del catalizador es significativamente diferente. En las primeras 17 h disminuye notablemente la conversión, con el consiguiente aumento gradual de la concentración de aromáticos a la salida del reactor. Este descenso de la conversión lleva aparejado un descenso igualmente notable del rendimiento de n-alcanos C₂₊, mientras que en este periodo el rendimiento de cicloalcanos aumenta muy ligeramente y el de metano disminuye. Estos resultados ponen de manifiesto que en este primer periodo la desactivación corresponde fundamentalmente al deterioro de la actividad de los centros metálicos por adsorción de azufre, con la consiguiente atenuación de su actividad hidrogenante.

Transcurrido este primer periodo se alcanza prácticamente el equilibrio de adsorción del azufre, al que sigue un lento proceso de desactivación en el que el origen fundamental es la continua y lenta deposición de coque sobre los centros ácidos de la zeolita. En

consecuencia, hay una lenta disminución de la selectividad de n-alcenos C_{2+} con el consiguiente aumento de la selectividad de compuestos intermedios en el esquema de reacción (cicloalcanos e isoalcanos). Además, obviamente la desactivación de cada función del catalizador contribuirá a la atenuación del efecto sinérgico correspondiente, anteriormente comentado.

En los experimentos realizados con baja presión parcial de hidrógeno (5 bar) se ha observado en la corriente de productos la formación de aromáticos polinucleares (PAH) a bajos tiempos de reacción, sobre todo 1-metilnaftaleno. Este hecho se debe a la actividad inicial de los centros más fuertemente ácidos de la zeolita HZSM-5, que son responsables de la condensación de anillos bencénicos (Sato y cols., 1999). Ahora bien, la eliminación rápida de este tipo de centros hace que según transcurre la reacción se observe un menor rendimiento de estos productos de reacción. Cuando la presión parcial de hidrógeno es elevada la formación de PAH no es apreciable.

En base a los resultados mostrados en la Figura 6.3 y 6.4 se ha decidido trabajar en los experimentos sucesivos bajo una presión parcial de hidrógeno mínima de 20 bar, para así minimizar la desactivación del catalizador y evitar la formación de productos pesados alejados de los objetivos, como el metilnaftaleno. Por otro lado, en aras de “equilibrar” la función ácida (eliminación de los centros fuertemente ácidos y/o centros Brønsted que son deshidroxilados en los primeros instantes de reacción) los datos de comportamiento cinético de los catalizadores que se analizan posteriormente se han obtenido tras 2 h de reacción sin análisis de los productos.

Hay que señalar la importancia que puede tener en el proceso industrial el compromiso entre los requerimientos de presión parcial de hidrógeno y los inconvenientes asociados a la desactivación y consiguiente regeneración del catalizador cuando se reduce esta variable. Este análisis queda fuera del alcance de esta Tesis aunque sí puede apuntarse el interés de cuantificar el efecto sobre la desactivación de otras variables de proceso (tiempo espacial, temperatura) o de la composición del catalizador (relación función metálica/función ácida, acidez de la zeolita HZSM-5, otras zeolitas, etc.), así como del estudio de la regenerabilidad de las funciones metálica y ácida o la propuesta de estrategias como la disposición de "trampas" de Ni para retener el azufre de la alimentación. Se abren aquí unas perspectivas de estudio de gran interés para la viabilidad comercial del proceso y cuya dificultad experimental es grande, en primer lugar por la elevada duración de los experimentos para el estudio de la desactivación.

6.2.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Como ejemplo del efecto de esta variable, en la Figura 6.5 se muestra el efecto de la temperatura en la conversión y en el rendimiento, para el catalizador híbrido Pt/z15, a una presión parcial de hidrógeno de 30 bar.

Se puede observar como, a diferencia de lo visto en el Apartado 5 en el hidro craqueo de tolueno (Figura 5.4), la conversión no es completa en todo el intervalo de temperatura para este tiempo espacial. Considerando que la velocidad de hidrogenación del benceno (compuesto mayoritario de la PyGas) es aproximadamente el doble que la del tolueno en este tipo de catalizadores (Stanislaus y Cooper, 1994; Cooper y Donnis, 1996), se puede pensar en primer lugar en la existencia de una rápida desactivación del Pt (a cortos tiempos de reacción, casi instantánea y no observable en la Figura 6.3).

A 350 °C (Figura 6.5) la hidrogenación de los anillos aromáticos coexiste con la ruptura de los naftenos generados de la saturación primaria y consecuentemente el rendimiento de ROP es superior al 60 %_m. Al aumentar la temperatura el craqueo hidrogenolítico secundario y terciario está cada vez más favorecido y el contenido de aromáticos se minimiza a 375 °C. El ligero aumento del contenido de aromáticos por encima de 400 °C podría explicarse por el aumento de la velocidad de desactivación por azufre del Pt, aunque puede contribuir al mismo la desproporción del tolueno a estas temperaturas.

Globalmente, los resultados cinéticos para el hidro craqueo de la gasolina de pirólisis son cualitativamente similares a los descritos para el hidro craqueo de tolueno (Apartado 5.2.1), salvo por la desactivación inicial de la función metálica hidrogenante, que conduce a un estado de equilibrio de adsorción del sistema Pt-S a partir del cual, y con la suficiente presión parcial de hidrógeno, la actividad catalítica es estacionaria.

De los resultados de la Figura 6.5 cabe destacar que a 425 °C se obtiene una corriente de composición óptima (78 %_m de n-alcanos C₂₊, 15 %_m de isoalcanos, 2 %_m de metano y 5 %_m de aromáticos) para ser realimentada a la unidad de craqueo con vapor. La conversión elevada (prácticamente del 100 % aumentando ligeramente el tiempo espacial respecto al de la Figura 6.5, o la presión parcial de hidrógeno) pone de manifiesto que la zeolita HZSM-5 no presenta problemas difusionales relevantes que limiten la conversión de las moléculas más voluminosas y que su selectividad de forma, adecuada para el hidro craqueo del tolueno, lo es también para el hidro craqueo de la gasolina de pirólisis.

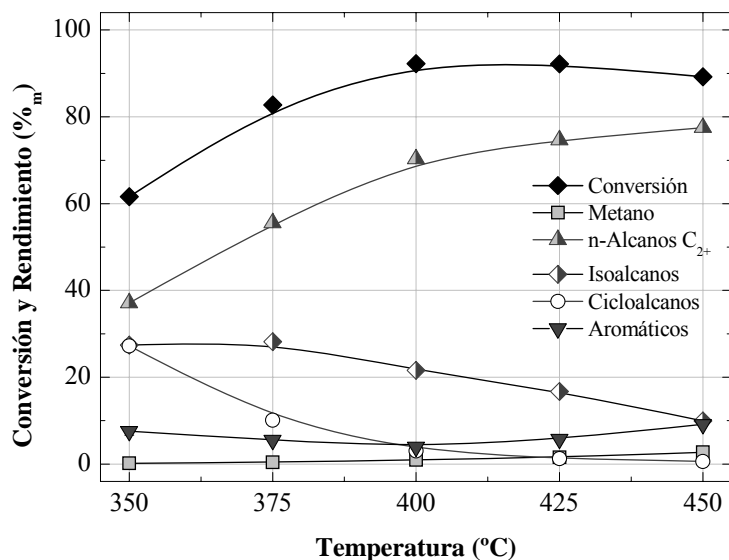


Figura 6.5. Efecto de la temperatura en la conversión y en los rendimientos. Pt/z15, 50 bar, $N_{H_2} = 30$, $WHSV_{zp} = 4 h^{-1}$.

6.2.3. EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DE HIDROGENO

Para analizar la actividad exclusiva de la fase metálica se ha definido un nuevo término de conversión, de forma que sólo considera la eliminación de dobles enlaces:

$$X_{HYG} = (Y_{Alq}^0 + Y_{Arom}^0) - (Y_{Alq}^S + Y_{Arom}^S) \quad (6.3)$$

Considerando que la hidrogenación tiene lugar fundamentalmente en la función metálica, más activa en esta etapa que la función ácida (hecho ya comprobado en el Apartado 3.6.5), el término de conversión X_{HYG} se puede considerar que se refiere a la actividad del Pt, mientras que la diferencia $(X - X_{HYG})$ a la actividad de la zeolita HZSM-5. Ahora bien, tal como ha quedado demostrado existe una sinergia entre las funciones, debida no sólo a la eliminación de las limitaciones termodinámicas de la hidrogenación, sino también a los fenómenos cinéticos favorecidos por la integración de las etapas: (i) La saturación en la función metálica de los intermedios (ión carbenio) y de los productos (alquenos) del craqueo que se generan en la función ácida; (ii) la activación del craqueo

protolítico por *spill over* del hidrógeno y su transporte desde la función metálica hacia los centros ácidos; (iii) la compensación térmica y mejor satisfacción de los requerimientos de calor del craqueo endotérmico de los centros ácidos, mediante el transporte desde los centros metálicos adyacentes.

Para cuantificar la relevancia relativa en el proceso global de cada una de las tres reacciones principales (isomerización, escisión- β y escisión protolítica) se van a mostrar los resultados del índice CMR (Ec. (4.1)) y de un nuevo parámetro, R_6 , análogo al índice R_7 (Ec. (4.3)), pero aplicable a la gasolina de pirólisis cuya fracción mayoritaria son los C_6 (benceno):

$$R_6 = \frac{Y_{2MP}}{Y_{2MP} + Y_{3MP} + Y_{dMB} + Y_{n-C_6}} \quad (6.4)$$

donde Y_i son los rendimientos de: 2MP, 2-metilpentano; 3MP, 3-metilpentano; dMB, dimetilbutano; n- C_6 , n-hexano.

El índice R_6 cuantifica la relevancia de la escisión- β (Y_{2MP} máximo) frente a la isomerización y el craqueo protolítico de los isómeros en la etapa de ruptura del anillo de los productos de la hidrogenación del benceno (molécula mayoritaria en la gasolina de pirólisis).

El efecto de la presión parcial de hidrógeno se ha estudiado manteniendo constantes la presión total (50 bar) y la presión parcial de gasolina de pirólisis (1 bar), para lo cual en determinadas condiciones ha sido necesario introducir nitrógeno como inerte. Como ejemplo representativo del efecto de la concentración de hidrógeno, se han relacionado en la Tabla 6.2 los resultados de la conversión, los rendimientos y diversos índices de reacción, para el catalizador Pt/Z15 a 350 °C.

Tal y como se aprecia en la Tabla 6.2, al aumentar la presión parcial de hidrógeno aumentan tanto la conversión de hidrogenación como la de ruptura de anillo, dado que ambas etapas se ven favorecidas por este reactivo. Por otro lado, en analogía con los resultados para el hidrocrqueo de tolueno, al aumentar la presión parcial de hidrógeno se favorecen simultáneamente las reacciones de craqueo protolítico, escisión- β e isomerización, lo que tiene como consecuencia una corriente de salida con mayor contenido en metano, n-alcanos C_{2+} e isoalcanos.

A pesar de que el rendimiento de metano aumenta al aumentar la presión parcial de hidrógeno, el CMR disminuye como fruto de que en las condiciones de la Tabla 6.2 (350 °C) está más favorecida la isomerización y el resultado es que aumenta en mayor medida el rendimiento de isobutano (denominador de la Ec. (4.1)).

Por otro lado, el índice R_6 aumenta con la presión parcial de hidrógeno, en las condiciones de la Tabla 6.2, debido a que al aumentar la presión parcial de hidrógeno se favorece la hidrogenación de los alquenos generados por escisión- β .

Tabla 6.2. Efecto de la presión parcial de hidrógeno en la conversión, en los rendimientos y en diversos índices de reacción. *Pt/Z15, 50 bar, 350 °C.*

	20 bar	30 bar	40 bar	49 bar
X (%)	51.50	57.40	61.29	67.10
X _{HYG} (%)	93.65	99.16	99.92	99.92
Y _{metano}	0.12	0.17	0.20	0.24
Y _{n-alcanos C2+}	33.69	36.06	37.35	40.22
Y _{etano}	2.29	2.08	1.93	2.06
Y _{propano}	11.36	12.04	12.41	13.70
Y _{butano}	4.59	4.71	4.84	5.33
Y _{n-alcanos C5+}	15.44	17.24	18.17	19.13
Y _{isoalcanos}	21.24	24.30	26.48	28.91
Y _{cicloalcanos}	38.63	37.88	34.99	29.74
Y _{alquenos}	0.00	0.00	0.00	0.00
Y _{aromáticos}	5.30	0.70	0.07	0.07
CMR	0.49	0.37	0.32	0.31
R ₆	0.34	0.38	0.40	0.44

Con objeto de establecer regiones de las condiciones de operación correspondientes al control de cada reacción individual, en la Figura 6.6 y mediante un diagrama de presión parcial de hidrógeno vs. temperatura se muestran las isocuantas de los índices CMR (Figura 6.6a) y R_6 (Figura 6.6b) para el catalizador Pt/Z15 y para el resto de las condiciones de operación constantes. Se puede observar que a bajas temperaturas y presiones parciales de hidrógeno los valores de ambos índices son pequeños, lo que se debe a que la reacción predominante es la isomerización. Aumentando la temperatura por encima de 375 °C y la presión parcial de hidrógeno por encima de 45 bar el índice R_6 alcanza su máximo, lo que se debe a que la escisión- β tiene mayor energía de activación

que la isomerización y a que además se ve favorecida al aumentar la velocidad de hidrogenación de los alquenos generados. Por último, en condiciones aún más severas (temperaturas y presiones parciales de hidrógeno más elevadas), empieza a dominar el craqueo protolítico y el índice CMR alcanza su máximo (R_6 un mínimo).

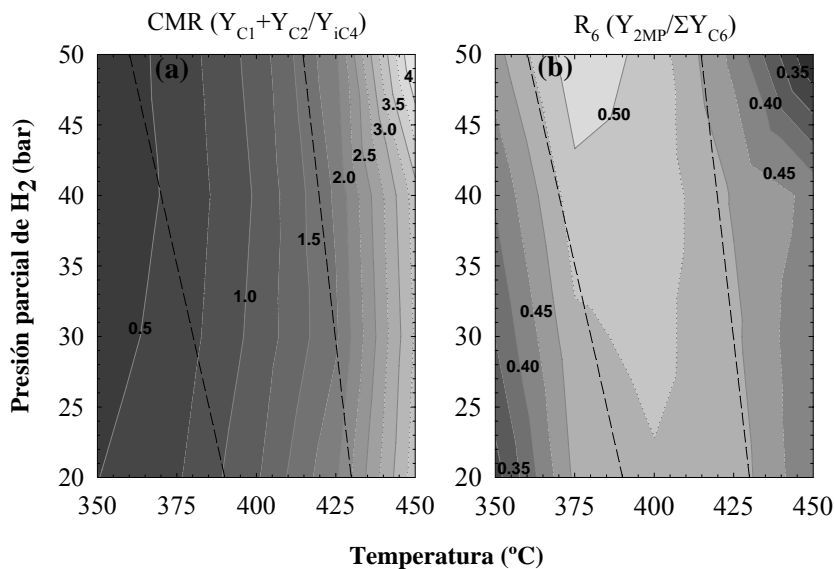


Figura 6.6. Efecto de la temperatura y de la presión parcial de hidrógeno en los índices de reacción (isocuantas): Gráfica **a**, CMR. Gráfica **b**, R_6 . Pt/Z15. 50 bar, $WHSV_{zp} = 4 \text{ h}^{-1}$.

6.3. EFECTO DEL CATALIZADOR

En este Apartado se pretende incidir en la relación que existe entre las propiedades de los catalizadores y su actividad-selectividad. Se hará especial hincapié en las dos propiedades fundamentales que maximizan el rendimiento a n-alcanos C_{2+} : La acidez total y la interacción Pt-HZSM-5.

En la Figura 6.7 se muestra el efecto del catalizador y de la temperatura sobre el índice CMR (Ec. (4.1)) para varios catalizadores. Se ha tomado como representativo el valor de presión parcial de hidrógeno de 49 bar. En afinidad con los resultados mostrados en la Figura 5.14 (mismos catalizadores y condiciones muy similares, pero en el hidrocrqueo de tolueno), el catalizador bifuncional Pt/Z15 presenta mayor actividad en el craqueo protolítico que su homólogo híbrido Pt/z15. Este hecho, como se ha explicado en el Apartado 5, se debe a que el *spill over* de hidrógeno, responsable de la hidrogenación del ión carbenio, está favorecido cuando el Pt se encuentra en íntimo contacto con la zeolita HZSM-5 donde se produce el craqueo. Por otro lado, en concordancia con los resultados de los Apartados 4.4 y 5.4, el craqueo protolítico es más eficaz cuando se aumenta la acidez total de la zeolita HZSM-5 ($Z15 > Z19 > Z95$) en el catalizador bifuncional.

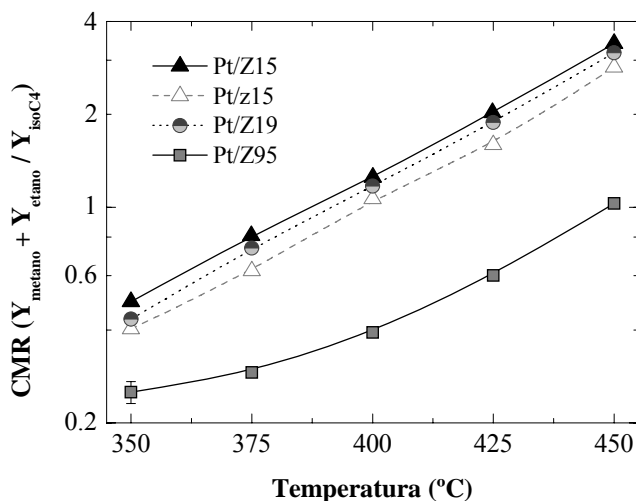


Figura 6.7. Efecto de la temperatura y del catalizador en el índice CMR (Ec. (4.1)).
50 bar, $N_{H_2} = 49$, $WHSV_{zp} = 4 h^{-1}$.

Dada la complejidad del sistema de reacción estudiado y del complejo efecto de las variables de operación que afectan al comportamiento cinético del catalizador, a continuación se hacen algunas observaciones sobre este comportamiento, distinguiendo dos situaciones correspondientes a la conversión completa de la gasolina de pirólisis (condiciones de interés desde la perspectiva industrial) y a la conversión parcial (condiciones de interés para el estudio cinético).

6.3.1. CONVERSION COMPLETA

El efecto conjunto de la interacción metal-soporte y de la acidez del catalizador queda representado en la Figura 6.8, donde se muestra el rendimiento de metano y n-alcanos C_{2+} a diversas presiones parciales de hidrógeno, para los cuatro catalizadores estudiados y a 450 °C.

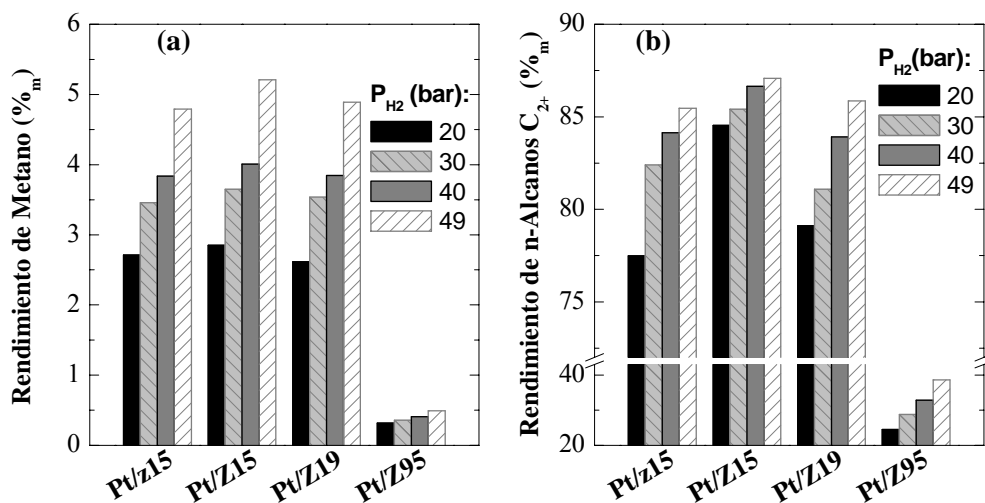


Figura 6.8. Efecto del catalizador y de la presión parcial de hidrógeno en el rendimiento de metano (Gráfica a) y de n-alcanos C_{2+} (Gráfica b). 50 bar, 450 °C, $WHSV_{zp} = 4 h^{-1}$.

Tal y como se aprecia en la Figura 6.8 los rendimientos de metano y n-alcanos aumentan al incrementar la presión parcial de hidrógeno, como fruto de la aceleración de las reacciones de craqueo protolítico. Ahora bien, para la formación de n-alcanos C_{2+}

(Figura 6.8b) esta aceleración (diferencia entre los rendimientos a $P_{H_2} = 49$ y a 20 bar) es más notable con el catalizador híbrido (Pt/z15) y con los bifuncionales de menor acidez (Pt/Z19 y Pt/Z95), lo que se debe a que el catalizador bifuncional más ácido (Pt/Z15) tiene una más eficaz interacción entre sus fases activas de Pt y zeolita HZSM-5, lo que maximiza la cantidad intercambiada de hidrógeno *spill over*, de forma que su comportamiento cinético es menos dependiente de la presión parcial de hidrógeno que el resto de catalizadores. El mayor rendimiento de n-alcanos C_{2+} y este factor de estabilidad apuntado en condiciones de conversión completa, contribuyen a ratificar este catalizador como muy adecuado para el proceso propuesto.

Por otro lado, y en concordancia con resultados anteriores parece que la acidez total de la zeolita (Pt/Z15 > Pt/Z19, Tabla 5.1) y no la concentración de centros fuertes Brønsted (Pt/Z19 > Pt/Z15, Tabla 5.1) es la responsable directa del craqueo hidrogenolítico a partir del cual se forman los n-alcanos. Esto se puede interpretar también atendiendo a la leve desactivación de los centros más fuertemente ácidos del catalizador Pt/Z19 en los primeros instantes de reacción.

6.3.2. CONVERSION PARCIAL

En la Figura 6.9 se han representado los resultados de conversión de la gasolina de pirólisis frente a la acidez total de los catalizadores (medida por DSC de la adsorción diferencial de NH_3), para distintas presiones parciales de hidrógeno. Los resultados corresponden a condiciones para las que la conversión no es completa (350 °C). Considerando que el hidrocraqueo es la integración de dos etapas en serie, se puede observar que a elevados valores de conversión (para los tres catalizadores más ácidos) y por tanto cuando la etapa controlante es la de craqueo hidrogenolítico, la conversión es linealmente dependiente a la acidez total de los catalizadores. A conversiones bajas (para el catalizador menos ácido, Pt/Z95) la etapa controlante es la hidrogenación y no se cumple la linealidad anterior, debido a que la conversión en estas condiciones será, en su mayor parte, debida a la hidrogenación (desaparición de dobles enlaces) y no al craqueo hidrogenolítico., Es decir la conversión en estas condiciones y sobre este catalizador no esta relacionada con sus propiedades ácidas.

Obsérvese, por otro lado, que en estas condiciones de conversión parcial, cuanto mayor es la acidez del catalizador es mayor la dependencia de la conversión respecto a la presión parcial de hidrógeno, efecto contrario al apuntado anteriormente para condiciones de conversión completa.

Desde otro punto de vista, los resultados de la Figura 6.9 ratifican la conclusión, establecida en base a los resultados previos del Apartado 4.4.1 (Figura 4.13), de que la escisión endocíclica e hidrogenolítica de naftenos puede ser utilizada para caracterizar la acidez total de una zeolita HZSM-5, lo que exige trabajar en condiciones de conversión elevada pero, lógicamente, no total.

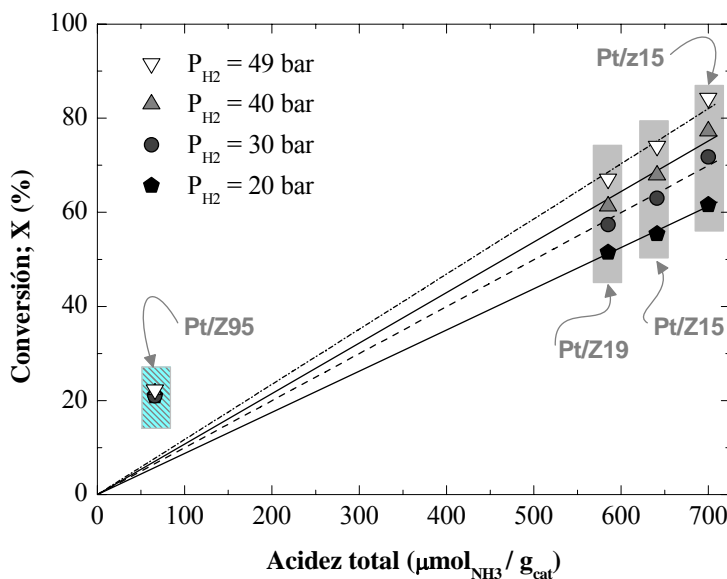


Figura 6.9. Efecto de la acidez total del catalizador y de la presión parcial de hidrógeno en la conversión de gasolina de pirólisis. 50 bar , $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}_{zp} = 4 \text{ h}^{-1}$.

En la Figura 6.10 se muestran los resultados del efecto de la conversión de gasolina de pirólisis en la selectividad de n-alcanos C_{2+} , tomando como representativos los datos a presiones parciales de hidrógeno de 49 bar. La gráfica demuestra que la selectividad de parafinas no es función de la acidez intrínseca del catalizador, sino de la conversión. Eso sí, a mayor acidez, mayor conversión (Figura 6.9), lo que trae consigo el mayor rendimiento de n-alcanos.

Es de destacar, en aras de la viabilidad del proceso, que la selectividad se ve favorecida por la operación con la máxima conversión, lo que simplifica la operación en un reactor de lecho fijo con catalizador en exceso y sin necesidad de recirculación.

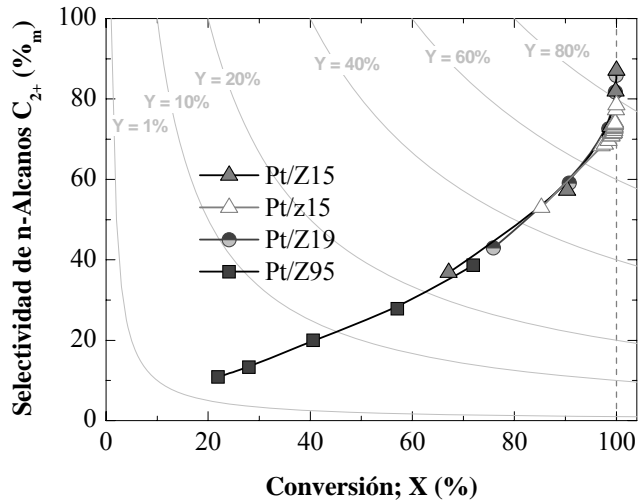


Figura 6.10. Evolución de la selectividad de n-alcanos C_{2+} con la conversión, para los cuatro catalizadores ácidos estudiados. 50 bar , $N_{H_2} = 49$, $WHSV_{zp} = 4 \text{ h}^{-1}$.

Finalmente y en base a estos resultados, se debe decir que el catalizador que optimiza el rendimiento de n-alcanos con una elevada selectividad de n-alcanos C_{2+} , y con una función ácida con una elevada estabilidad térmica, es el catalizador Pt/Z15.

6.4. COMPOSICION DE LA FRACCION DE n-ALCANOS C_{2+}

En los apartados anteriores, excluyendo las Tablas mostradas, no se ha detallado la composición real de la fracción de n-alcenos C_{2+} , tratándose a esta fracción globalmente. Por otro lado, la composición de esta fracción es un resultado de gran importancia para la finalidad de nuestro proceso, la alimentación a la unidad de craqueo con vapor, donde el componente más deseado es el etano, seguido del propano y del butano, en este orden. El etano ofrece rendimientos de eteno más elevados y tiene la menor selectividad de metano en la unidad de craqueo con vapor (Ullmann, 2006).

Como un ejemplo ilustrativo de la composición de la fracción de n-alcenos C_{2+} , en la Figura 6.11 se muestra el efecto de la temperatura y de la presión parcial de hidrógeno en esta composición, para el catalizador Pt/Z15 y el resto de las condiciones de operación constantes. Estos resultados complementan los de la Figura 6.8 en la que se mostraban los rendimientos globales de dichos n-alcenos y de metano.

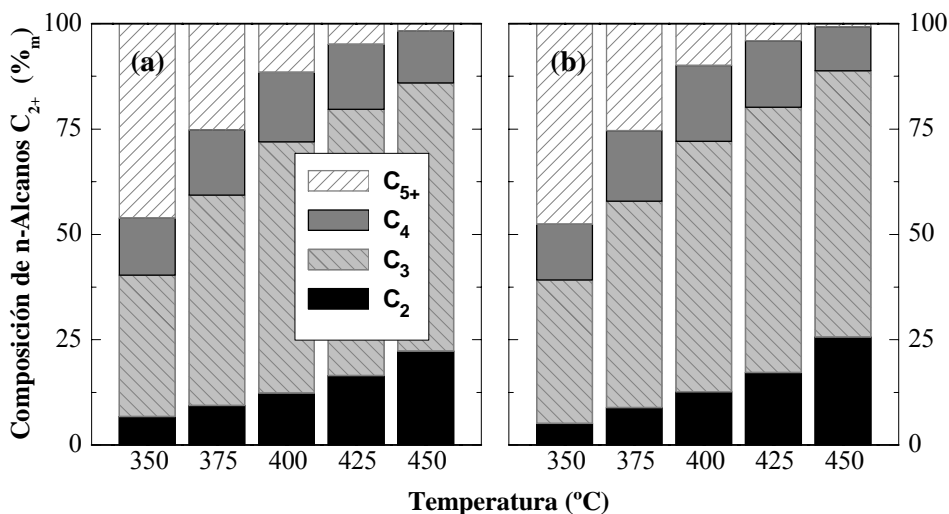


Figura 6.11. Variación de la composición de n-alcenos C_{2+} en función de la temperatura y de la presión parcial de hidrógeno: Gráfica a, 30 bar. Gráfica b, 49 bar. 50 bar , $WHSV_{zp} = 4 \text{ h}^{-1}$.

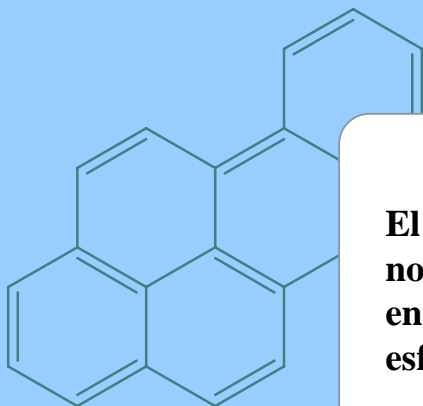
En los resultados de la Figura 6.11 cabe destacar que la temperatura es la variable fundamental que regula la composición de parafinas. La presión parcial de hidrógeno tiene un papel menos relevante, lo que es explicable en base a la mayor capacidad de *spill*

over de este catalizador, en cuyas circunstancias y tal como se ha explicado en el Apartado 6.3.1 queda minimizado el efecto de la presión parcial de hidrógeno. Tal y como cabía esperar, el peso molecular medio la fracción de n-alcanos C_{2+} disminuye al aumentar la temperatura, hasta llegar a valores óptimos de la composición de etano, del 25 %_m a 450 °C, con una selectividad de metano del 5 %_m (Figura 6.8).

También es destacable en la Figura 6.11 que la composición de etano aumenta con la conversión y con el rendimiento de la fracción de n-alcanos C_{2+} . En consecuencia, las explicaciones de Apartados anteriores referidas a la maximización de la fracción, son válidas para maximizar la calidad de esta fracción como alimentación a la unidad de craqueo con vapor, sin menoscabo de que una optimización de mayor alcance industrial del proceso estudiado en esta Tesis debería realizarse integrando este proceso en el de craqueo con vapor.

Capítulo VII

Resumen



El secreto de mi felicidad está en no esforzarse por el placer, sino en encontrar el placer en el esfuerzo.

André Gide

7. RESUMEN

Esta Tesis aborda las primeras etapas del desarrollo tecnológico de un proceso que tiene buenas perspectivas de viabilidad industrial para la valorización de una corriente de refinería marcadamente aromática, la *gasolina de pirólisis* (corriente secundaria de la unidad de craqueo con vapor), mediante su transformación catalítica en n-alcános C_{2+} , que son una alimentación idónea para la misma unidad de craqueo con vapor.

El proceso estudiado es una iniciativa concreta enmarcada en la acuciante necesidad de valorizar corrientes que por su carácter aromático han visto limitadas drásticamente sus aplicaciones como constituyentes de los combustibles, debido a las severas restricciones de las legislaciones medioambientales. Este es el caso de la gasolina de pirólisis y de otras corrientes de refinería, así como de nuevas alimentaciones de carácter aromático, para las que la implantación de unidades de hidrocraqueo es probablemente la medida más eficaz. Este escenario de creciente desfase entre oferta y demanda es analizado en la Introducción de esta Tesis para soportar el interés de esta línea de investigación, así como para dar una visión panorámica sobre las perspectivas de futuro del hidrocraqueo para otras alimentaciones a valorizar.

Se han estudiado las dos alternativas del proceso: La operación en dos reactores en serie (conocido industrialmente como proceso ARINO[®], de hidrogenación y craqueo), y el proceso integrado en un reactor (hidrocraqueo). Esta integración ofrece como ventaja de partida la compensación energética entre la hidrogenación (exotérmica) y el craqueo (endotérmico). Para el estudio de estos procesos y en el núcleo fundamental de la Tesis se han adoptado como alimentaciones moléculas prueba: El tolueno (como aromático constituyente de la gasolina de pirólisis, como referencia de ésta), y el metilciclohexano (cicloalcano producto de la hidrogenación del tolueno). Esta simplificación de la alimentación está fundamentada en el carácter de primer trabajo del grupo de investigación sobre hidrocraqueo y en consecuencia, con el objetivo de obtener como resultado del mismo una sólida base de herramientas útiles sobre el conocimiento científico de las reacciones implicadas, a escala de catalizador y de modelado cinético. Posteriormente se han aplicado los conocimientos adquiridos en un estudio amplio y de carácter más aplicado, sobre el efecto de las condiciones de proceso y catalizadores alternativos para el hidrocraqueo de la “gasolina de pirólisis”.

Se han preparado y caracterizado un nutrido grupo de catalizadores de función metálica noble (0.1-1.0 %_m Pt o Pd/ γ -Al₂O₃) e industriales (NiMo/SiO₂-Al₂O₃ o γ -Al₂O₃) para la hidrogenación de tolueno, de catalizadores ácidos para la ruptura del anillo nafténico (HZSM-5 con relación Si:Al = 15-140) y para el hidrocraqueo de tolueno y de

la gasolina de pirólisis. Estos últimos se han preparado bien como mezclas físicas de las funciones metálica y ácida (denominados híbridos), o bien soportando Pt en diferentes zeolitas HZSM-5, preparadas con diferente relación Si:Al y sometidas a diferentes condiciones de equilibrado previo, en todos los casos con un 0.5 %_m de Pt.

Las técnicas de caracterización de los catalizadores han comprendido medidas de las propiedades físicas, estructurales y ácidas, empleando para ello las técnicas de adsorción-desorción de N₂, adsorción selectiva de H₂ y CO, TPR, análisis químico (AAS e ICP) medida calorimétrica de la adsorción diferencial de NH₃, TPD de NH₃, difracción y fluorescencia de rayos X, análisis FTIR de piridina adsorbida o en pastillas con KBr y XPS.

Se ha comparado el comportamiento cinético de las diferentes funciones metálicas utilizadas como catalizadores en la hidrogenación del tolueno, analizando la relación entre propiedades y comportamiento cinético. Igualmente, se ha estudiado esta relación para las zeolitas HZSM-5 utilizadas en el craqueo de metilciclohexano, haciendo en este caso especial hincapié en la interpretación del efecto de la acidez total y de la distribución de fuerza ácida sobre la actividad de craqueo y selectividad a n-alcanos.

Las reacciones de hidrogenación, craqueo e hidrocraqueo se han realizado en un equipo experimental con reactor de lecho fijo, diseñado y puesta a punto para estos procesos catalíticos a presión elevada. Igualmente se ha puesto a punto la metodología de análisis de la corriente de productos por cromatografía de gases.

La propuesta de un modelo cinético para la hidrogenación de tolueno se ha realizado en base a un extenso trabajo experimental en un amplio intervalo de condiciones (100-250 °C; presión parcial de hidrógeno, 0.3-1.9 bar; presión parcial de tolueno, 0.04-0.15 bar; tiempo espacial, 0.008-0.1 g_{cat} h g_T⁻¹) con un catalizador 0.5 %_m Pt/γ-Al₂O₃. En el análisis de los resultados se han identificado las zonas de operación correspondientes al control de la hidrogenación por los regímenes: Cinético, de cobertura superficial de los centros metálicos y/o de limitación termodinámica. Ajustando un amplio abanico de datos, que corresponden en gran medida a reactor integral, se ha hecho una discriminación por criterios mecanísticos y estadísticos de los modelos cinéticos propuestos anteriormente en la bibliografía, proponiéndose un modelo cinético original, relativamente sencillo y que también cuantifica la limitación termodinámica de esta reacción.

El estudio de la selectividad de las diferentes agrupaciones de productos en el craqueo del metilciclohexano (en atmósfera de hidrógeno a elevada presión, como

característica más peculiar), en un amplio intervalo de condiciones y de catalizadores, ha permitido establecer un esquema que recoge las etapas de reacción de este proceso complejo. Se ha establecido un modelo cinético para el catalizador z15, válido para las condiciones: 250-450 °C; 5-80 bar; presión parcial de hidrógeno, 4-79 bar; tiempo espacial, $0.095\text{-}2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{MCH}}^{-1}$, y que cuantifica la distribución de productos en base a las reacciones individuales del craqueo hidrogenolítico, responsables de las etapas de formación de los n-alcános C_{2+} .

El estudio del hidrocraqueo ha permitido delimitar las condiciones para las que la desactivación por coque es insignificante y analizar las causas de la comprobada sinergia de las dos reacciones en el proceso integrado, así como las ventajas de este proceso respecto a la disposición de los dos reactores en serie. Esta sinergia se explica en primer lugar por la casi eliminación de la limitación termodinámica de la hidrogenación por el “secuestro” del metilciclohexano, que es transformado *in situ*. Comparando el comportamiento cinético de catalizadores híbridos y bifuncionales, se ha estudiado como contribuyen a esta sinergia los efectos de activación de la función ácida por el *spill over* de hidrógeno desde la función metálica, activación que se ve favorecida por la mejor interacción entre el Pt y los centros ácidos de la zeolita HZSM-5 en el caso de los catalizadores bifuncionales (soportados). Así mismo, se ha estudiado la favorable dependencia en el hidrocraqueo de las diferentes etapas individuales implicadas en el craqueo hidrogenolítico.

Se ha propuesto un modelo cinético para el hidrocraqueo sobre el catalizador bifuncional Pt/Z15, que integra las etapas de hidrogenación y las correspondientes al esquema cinético del craqueo hidrogenolítico del metilciclohexano. El catalizador, seleccionado en base a su elevada actividad y selectividad de n-alcános C_{2+} , y su composición garantizan operar en condiciones en las que la hidrogenación es completa en el reactor, por lo que las condiciones de operación sólo afectan a la selectividad de productos del craqueo hidrogenolítico. El modelo cinético determinado permite la simulación del reactor de hidrocraqueo de tolueno en el intervalo de condiciones: 250-450 °C; 20-60 bar; presión parcial de hidrógeno, 19-59 bar; tiempo espacial, $0.01\text{-}0.35 \text{ g}_{\text{zeolita}} \text{ h g}_{\text{T}}^{-1}$. Los parámetros cinéticos de las etapas individuales implicadas en el craqueo hidrogenolítico se han comparado con los valores correspondientes a estas etapas en la reacción de craqueo realizada con la función ácida exclusivamente, poniéndose de manifiesto la sinergia entre las dos funciones (ácida y metálica) implicadas en el proceso integrado.

El conocimiento de los aspectos individuales referentes a catalizadores y condiciones de proceso ha permitido planificar la experimentación del hidrocraqueo de la gasolina de

pirólisis. Mediante el estudio del efecto de las condiciones de proceso y de las propiedades ácidas del catalizador se han determinado las condiciones óptimas de este proceso. Se ha puesto de manifiesto el buen comportamiento cinético para este proceso de catalizadores bifuncionales preparados en este trabajo, como el bifuncional Pt/Z15, y que la zeolita HZSM-5 no presenta problemas difusionales para el craqueo de los cicloalcanos formados por hidrogenación de los aromáticos de la gasolina de pirólisis. También se han determinado las dificultades inherentes a la etapa de rápida inhibición de los centros metálicos por el azufre en la alimentación. Deben señalarse las diferentes etapas que se aprecian en procesos de larga duración y atribuibles primero a la desactivación por azufre y luego a una muy lenta desactivación por coque.

Capítulo VIII

Conclusiones



**Entre donde no supe
y quedeme donde no sabiendo,
toda ciencia trascendiendo**

San Juan de la Cruz

8. CONCLUSIONES

A partir de los resultados de esta Tesis se han extraído las conclusiones que a continuación se pasan a detallar. Su importancia viene dada bien porque suponen un avance en el conocimiento de los temas abordados, o bien porque son de utilidad para sentar las bases del trabajo futuro, encaminado a cubrir etapas hacia una extrapolación industrial y a la propuesta de valorización por hidrocraqueo de nuevas alimentaciones.

A. Sobre la preparación de catalizadores basados en metales nobles:

- A.1. Los precursores metálicos $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (Me = Pt o Pd) tienen unas características idóneas para su intercambio y deposición en soportes de acidez moderada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) o elevada (HZSM-5). Ahora bien, es necesario prestar particular atención en mantener una velocidad de calentamiento moderada en la subsiguiente calcinación.
- A.2. Los resultados de TPD de NH_3 , entre otros, evidencian que la interacción entre el precursor metálico y el soporte durante la preparación es más fuerte al aumentar el contenido de centros fuertemente ácidos de dicho soporte, independientemente de la acidez total del mismo.
- A.3. El catión precursor $[\text{Pt}(\text{NH}_3)]^{2+}$ tiene mayores dificultades difusionales que el $[\text{Pd}(\text{NH}_3)]^{2+}$, lo que tiene como primera consecuencia que los catalizadores de Pt tienen menor dispersión y consecuentemente, el bloqueo de los centros ácidos del soporte es menor. La segunda consecuencia es que las partículas de Pd se dispersen bimodalmente en el catalizador final, constituyendo una fracción superficial y otra ocluida dentro de la estructura amorfa de la alúmina, hecho que se extrae de los resultados de TPR.
- A.4. La utilización de soportes microporosos (HZSM-5) aumenta el efecto de los fenómenos difusionales de los precursores metálicos, lo que se plasma en una disminución de la dispersión metálica en el catalizador final.

B. Sobre la caracterización de catalizadores ácidos, metálicos y bifuncionales.

- B.1. Cuando la dispersión del metal es baja resultan más fidedignos los resultados de quimisorción selectiva de H_2 que los correspondientes de CO, ya que en este último caso se establecen uniones puente entre el metal y el adsorbato, añadiendo incertidumbre al valor de estequiometría utilizado.
- B.2. Los resultados de FTIR con piridina adsorbida muestran dos picos asociados a la interacción del ión piridinio con los centros Lewis en el sistema

experimental utilizado. Por lo que es necesario practicar una deconvolución en dos picos a partir de la cual se deduce la relación Brønsted:Lewis.

- B.3.** El aumento de la relación Si:Al en la zeolita HZSM-5 tiene como consecuencia un incremento de la acidez total y de la fracción de centros fuertemente ácidos del catalizador. La relación Brønsted:Lewis es función, sin embargo, de la temperatura de calcinación y de eventuales tratamientos de desaluminización, como el *steaming*.

C. Sobre la hidrogenación de tolueno con catalizadores basados en metales nobles.

- C.1.** En el estudio del efecto de la temperatura se aprecia un máximo en la velocidad de la reacción, hecho que divide el régimen de control de la reacción en tres zonas: (i) Por debajo de 200 °C controla el régimen cinético. (ii) Por encima de 200 y hasta 300 °C controla el la adsorción de los intermedios implicados en la etapa limitante. (iii) Por encima de 300 °C controla la termodinámica de la hidrogenación, por ser ésta una reacción exotérmica reversible.
- C.2.** El Pt puede llegar a ser, con el mismo contenido metálico nominal, aproximadamente 50 veces más activo que el Pd. El catalizador comercial (0.5Pt/Ac) exhibe una excelente actividad y selectividad de metilciclohexano (MCH), todo ello gracias a una buena dispersión del metal y una baja acidez total del soporte.
- C.3.** Las propiedades de los catalizadores basados en metales nobles comparadas con los resultados de actividad, ponen de manifiesto que la hidrogenación de tolueno se puede considerar dependiente del número de centros activos metálicos, siendo secundarias otras propiedades de la estructura catalítica.
- C.4.** El hecho de que los catalizadores con mayor número de centros ácidos y menor de centros metálicos accesibles exhiben una mayor selectividad de productos de ruptura de anillo (ROP) hace pensar que la ruptura de enlaces C-C endocíclica sucede sobre la fase ácida y la hidrogenolisis sobre el metal es despreciable.
- C.5.** La mayor selectividad de metilciclohexeno (MCHe) subproducto, con los catalizadores de Pd se debe a la menor energía de atracción que sufren los intermedios por parte de este metal comparado con el Pt. Al aumentar el

tamaño de partícula aumenta el rendimiento de MCHe ya que los electrones de las capas de valencia están menos influidos por la atracción del soporte.

- C.6.** El aumento de la presión parcial de hidrógeno es la mejor opción para poder utilizar temperaturas más elevadas, evitando además el régimen de control que no sea el puramente cinético y minimizando las reacciones paralelas indeseadas en esta etapa como el craqueo (ROP), la desorción de intermedios (MCHe) y la formación de coque. De todas formas, en las condiciones del estudio la desactivación es inapreciable.
- C.7.** Las energías de activación para los diferentes catalizadores están en un estrecho intervalo de valores (aprox. 38 kJ/mol). Son independientes del soporte y del metal, pero sí son función de las condiciones de operación. Esto se debe al *fenómeno de compensación*, e indica el carácter de "aparente" del valor de la energía de activación calculada.

D. Sobre la hidrogenación de tolueno sobre catalizadores industriales de hidrotratamiento.

- D.1.** Los catalizadores de NiMo reducidos exhiben una muy superior velocidad de hidrogenación respecto a los sulfurados. Además, estos últimos tienen menor selectividad de MCH ya que el H₂S utilizado durante su activación genera centros ácidos 'extra' que favorecen las reacciones paralelas. A elevadas temperaturas dichos centros son eliminados del catalizador debido a su baja estabilidad térmica y la selectividad de catalizadores reducidos y sulfurados es más parecida. Sin embargo, los resultados de los catalizadores de NiMo reducidos sólo tienen sentido académico ya que son aún más sensibles al envenenamiento por azufre que los basados en metales nobles.
- D.2.** Los catalizadores soportados en sílice-alúmina (SA) exhiben mayor actividad respecto a los soportados en alúmina (A), tanto en forma reducida como sulfurada. Este resultado pone de manifiesto que son los centros Brønsted y no los Lewis en el soporte los responsables de potenciar la actividad catalítica del metal. Por otro lado, dichos centros son a su vez responsables de reacciones paralelas de aromatización, craqueo y coquización.

E. Sobre el modelado cinético de la hidrogenación de tolueno.

- E.1.** Atendiendo al moderado contenido de azufre de las alimentaciones potenciales del proceso ARINO[®], y dada la sobresaliente mejor utilización del hidrógeno alimentado en el reactor y sus mejores propiedades de

actividad y selectividad, se ha seleccionado el catalizador comercial basado en Pt (0.5Pt/Ac) para el posterior modelado cinético.

- E.2.** El orden de reacción respecto al hidrógeno aumenta al aumentar la temperatura, lo que pone de manifiesto que la adsorción de hidrógeno no bloquea los centros activos del catalizador, ya sean metálicos o ácidos, gracias a que las especies quimiadsorbidas de este reactivo poseen una gran movilidad sobre la superficie del catalizador (*spill over*), que impide el bloqueo de los centros por muy alta que sea la concentración. El orden de reacción respecto al tolueno es prácticamente constante y nulo en el intervalo de 100-150 °C, por encima del cual existen dos regiones: (i) Por debajo de 0.09 bar el orden es positivo, y (ii) por encima de 0.09 bar es nulo o negativo. En consecuencia, el intervalo experimental estudiado es suficientemente amplio como para recoger los diversos regímenes, de control cinético, de adsorción de tolueno y termodinámico.
- E.3.** El modelo cinético que es capaz de satisfacer todos estos experimentos de forma más fidedigna, en base a criterios estadísticos y mecanísticos, resulta ser el representado en la Ec. (3.33), ya que incluye términos cinéticos, de control de la adsorción y termodinámicos, que engloban todas las evidencias experimentales.

F. Sobre la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano

- F.1.** La zeolita HZSM-5 tiene una capacidad hidrogenante capaz de saturar todas las olefinas generadas en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano, lo que justifica la no utilización de metales nobles en el catalizador.
- F.2.** Las reacciones que de forma sintetizada tienen lugar sobre una zeolita son: (i) Deshidrogenación-hidrogenación, (ii) isomerización, y (iii) craqueo hidrogenolítico, este último divisible en craqueo bimolecular y monomolecular. Las variables de operación (temperatura y presión parcial de reactivos) tienen un efecto muy notable en la selectividad de las dichas reacciones. Desde el punto de vista de producción de n-alcános C_{2+} interesa favorecer las reacciones de craqueo hidrogenolítico, controlando el craqueo protolítico. Para ello es necesario utilizar temperaturas cercanas a 400 °C con notable exceso de hidrógeno.
- F.3.** Se observa una muy leve desactivación inicial, que es más acusada al aumentar la acidez del catalizador, al aumentar la temperatura y al disminuir

la presión parcial de hidrógeno. Transcurrido el pequeño descenso inicial de actividad la elevada presión parcial de hidrógeno en el medio evita la evolución de los potenciales precursores de coque.

- F.4. El catalizador con mayor concentración de Al en la zeolita es el que mayor conversión proporciona. En unas condiciones dadas es el que da mayor producción de n-alcenos C_{2+} y el que menor temperatura necesita para producir la ruptura endocíclica del metilciclohexano.
- F.5. La Ec. (4.5) puede servir para determinar el contenido de Al de una zeolita HZSM-5 a partir de la medida de la conversión en un experimento en reactor diferencial. Es decir, la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano puede utilizarse como reacción *test* para esta medida de la acidez de un catalizador en base a zeolita HZSM-5.
- F.6. La selectividad de n-alcenos C_{2+} no depende de las propiedades ácidas del catalizador, en el intervalo estudiado, sino de la estructura porosa (la selectividad de forma característica del catalizador) y de las condiciones de proceso utilizadas.
- F.7. En base a los resultados del estudio de las variables de operación y del modelado cinético se hace patente la necesidad de considerar; (i) la concentración de hidrógeno en las ecuaciones de velocidad porque acelera todos los craqueos hidrogenolíticos y (ii) la desalquilación de cicloalcanos que es predominante junto con la isomerización en las primeras fases de la reacción. A partir de esta experiencia se ha planteado un sencillo modelo cinético cuya regresión numérica, que se ha realizado a partir de multitud de datos experimentales, arroja el resultado de un ajuste óptimo y un modelo capaz de predecir fielmente la distribución de productos en un amplio intervalo de operaciones.

G. Sobre el hidrocraqueo de tolueno

- G.1. Las reacciones que globalmente tienen lugar sobre un catalizador bifuncional en la etapa directa de hidroconversión son fundamentalmente las mismas que en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano (segunda etapa), ya que la hidrogenación inicial es muy rápida y la etapa limitante es el craqueo hidrogenolítico.
- G.2. Gracias al efecto inducido por el Pt en el catalizador, se ven aceleradas la saturación de los alquenos generados por escisión- β y las etapas de

isomerización en comparación con los resultados sobre catalizadores monofuncionales. Este hecho, unido al desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción, a la más desfavorable aromatización (reversibilidad de la hidrogenación) y a la compensación térmica que se produce al llevar a cabo simultáneamente la hidrogenación (proceso exotérmico) con el craqueo (proceso endotérmico), hace que se produzca un efecto sinérgico en el catalizador y en el proceso que maximiza la producción de n-alcános C_{2+} . Por otro lado, se hace patente la necesidad de menores temperaturas para producir la escisión endocíclica.

- G.3. La disposición catalítica óptima es aquella en la que es más favorable el contacto entre las fases. De esta manera se mejora la actividad del catalizador en las siguientes disposiciones: híbrido en serie < híbrido en mezcla perfecta < bifuncional. Así se favorecen las reacciones de craqueo hidrogenolítico que desplazan el equilibrio de hidrogenación primaria y se desfavorece la desproporcionación a altas temperaturas. Por otro lado el catalizador bifuncional puede exhibir mayor *spill over* de hidrógeno, lo que trae consigo un aumento de las reacciones monomoleculares a partir de donde se forma el etano.
- G.4. El aumento de la acidez total ($Pt/Z15 > Pt/Z19 > Pt/Z95$), y no de la concentración de centros Brønsted ($Pt/Z19 > Pt/Z15$), es el efecto responsable del incremento en la actividad catalítica, lo que puede deberse a la desactivación inicial de los centros ácidos Brønsted (fuertemente ácidos).
- G.5. A bajas conversiones se produce una desproporcionación del tolueno que no interfiere significativamente en las etapas de formación de n-alcános. Además, en estas condiciones un incremento de la presión parcial de hidrógeno provoca una mayor velocidad inicial de formación de los n-alcános. A medida que aumenta la conversión, la isomerización es más significativa y en determinadas condiciones desplaza al propio craqueo hidrogenolítico.
- G.6. Considerando las observaciones anteriores se ha propuesto un sencillo modelo cinético cuya regresión numérica es óptima. El modelo explica la mayor parte de los efectos de las variables de operación y la distribución final de productos.

G.7. Comparando los valores calculados de las constantes cinéticas del hidrocrqueo con los valores correspondientes a las mismas etapas en la ruptura hidrogenolítica del metilciclohexano se observa: (i) Sustancial mayor velocidad de formación de isoalcanos, los cuales provienen de la ruptura endocíclica o de la isomerización de n-alcanos. (ii) Mayor velocidad de desaparición de isoalcanos para dar n-alcanos y metano. (iii) Notable menor capacidad de desalquilación de cicloalcanos.

H. Sobre el hidrocrqueo de gasolina de pirólisis

H.1. El catalizador Pt/HZSM-5 es muy adecuado para el proceso porque cumple la doble función de, en las condiciones de operación apropiadas, eliminar todas las instauraciones debidas a los dobles enlaces y a los ciclos de la gasolina de pirólisis y además, con una selectividad óptima hacia los deseados n-alcanos C_{2+} .

H.2. Por encima de 400 °C el proceso es viable, con una conversión casi total (para una presión parcial de hidrógeno superior a 20 bar) y una selectividad del 85-90 % de n-alcanos C_{2+} .

H.3. La desactivación catalítica no es, en este caso, despreciable en base al efecto inducido simultáneamente por el envenenamiento de la fase metálica (azufre) y el ensuciamiento de la ácida (deposición de coque). El problema puede soslayarse incrementando la presión parcial de hidrógeno (por encima de 20 bar) pero por otro lado supone un reto para el estudio futuro en aras de una extrapolación industrial. Principalmente se hace necesario hacer una valoración entre los dos posibles estrategias:

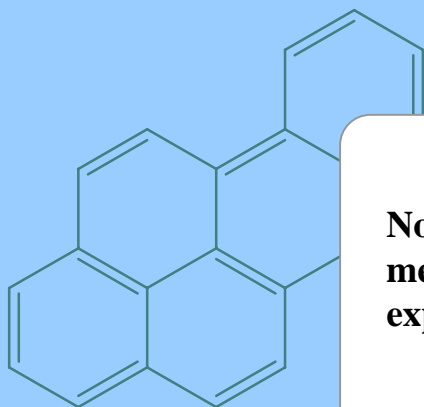
- Utilizar unas condiciones que desfavorezcan la desactivación (fundamentalmente aumentando la presión parcial de hidrógeno), esquema aquí utilizado.
- Controlar la desactivación en condiciones de operación más reales y estudiar la regeneración del catalizador.

H.4. El esquema cinético propuesto para el tolueno es cualitativamente extrapolable al hidrocrqueo de la gasolina de pirólisis. El efecto de las variables de proceso tales como la temperatura y la presión parcial de hidrógeno son análogas y de esta forma se puede esperar una fácil extrapolación del modelo cinético propuesto.

- H.5.* Los índices CMR, R_6 , R_7 y similares, utilizados en esta Tesis para describir la selectividad de la etapas implicadas en el hidrocraqueo han resultado de gran utilidad para la cuantificación del efecto de las condiciones de proceso y serán previsiblemente útiles para otras alimentaciones complejas.

Capítulo IX

Nomenclatura



No entiendes realmente algo a menos que no seas capaz de explicárselo a tu abuela.

Albert Einstein
(pobres abuelas)

9. NOMENCLATURA

c	Parámetro que se relaciona con el calor neto de adsorción
C_T^S	Concentración de tolueno a la salida, mol/m ³
D_e	Difusividad efectiva, m ² /s
D_i	Dispersión del catalizador i , %
dp	Diámetro de partícula, nm o m
$E_a, E_{a_{app}}$	Energía de activación y energía de activación aparente, kJ/mol
F_i	Caudal molar del componente i , mol _i /min
K	Constante de la Ec. (2.3) dependiente del pico de XRD. Constante de equilibrio de hidrogenación de tolueno (Ec. (3.2)), bar ³
K_i^j	Constante de adsorción del adsorbato i en el adsorbente j
k_i^0	Factor preexponencial de la etapa i
k_i^j	Constante cinética de la etapa i a la temperatura de j
n_a	Cantidad de adsorbato sobre el sólido, cm ³ _{CN} /g _{cat}
n_{Al}, n_{Si}	Número de moles de Al o Si en la zeolita, mol
N_c	Número total de moléculas hidrocarbonadas
N_{exp}	Número de experimentos totales
N_{H_2}	Relación molar H ₂ :hidrocarburo, mol:mol
N_i	Relación molar inerte:hidrocarburo, mol:mol
n_M	Porcentaje de metal activo en el catalizador, %
N_{onda}	Número de onda, cm ⁻¹
N_T	Número de moles de tolueno, mol
P	Presión total, bar
p/p_0	Presión relativa (Ec. (2.1)), mmHg/mmHg
Pa_i, Pm_i	Peso atómico y molecular de i , g _i /mol
P_i	Presión parcial del componente i , bar
Q_i^j	Caudal másico de i en la corriente j , g _i /min
R	Velocidad de calentamiento, °C/min Constante de los gases perfectos, 8.31 J mol ⁻¹ K ⁻¹
R_4	Fracción nC ₄ respecto a C ₄ totales (Ec. (4.2)), adim.
R_6	Fracción 2MP respecto a C ₆ totales (Ec. (6.4)), adim.

R_7	Fracción 2MH respecto a 3MH (Ec. (4.2)) , adim.
$-r_i^j$	Velocidad de hidroconversión del compuesto i en el centro activo j
Sg	Superficie específica (medida por la ecuación de BET)
S_i	Selectividad de i
T_A	Tensión asimétrica, cm^{-1}
T	Temperatura, °C
T_S	Tensión simétrica, cm^{-1}
t	Tiempo, min o h
V_i^j	Caudal volumétrico de i en la corriente j, cm^3/min
Wc	Masa de catalizador, g_{cat}
w_i	Valor del vector de pesos referido al <i>lump</i> i, adim.
X	Conversión, %
X_e	Conversión de equilibrio de tolueno (Ec. (3.2)), %
X_{HYG}	Conversión de hidrogenación (Ec. (6.3)), %
x_i	Fracción másica de i en la corriente total (incluido hidrógeno)
Y_i	Fracción másica de i en la corriente hidrocarbonada, Rendimiento de i

Abreviaturas:

AAS	Espectroscopia de absorción atómica
ABS	Caucho de acrilonitrilo-butadieno
AH	Hidrocarburos Aromáticos (otros autores 'hidrogenación de aromáticos')
ARINO [®]	<i>Aromatic Ring Opening</i> . Proceso de ruptura del anillo aromático licenciado por <i>Linde, VEBA Oil y Süd-Chemie</i>
ASA	Sílice-alúmina amorfa
B:L	Relación de centros ácidos Brønsted:Lewis
BEA	Estructura zeolítica tipo H β
BET	Ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, 1938 (Ec. (2.1))
BTEX	Fracción benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos
BTX	Fracción benceno, tolueno y xilenos

CMR	<i>Cracking Mechanism Ratio</i> , Índice para la cuantificación del craqueo protolítico (Ec. (4.1))
CN	Condiciones normales (273.15 K y 1 atm)
DRIFT	Desplazamiento de una propiedad espectroscópica. Aquí aplicado a FTIR
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> . Calorimetría diferencial de barrido
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> . Agencia de protección medioambiental (EE.UU.)
FAU	Estructura zeolítica tipo faujasita, HY
FC	<i>Flow Controller</i> . Controlador de flujo
FCC(U)	<i>Fluid Catalytic Cracking (Unit)</i> . (Unidad de) Craqueo catalítico
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> . Detector de ionización en llama
FTIR	<i>Fourier Transform Infra-Red</i> . Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
GC	<i>Gas Chromatograph/y</i> . Cromatografía de gases.
GOPV	Gasóleo Pesado de Vacío
GUI	<i>Graphical User Interface</i> . Interfase gráfica para el usuario (Matlab)
HC(U)	<i>Hydrocracking (Unit)</i> . (Unidad de) Hidrocraqueo
HCO	<i>Heavy Cycle Oil</i> . Aceite de Ciclo Pesado
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodесmetanización
HDN	Hidrodесnitrificación
HDS	Hidrodесulfuración
HYG	Hidrogenación (otros autores HYD)
ICP	<i>Induced Coupled Plasma</i> . Plasma inducido acoplado
IMP	Impregnación húmeda
LC	<i>Level Controller</i> . Controlador de nivel
LCO	<i>Light Cycle Oil</i> . Aceite de Ciclo Ligero
LHHW	Modelos cinéticos Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LHSV	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i> . Velocidad espacial horaria referida a volumen de líquido, h ⁻¹
LPG	<i>Light Petroleum Gases</i> . Gases ligeros del petróleo

<i>lump</i>	Grupo de moléculas con reactividad o propiedades similares
MCI	Difenil diisocianato
MeABT	<i>Mean Average Boiling Point</i> . Punto de ebullición promedio
MFI	Estructura zeolítica tipo HZSM-5
MHAI	<i>Mobil High Active Isomerization</i> . Isomerización de alta actividad de Mobil
MHC	<i>Mild Hydrocracking</i> . Hidrocraqueo medio o suave
MS	<i>Mass Spectroscopy</i> . Espectroscopia de masas
MSTD	<i>Mobil Selective Toluene Disproportionation</i> . Desproporción de tolueno selectiva de Mobil
MWNT	<i>Multi Wall Nano-Tube</i> . Nano tubo de multi-pared
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> . Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PC	<i>Pressure Controller</i> . Controlador de presión
PET	Polietilen tereftalato
PI (PID)	Controlador con acción proporcional e integral (y diferencial)
PLC	Autómata del reactor
PS	Poliestireno
PTS	Sustancias tóxicas persistentes
PyGas	Gasolina de pirólisis
RI	<i>Refractive Index</i> . Índice de refractariedad
RO	<i>Ring Opening</i> . Ruptura de anillo
RON	<i>Research Octane Number</i> . Numero de octano teórico
ROP	<i>Ring Opening Products</i> . Productos de la ruptura de anillo
Rvp	<i>Reid vapor pressure</i> . Presión de vapor Reid (indica la volatilidad de una gasolina)
SBR	Caucho sintético de estireno-butadieno
SG	<i>Specific Gravity</i> . Gravedad específica
SMSI	<i>Strong Metal-Support Interaction</i> . Interacción fuerte metal-soporte
<i>Split</i>	Fracción de caudal que pasa por la columna respecto al total en el inyector del GC

SSE	<i>Sum of Squared Errors</i> . Suma de errores al cuadrado
TC	<i>Temperature Controller</i> . Controlador de temperatura
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> . Detector de conductividad térmica
TDI	Isocianato de tolueno
TDP	<i>Toluene Disproportionation</i> . Desproporción de tolueno
TEOS	Tetraetoxisilano
TG	<i>Thermo-Gravimetric analysis</i> . Análisis termogravimétrico
TOF	<i>Turn Over Frequency</i> . Actividad de un centro activo, s ⁻¹
TOS	<i>Time On Stream</i> . Tiempo de reacción
TPD	Desorción a temperatura programada
TPMS	Rampa a temperatura programada + Espectroscopia de masas
TPR	Reducción a temperatura programada
VR	Válvula
WHO	<i>World Health Organization</i> . Organización Mundial de la Salud
WHSV (WHSV _{zp})	<i>Weight Hourly Space Velocity</i> . Velocidad espacial horaria referida a peso (de zeolita), h ⁻¹
XPS	<i>X-ray Photo-Spectroscopy</i> . Foto espectroscopia de rayos X
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> . Difracción de rayos X
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> . Fluorescencia de rayos X

Abreviaturas de moléculas orgánicas:

CH, CP	Ciclohexano, Ciclopentano
dMCP, dMH	Dimetilciclopentano, Dimetilhexano
DME	Dimetileter
EtCP	Etilciclopentano
2MH, 2MP	2 Metilhexano, 2 metilpentano
3MH, 3MP	3 Metilhexano, 3 metilpentano
MCH, MCP	Metilciclohexano, Metilciclopentano
MCHe	Metilciclohexeno
Py	Piridina

Subíndices:

cat	Catalizador
H ₂ , T	Hidrógeno y tolueno
Hy	Hidrocarburo
M, P, I, C, A	Metano, n-alcanos C ₂₊ , isoalcanos, cicloalcanos, aromáticos
m, mol, v	Porcentaje en masa, moles y volumen

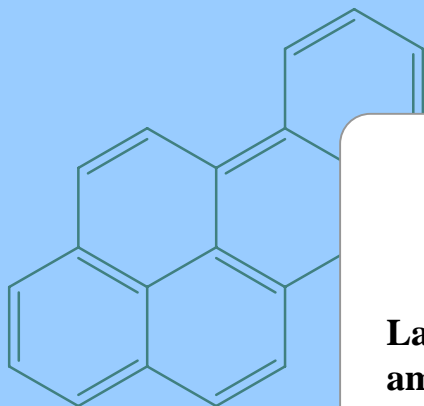
Superíndices:

<i>h, t</i>	Orden de reacción respecto al hidrógeno y tolueno
0, S, FID	Entrada, salida del reactor y detectado en el FID del GC
M	Metal
m	Monocapa

Letras griegas:

α	Orden de reacción del hidrógeno en el craqueo hidrogenolítico
β	Anchura o el área bajo el pico de difracción (Ec. (2.3)), rad
Γ	Si o Al
γ_A, γ_M	Centro activo en un catalizador en el soporte ácido o en el metal
ζ_{WP}	Parámetro Weitz-Prater (Ec. (3.3))
η	Fracción de caudal másico a la entrada frente a la salida (Ec. (4.11))
θ	Ángulo de difracción de Bragg (Ec. (2.3)), °
λ	Longitud de onda de radiación incidente (Ec. (2.3)), nm
ξ	Número de moles de tolueno convertido por hora, mol _T /h
ρ_i	Densidad de <i>i</i> , g/cm ³
ζ_{H_2}	Fracción de H ₂ introducida en la corriente hidrocarbonada
τ	Tiempo espacial, h
φ_B, φ_L	Coefficientes de extinción molar del pico Brønsted y Lewis (Emeis, 1993)

Bibliografía



تلخی باریشه درخت صبر هایدک
است شیرین ثمرات اما باخیلی

**La paciencia es un árbol de raíz
amarga pero de frutos muy
dulces.**

Proverbio Persa

10. BIBLIOGRAFIA

- ABB, L.G.I., *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 77 (1998) 90
- Abbot, J., Corma, A., Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, 92 (1985) 398
- Abon, M., Bertolini, J.C., Billy, J., Massardier, J., Tardy, B., *Surf. Sci.*, 162 (1985) 395
- Abisi-Halabi, M., Stanislaus, A., Al-Dolama, K., *Fuel*, 77 (1998) 787
- Ackermann, J., Klemm, E., Emig, G., en: *Conference on the Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry*, Emig, G., Rupp, M., Weitkamp, J. (Eds.), Erlangen, Germany, 1999, p. 115
- Aguayo, A.T., Erena, J., Gayubo, A.G., Arandes, J.M., Olazar, M., Bilbao, J., *Afinidad*, 50 (1993) 305
- Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Erena, J., Olazar, M., Arandes, J.M., Bilbao, J., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 60 (1994a) 141
- Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Erena, J., Olazar, M., Arandes, J.M., Bilbao, J., *Afinidad*, 51 (1994b) 122
- Akyurtlu, J.F., Stewart, W.E., *J. Catal.*, 51 (1978) 101
- Albertazzi, S., Ganzerla, R., Gobbi, C., Lenarda, M., Mandreoli, M., Salatelli, E., Savini, P., Storaro, L., Vaccari, A., *J. Mol. Catal., A*, 200 (2003) 261
- Ali, M.A., Kimura, T., Suzuki, Y., Al-Saleh, M.A., Hamid, H., Inui, T., *Appl. Catal. A*, 227 (2002) 63
- Ali, S.A., Siddiqui, M.A.B., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 61 (1997) 363
- Alvarez, W.E., Resasco, D.E., *J. Catal.*, 164 (1996) 467
- Alwahabi, S.M., Froment, G.F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 5098
- Ancheyta, J., Sanchez, S., Rodriguez, M.A., *Catal. Today*, 109 (2005) 76
- Anderson, P.C., Sharkey, J.M., Walsh, R.P., *J. Inst. Pet.*, 58 (1972) 83
- Arena, F., Dario, R., Parmaliana, A., *Appl. Catal., A*, 170 (1998) 127
- Arias, P.L., Cambra, J.F., Guemez, B., Barrio, V.L., Navarro, R., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., *Fuel Process. Technol.*, 64 (2000) 117
- Arribas, M.A., Marquez, F., Martinez, A., *J. Catal.*, 190 (2000) 309

- Arribas, M.A., Martinez, A., *Catal. Today*, 65 (2001) 117
- Arribas, M.A., Martinez, A., *Appl. Catal. A*, 230 (2002) 203
- Arribas, M.A., Corma, A., Cabanas, M.J., Martinez, A., *Appl. Catal., A*, 273 (2004a) 277
- Arribas, M.A., Concepcion, P., Martinez, A., *Appl. Catal., A*, 267 (2004b) 111
- Atias, J.A., de Lasa, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 4709
- Augusto, C.C.C., Zotin, J.L., Faro, A.D., *Catal. Letters*, 75 (2001) 37
- Auroux, A., Datka, J., *Appl. Catal., A*, 165 (1997) 473
- Astrup, H., Harris, C.C., Fugaro, S., Selkirk, J.K., *Chemico-Biological Interactions* (1977) 337
- Baburek, E., Novakova, J., *Appl. Catal., A*, 190 (2000) 241
- Baiker, A., Monti, D., *J. Catal.*, 91 (1985) 361
- Baltanas, M.A., Froment, G.F., *Comput. Chem. Eng.*, 9 (1985) 71
- Barbier, J., Marecot, P., Tifouti, L., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 32 (1986) 269
- Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F., Guemez, M.B., Campos-Martin, J.M., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., *Appl. Catal., A*, 248 (2003a) 211
- Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F., Guemez, M.B., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., *Appl. Catal., A*, 242 (2003b) 17
- Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F., Guemez, M.B., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., *Fuel*, 82 (2003c) 501
- Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F., Guemez, M.B., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., *Catal. Commun.*, 5 (2004) 173
- Bartholomew, C.H., Pannell, R.B., *Appl. Catal.*, 2 (1982) 39
- Basak, K., Sau, M., Manna, U., Verma, R.P., *Catal. Today*, 98 (2004) 253
- Bauquis, P.R., en: *Conference on Synthesis Gas Chemistry*, Hönicke, D., Kohlpaintner, C., Lücke, B., Reschetilowski, W. (Eds.), Dresde, Germany, 2000, p. 9
- Beltrame, P., Beltrame, P.L., Carniti, P., Forni, L., Zuretti, G., *Zeolites*, 5 (1985) 400
- Benito, A.M., Callejas, M.A., Martinez, M.T., *Fuel*, 76 (1997) 907

- Benito, P.L., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996a) 2177
- Benito, P.L., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 66 (1996b) 183
- Berger, C., Raichle, A., Rakoczy, R.A., Traa, Y., Weitkamp, J., *Microporous Mesoporous Mater.*, 59 (2003) 1
- Bhan, A., Hsu, S.H., Blau, G., Caruthers, J.M., Venkatasubramanian, V., Delgass, W.N., *J. Catal.*, 235 (2005) 35
- Bhaskar, M., Valavarasu, G., Balaraman, K.S., *Pet. Sci. Technol.*, 20 (2002a) 879
- Bhaskar, M., Valavarasu, G., Balaraman, K.S., *Oil Gas J.*, 100 (2002b) 62
- Bhore, N.A., Klein, M.T., Bischoff, K.B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 313
- Billon, A., Marion, P., Guéret, C., *IFP Ind. Div.*, (2005) 1
- Bond, G.C., Hooper, A.D., Slaat, J.C., Taylor, A.O., *J. Catal.*, 163 (1996) 319
- Bos, A.N.R., Lefferts, L., Marin, G.B., Steijns, M.H.G.M., *Appl. Catal., A*, 160 (1997) 185
- Boudart, M., Aldag, A.W., Ptak, L.D., Benson, J.E., *J. Catal.*, 11 (1968) 35
- Bremaud, M., Vivier, L., Perot, G., Harle, V., Bouchy, C., *Appl. Catal., A*, 289 (2005) 44
- Brouwer, D.M., Hogeveen, H., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 89 (1970) 211
- Brown, D.R., Rhodes, C.N., *Thermochim. Acta*, 294 (1997) 33
- Buchanan, S.J., Adewuyi, Y.G., *Appl. Catal., A*, 134 (1996) 247
- Burch, R., Collins, A., *Appl. Catal.*, 18 (1985) 389
- Burtscher, H., Baltensperger, U., Bukowiecki, N., Cohn, P., Huglin, C., Mohr, M., Matter, U., Nyeki, S., Schmatloch, V., Streit, N., Weingartner, E., *J. Aerosol Sci.*, 32 (2001) 427
- Busch, O.M., Brijoux, W., Thomson, S., Schuth, F., *J. Catal.*, 222 (2004) 174
- Caeiro, G., Magnoux, P., Lopes, J.M., Lemos, F., Ribeiro, F.R., *J. Mol. Catal., A*, In Press (2006)
- Cairon, O., Thomas, K., Chambellan, A., Chevreau, T., *Appl. Catal., A*, 238 (2003) 167
- Cambolor, M.A., Corma, A., Valencia, S., *Microporous Mesoporous Mater.*, 25 (1998) 59

- CEFIC, Petrochemistry Activity Review, <http://www.cefic.be> (2000)
- CEFIC, Petrochemistry Activity Review, <http://www.aromaticsonline.net> (2005)
- Cerqueira, H.S., Magnoux, P., Martin, D., Guisnet, M., *Abstracts Pap. Am. Chem. Soc.*, 216 (1998) 835
- Cerqueira, H.S., Magnoux, P., Martin, D., Guisnet, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 126 (1999) 105
- Cerqueira, H.S., Magnoux, P., Martin, D., Guisnet, M., *Appl. Catal., A*, 208 (2001a) 359
- Cerqueira, H.S., Mihindou-Koumba, P.C., Magnoux, P., Guisnet, M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001b) 1032
- Chakarova, K., Mihaylov, M., Hadjiivanov, K., *Microporous Mesoporous Mater.*, 81 (2005) 305
- Chambellan, A., Chevreau, T., Khabtou, S., Marzin, M., Lavalley, J.C., *Zeolites*, 12 (1992) 306
- Chem. Eng. News*, 60, 22 (1982) 20
- Chem. Week*, 2 Dic (1998) 56
- Chem. Week*, 25 Nov (1999) 46
- Chem. Week*, 17 Mar (2004) 25
- Chen, S., Ruedel, U., Meyerhoff, M.E., *J. Chromatogr., A*, 859 (1999) 121
- Chou, P., Vannice, M.A., *J. Catal.*, 107 (1987a) 129
- Chou, P., Vannice, M.A., *J. Catal.*, 107 (1987b) 140
- Chow, M., McVicker, G.B., *J. Catal.*, 112 (1988) 303
- Christoffel, E.G., Paal, Z., *J. Catal.*, 73 (1982) 30
- Chupin, J., Gnep, N.S., Lacombe, S., Guisnet, M., *Appl. Catal., A*, 206 (2001) 43
- Coleman, T.F., Li, Y., *Math. Programming*, 67 (1994) 189
- Coleman, T.F., Li, Y., *SIAM J. Optimization*, 6 (1996) 418
- Cooper, B.H., Sogaard-Anderson, P. y Nielsen-Hannerup, P., *Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates*, Marcel Dekker, New York, 1994, 279

- Cooper, B.H., Donnis, B.B.L., *Appl. Catal., A*, 137 (1996) 203
- Cordoba, G., Fierro, J.L.G., Lopezgaona, A., Martin, N., Viniegra, M., *J. Mol. Catal., A*, 96 (1995) 155
- Corma, A., Martinez, A., Martinez-Soria, V., *J. Catal.*, 169 (1997a) 480
- Corma, A., Miguel, P.J., Orchilles, A.V., *J. Catal.*, 172 (1997b) 355
- Corma, A., Orchilles, A.V., *Microporous Mesoporous Mater.*, 35-36 (2000) 21
- Corma, A., Gonzalez-Alfaro, V., Orchilles, A.V., *J. Catal.*, 200, 1 (2001) 34
- Corro, G., Fierro, J.L.G., Montiel, R., Banuelos, F., *J. Mol. Catal., A*, 228 (2005) 275
- Cosyns, J., Chodorge, J., Commereuc, D., Torck, B., *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 77 (1998) 61
- Coughlan, B., Keane, M.A., *Zeolites*, 11 (1991a) 483
- Coughlan, B., Keane, M.A., *Zeolites*, 11 (1991b) 12
- Courty, P., Chaumette, P., Raimbault, C., *Oil Gas Sci. Technol.*, 54 (1999) 357
- Dalla Betta, R.A., Boudart, M., en: *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis*, North-Holland, Amsterdam 2 (1973) 1329
- Datka, J., Gil, B., *J. Catal.*, 145 (1994) 372
- Datka, J., Boczar, M., Gil, B., *Colloids Surf., A*, 105 (1995) 1
- de Abrantes, R., de Assuncao, J.V., Pesquero, C.R., *Atmos. Environ.*, 38 (2004) 1631
- de Lucas, A., Canizares, P., Duran, A., Carrero, A., *Appl. Catal., A*, 154 (1997) 221
- De Martinis, B.S., Okamoto, R.A., Kado, N.Y., Gundel, L.A., Carvalho, L.R.F., *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 307
- Degnan, T.F., Chitnis, G.K., Schipper, P.H., *Microporous Mesoporous Mater.*, 35-36 (2000) 245
- Dembny, C., en: *Conference on the Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry*, Emig, G., Rupp, M., Weitkamp, J. (Eds.), Erlangen, Germany, 1999, p. 115
- Dewachtere, N.V., Santaella, F., Froment, G.F., *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 3653
- Dormand, J. R., Prince, P. J., *J. Comp. Appl. Math.*, 6 (1980) 19

- Dragoi, B., Gervasini, A., Dumitriu, E., Auroux, A., *Thermochim. Acta*, 420 (2004) 127
- Du, H.B., Fairbridge, C., Yang, H., Ring, Z., *Appl. Catal., A*, 294 (2005) 1
- Duran, A., de Lucas, A., Carmona, M., Ballesteros, R., *Chemosphere*, 44 (2001) 921
- Dwyer, J., Rawlence, D.J., *Catal. Today*, 18 (1993) 487
- Egia, B., Cambra, J.F., Guemez, B., Arias, P.L., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 106 (1997) 567
- Egia, B., Cambra, J.F., Arias, P.L., Guemez, M.B., Legarreta, J.A., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., *Appl. Catal., A*, 169 (1998) 37
- Elbashir, N.O., Al-Zahrani, S.M., Abasaheed, A.E., Abdulwahed, M., *Chem. Eng. Process.*, 42 (2003) 817
- Emeis, C.A., *J. Catal.*, 141 (1993) 347
- Everett, D.H., *Pure Appl. Chem.*, 31 (1972) 585
- Fan, Y., Bao, X., Shi, G., Wei, W., Xu, J., *Appl. Catal., A*, 275 (2004) 61
- Fang, L.Y., Liu, S.B., Wang, I., *J. Catal.*, 185 (1999) 33
- Farmer, P.B., Singh, R., Kaur, B., Sram, R.J., Binkova, B., Kalina, I., Popov, T.A., Garte, S., Taioli, E., Gabelova A.T., *Mutation Res.*, 544 (2003) 397
- Farneth, W.E., Roe, D.C., Kofke, T.J.G., Tabak, C.J., Gorte, R.J., *Langmuir*, 4 (1988) 152
- Ferdous, D., Dalai, A.K., Adjaye, J., *Appl. Catal., A*, 260 (2004) 137
- Figueras, F., Coq, B., Walter, C., Carriat, J.Y., *J. Catal.*, 169 (1997) 103
- Flanigen, E.M., Khatami, H., Szymansk, H.A., *Adv. Chem. Series*, 101 (1971) 201
- Fritsch, S., Wolff, J., en: *Conference on Synthesis Gas Chemistry*, Hönicke, D., Kohlpaintner, C., Lücke, B., Reschetilowski, W. (Eds.), Dresde, Germany, 2000, p. 4
- Froment, G.F., *Catal. Today*, 52 (1999) 153
- Froment, G.F., *Catal. Today*, 98 (2004) 43
- Fujikawa, T., Idei, K., Ebihara, T., Mizuguchi, H., Usui, K., *Appl. Catal., A*, 192 (2000) 253
- Furimsky, E., *Appl. Catal., A*, 171 (1998) 177

- Gaidai, N.A., Kazantsev, R.V., Nekrasov, N.V., Shulga, Y.M., Ivleva, I.N., Kiperman, S.L., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 75 (2002) 55
- Galperin, L.B., Bricker, J.C., Holmgren, J.R., *Appl. Catal., A*, 239 (2003) 297
- Gary, J.H., Handwerk, G.E., *Petroleum Refining. Technology and Economics*, 4th Edition, Marcel Dekker, New York, 2001
- Gates, B.C., *Catalytic Chemistry*, 1st Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992, p. 369
- Gayubo, A.G., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., *Chem. Eng. J.*, 55 (1994) 125
- Gayubo, A.G., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., *Chem. Eng. J.*, 54 (1994) 35
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Vivanco, R., Bilbao, J., *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 5239
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Atutxa, A., Prieto, R., Bilbao, J., *Energy Fuels*, 18 (2004) 1640
- Gerard, D., Lave, L.B., *Technol. Forecasting Social Change*, 72 (2005) 761
- Gerristen, L.A., Sonnemans, H., Lee, S.L., Kimbara, N., http://www.aeat-env.com/sulphur_review/sr-akzonobel.html (2000)
- Gervasini, A., Carniti, P., Auroux, A., *Thermochim. Acta*, 434 (2005) 42
- Gil-Robles, J.M., Einem, C., *Official J. Eur. Commun.*, 350 (1998) 58
- Gray, M.R., Zhao, Y., McKnight, C.M., *Fuel*, 79 (2000) 285
- Guicherit, R., *Sci. Total Environ.*, 205 (1997) 201
- Guillaume, D., Surla, K., Galtier, P., *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 4861
- Guillon, E., Lynch, J., Uzio, D., Didillon, B., *Catal. Today*, 65 (2001) 201
- Guisnet, M., Magnoux, P., *Appl. Catal., A*, 212 (2001) 83
- Gupta, R.S., Singh, B., *Mutation Res.*, 94 (1982) 449
- Haag, W.O., Lago, R.M., Weisz, P.B., *Nature*, 309 (1984) 589
- Happel, J., Sellers, P.H., Otarod, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 1057
- Heracleous, E., Lee, A.F., Wilson, K., Lemonidou, A.A., *J. Catal.*, 231 (2005) 159

- Hoffer, B.W., Devred, F., Kooyman, P.J., van Langeveld, A.D., Bonne, R.L.C., Griffiths, C., Lok, C.M., Moulijn, J.A., *J. Catal.*, 209 (2002) 245
- Hoffer, B.W., Bonne, R.L.C., van Langeveld, A.D., Griffiths, C., Lok, C.M., Moulijn, J.A., *Fuel*, 83 (2004) 1
- Homeyer, S.T., Karpinski, Z., Sachtler, W.M.H., *J. Catal.*, 123 (1990) 60
- Hoon Song, K., Nag, P., Litzinger, T.A., Haworth, D.C., *Combustion Flame*, 135 (2003) 341
- Hu, L., Xia, G., Qu, L., Li, M., Li, C., Xin, Q., Li, D., *J. Catal.*, 202, (2001) 220
- Humphries, A., Kuehler, C., Reid, T., *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 82 (2003) 51
- Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 70 (1991) 141
- Ing. Quím.*, 374, Dec (2000) 35
- Jarosch, K., El Solh, T., de Lasa, H.I., *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 3439
- Jongpatiwut, S., Li, Z., Resasco, D.E., Alvarez, W.E., Sughrue, E.L., Dodwell, G.W., *Appl. Catal., A*, 262 (2004) 241
- Kaeding, W.W., Chu, C., Young, L.B., Butter, S.A., *J. Catal.*, 69 (1981) 392
- Kaeding, W.W., Young, L.B., Prapas, A.G., *Chemtech*, 12 (1982) 556
- Kanai, J., Martens, J.A., Jacobs, P.A., *J. Catal.*, 133 (1992) 527
- Kanervo, J.M., Reinikainen, K.M., Krause, A.O.I., *Appl. Catal., A*, 258 (2004) 135
- Kanervo, J.M., Keskitalo, T.J., Slioor, R.I., Krause, A.O.I., *J. Catal.*, 238 (2006) 382
- Kasztelan, S., *Appl. Catal., A*, 83 (1992a) 6
- Kasztelan, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992b) 2497
- Kazantsev, R.V., Gaidai, N.A., Nekrasov, N.V., Tenchev, K., Petrov, L., Lapidus, A.L., *Kinet. Catal.*, 44 (2003) 529
- Keane, M.A., Patterson, P.M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 1413
- Keane, M.A., *J. Catal.*, 166 (1997) 347
- Keane, M.A., Patterson, P.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 1295
- Khan, M.R., Reynolds, J.G., *Chemtech*, 26 (1996) 56

- Kidoguchi, Y., Yang, C., Kato, R., Miwa, K., *JSAE Review*, 21 (2000) 469
- Kim Oanh, N.T., Albina, D.O., Ping, L., Wang, X., *Biomass Bioenergy*, 28 (2005) 579
- Kirton, P.J., Crisp, P.T., *Fuel*, 69 (1990) 633
- Korre, S.C., Klein, M.T., *Catal. Today*, 31 (1996) 79
- Korre, S.C., Klein, M.T., Quann, R.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 2041
- Kotrel, S., Knozinger, H., Gates, B.C., *Microporous Mesoporous Mater.*, 35-36 (2000) 11
- Kriz, J.F., Shimada, H., Yoshimura, Y., Matsubayashi, N., Nishijima, A., *Fuel*, 74 (1995) 1852
- Kusakari, T., Tomishige, K., Fujimoto, K., *Appl. Catal., A*, 224 (2002) 219
- Lappas, A.A., Iatridis, D.K., Vasalos, I.A., *Catal. Today*, 50 (1999) 73
- Laxminarasimhan, C.S., Verma, R.P., Ramachandran, P.A., *AIChE J.*, 42 (1996) 2645
- Le Bihan, L., Yoshimura, Y., *Fuel*, 81 (2002) 491
- Lee, S.L., De Wind, M., Desai, P.H., Asim Mehmet, Y., *Fuel Reformulation*, 5 (1993) 26
- Leite, L., Benazzi, E., Marchal-George, N., *Catal. Today*, 65 (2001) 241
- Lemieux, P.M., Lutes, C.C., Santoianni, D.A., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 30 (2004) 1
- Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., Zecchina, A., *Catal. Today*, 34 (1997a) 307
- Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., Zecchina, A., *Catal. Today*, 34 (1997b) 329
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., *Catal. Today*, 41 (1998) 207
- Lesemann, M., Schult, C., *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 82 (2003a) 66
- Lesemann, M., Schult, C., *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 82 (2003b) 69
- Li, C.T., Zhuang, H.K., Hsieh, L.T., Lee, W.J., Tsao, M.C., *Environ. Int.*, 27 (2001) 61
- Lin, S.D., Vannice, M.A., Herrmann, J.M., Wang, D., Apesteguia, C., Duprez, D., Figueras, F., Conner, W.C., Kiperman, S.L., Hall, W.K., Blackmond, D.G., Grunert, W., Butt, J.B., Schulz, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 861
- Lin, S.D., Vannice, M.A., *J. Catal.*, 143 (1993a) 539
- Lin, S.D., Vannice, M.A., *J. Catal.*, 143 (1993b) 554

- Lin, S.D., Vannice, M.A., *J. Catal.*, 143 (1993c) 563
- Lin, S.D., Sanders, D.K., Vannice, M.A., *Appl. Catal., A*, 113 (1994a) 59
- Lin, S.D., Sanders, D.K., Vannice, M.A., *J. Catal.*, 147 (1994b) 370
- Lin, Y.H., Hwu, W.H., Ger, M.D., Yeh, T.F., Dwyer, J., *J. Mol. Catal., A*, 171 (2001) 143
- Lindfors, L.P., Salmi, T., Smeds, S., *Chem. Eng. Sci.*, 48 (1993) 3813
- Lindfors, L.P., Salmi, T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 34
- Liu, C., Deng, Y., Pan, Y., Gu, Y., Qiao, B., Gao, X., *J. Mol. Catal., A*, 215 (2004) 195
- Liu, K.L., Han, W.J., Pan, W.P., Riley, J.T., *J. Hazard Mater.*, 84 (2001) 175
- Lucien, J.P., van den Berg, J.P., Germaine, G., van Hooijdonk, H.M.J.H., Gjers, M. y Thielemans, G.L.B., *Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates*, Marcel Dekker, New York, 1994, p. 291
- Lynggaard, H., Andreasen, A., Stegelmann, C., Stoltze, P., *Prog. Surf. Sci.*, 77 (2004) 71
- Maciejewski, M., Reller, A., Baiker, A., *Thermochim. Acta*, 96 (1985) 81
- Magyar, S., Hancsok, J., Kallo, D., *Fuel Process. Technol.*, 86 (2005) 1151
- Marchal, N., Kasztelan, S. y Mignard, S., *Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates*, Marcel Dekker, New York, 1994, p. 315
- Marecot, P., Paraiso, E., Dumas, J.M., Barbier, J., *Appl. Catal., A*, 80 (1992a) 79
- Marecot, P., Paraiso, E., Dumas, J.M., Barbier, J., *Appl. Catal., A*, 80 (1992b) 89
- Martens, G.G., Thybaut, J.W., Marin, G.B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1832
- Martens, G.G., Marin, G.B., *AIChE J.*, 47 (2001) 1607
- Martens, J.A., Tielen, M., Jacobs, P.A., Weitkamp, J., *Zeolites*, 4 (1984) 98
- Masalska, A., *Catal. Today*, 65 (2001) 271
- Masalska, A., *Appl. Catal., A*, 294 (2005) 260
- Mastral, A.M., Callen, M.S., Lopez, J.M., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M.V., *Fuel Process. Technol.*, 80 (2003) 183
- Masuda, T., Fujikata, Y., Ikeda, H., Matsushita, S.i., Hashimoto, K., *Appl. Catal., A*, 162 (1997) 29

- Matar, S., Mirbach, M.J., Tayim-Hassan, H.A., *Catalysis in Petrochemical Processes*, 1st Edition, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1986
- Mavrodinova, V., Popova, M., *Catal. Commun.*, 6 (2005) 247
- Maxwell, I.E., *Cattech*, 1 (1997) 5
- Mayo, S.W., *Akzo Nobel Catalysts Industrial Division* (1999)
- McCarthy, T.J., Lei, G.D., Sachtler, W.M.H., *J. Catal.*, 159 (1996) 90
- Mccarty, J.G., Sancier, K.M., Wise, H., *J. Catal.*, 82 (1983) 92
- McCoy, M., *Chem. Eng. News*, 78 (2000) 32
- McVicker, G.B., Daage, M., Touvelle, M.S., Hudson, C.W., Klein, D.P., Baird, W.C., Cook, B.R., Chen, J.G., Hantzer, S., Vaughan, D.E.W., Ellis, E.S., Feeley, O.C., *J. Catal.*, 210 (2002) 137
- Menichini, E., Monfredini, F., Merli, F., *Atmos. Environ.*, 33 (1999) 3739
- Meshram, N.R., Hegde, S.G., Kulkarni, S.B., Ratnasamy, P., *Appl. Catal.*, 8 (1983) 359
- Meshram, N.R., Hegde, S.G., Kulkarni, S.B., *Zeolites*, 6 (1986) 434
- Mi, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J., Lin, T.C., Wu, T.L., Hu, J.C., *Chemosphere*, 36 (1998) 2031
- Mi, H.H., Lee, W.J., Chen, C.B., Yang, H.H., Wu, S.J., *Chemosphere*, 41 (2000) 1783
- Mihindou-Koumba, P.C., Cerqueira, H.S., Magnoux, P., Guisnet, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1042
- Mihut, C., Descorme, C., Duprez, D., Amiridis, M.D., *J. Catal.*, 212 (2002) 125
- Mile, B., Stirling, D., Zammitt, M.A., Lovell, A., Webb, M., *J. Catal.*, 114 (1988) 217
- Mills, G.A., Heinemann, H., Milliken, T.H., Oblad, A.G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (1953) 134
- Minderhoud, J.K., Lucien, J.P., *Eur. Patent*, 303 (1988)
- Mohamed, M.F., Kang, D.W., Aneja, V.P., *Chemosphere*, 47 (2002) 863
- Mowat, F.S., Bundy, K.J., *Environ. Int.*, 27 (2001) 479
- Muscas, M., Dutel, J.F., Solinas, V., Auroux, A., BenTaarit, Y., *J. Mol. Catal., A*, 106 (1996) 169

- Nagao, M., Suda, Y., *Langmuir*, 5 (1989) 42
- Narayanan, S., Sultana, A., Le, Q.T., Auroux, A., *Appl. Catal., A*, 168 (1998) 373
- Navarro, R.M., Pawelec, B., Trejo, J.M., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., *J. Catal.*, 189 (2000) 184
- Neuhaus, G.W., Maier, W.F., *Chem. Eng. Technol.*, 19 (1996) 249
- Neurock, M., *J. Catal.*, 216 (2003) 73
- Nishijima, A., Kameoka, T., Sato, T., Matsubayashi, N., Nishimura, Y., *Catal. Today*, 45 (1998) 261
- Ohshio, N., Enomoto, T., Honna, K., Ueki, H., Hashimoto, Y., Aizono, H., Yoshimoto, M., Shimada, H., *Fuel*, 83 (2004) 1895
- Oil Gas J., *Oil Gas J.*, 96 (1998) 26
- Onyestyak, G., Pal-Borbely, G., Beyer, H.K., *Appl. Catal., A*, 229 (2002) 65
- Orozco, J.M., Webb, G., *Appl. Catal.*, 6 (1983) 67
- Oudenhuijzen, M.K., Kooyman, P.J., Tappel, B., van Bokhoven, J.A., Koningsberger, D.C., *J. Catal.*, 205 (2002) 135
- Palmgren, F., Hansen, A.B., Berkowicz, R., Skov, H., *Atmos. Environ.*, 35, Supplement 1 (2001) 35
- Pankaj, H.D., de Boer, M., Verwoert, J., Lee, S.L., Cerfontain, R., Olthof, F.P., Inove, Y., *Hart's Fuel Technol. Manager*, (1997) 59
- Park, K.C., Ihm, S.K., *Appl. Catal., A*, 203 (2000) 201
- Park, Y.C., Oh, E.S., Rhee, H.K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 5083
- Pawelec, B., Mariscal, R., Navarro, R.M., van Bokhorst, S., Rojas, S., Fierro, J.L.G., *Appl. Catal., A*, 225 (2002) 223
- Pawelec, B., Navarro, R.M., Campos-Martin, J.M., Lopez Agudo, A., Vasudevan, P.T., Fierro, J.L.G., *Catal. Today*, 86 (2003) 73
- Pawelec, B., Venezia, A.M., La Parola, V., Thomas, S., Fierro, J.L.G., *Appl. Catal., A*, 283 (2005) 165

- Pawelec, B., La Parola, V., Navarro, R.M., Murcia-Mascaros, S., Fierro, J.L.G., *Carbon*, 44 (2006) 84
- Pekar, M., *Chem. Eng. Sci.*, 59 (2004) 4103
- Peri, J.B., *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3168
- Petzny, W.J., Hälsig, C.P., en: *Conference on the Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry*, Emig, G., Rupp, M., Weitkamp, J. (Eds.), Erlangen, Germany, 1999, p. 7
- Petzold, L., Zhu, W., *AIChE J.*, 45 (1999) 869
- Pinto, R.R., Borges, P., Lemos, M.A.N.D., Lemos, F., Vedrine, J.C., Derouane, E.G., Ribeiro, F.R., *Appl. Catal., A*, 284 (2005) 39
- Pisupati, S.V., Wasco, R.S., Scaroni, A.W., *J. Hazard. Mater.*, 74 (2000) 91
- Pitchel, A.H., Hartkamp, M.B., en: *Akzo Nobel Indian FCC seminar* (1994) 1
- Poondi, D., Vannice, M.A., *J. Catal.*, 161 (1996) 742
- Poondi, D., Vannice, M.A., *J. Mol. Catal., A*, 124 (1997) 79
- Prinz, D., Riekert, L., *Appl. Catal.*, 37 (1988) 139
- Qian, E.W., Otani, K., Li, L., Ishihara, A., Kabe, T., *J. Catal.*, 221 (2004) 294
- Rabo, J.A., Gajda, G.J., *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, Barthomeuf, D., Derouane, E.G., Hölderich, W. (Eds.), Plenum Press, New York, 1990, 273
- Raddi de Araujo, L.R., Schmal, M., *Appl. Catal., A*, 235 (2002) 139
- Rahaman, M.V., Vannice, M.A., *J. Catal.*, 127 (1991) 251
- Raichle, A., Traa, Y., Weitkamp, J., *Chemie Ingenieur Technik*, 73 (2001a) 947
- Raichle, A., Traa, Y., Fuder, F., Rupp, M., Weitkamp, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001b) 1243
- Raichle, A., Moser, S., Traa, Y., Hunger, M., Weitkamp, J., *Catal. Commun.*, 2 (2001c) 23
- Raichle, A., Ramin, M., Singer, D., Hunger, M., Traa, Y., Weitkamp, J., *Catal. Commun.*, 2 (2001d) 69
- Raichle, A., Traa, Y., Weitkamp, J., *Catal. Today*, 75 (2002) 133

- Raichle, A., Traa, Y., Weitkamp, J., *Appl. Catal., B*, 41 (2003a) 193
- Raichle, A., Traa, Y., Fuder, F., Rupp, M., Weitkamp, J., *Oil Gas J., European Magazine*, 29 (2003b) 33
- Renouprez, A., Rousset, J.L., Cadrot, A.M., Soldo, Y., Stievano, L., *J. Alloys Compd.*, 328 (2001) 50
- Reyes, P., Pecchi, G., Morales, M., Fierro, J.L.G., *Appl. Catal., A*, 163 (1997) 145
- Reyes, P., Fernandez, J., Pecchi, G., Fierro, J.L.G., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73 (1998) 1
- Rhead, M.M., Hardy, S.A., *Fuel*, 82 (2003) 385
- Ringelhan, C., Burgfels, G., Neumayr, J.G., Seuffert, W., Klose, J., Kurth, V., *Catal. Today*, 97 (2004) 277
- Robb, G.M., Zhang, W., Smirniotis, P.G., *Microporous Mesoporous Mater.*, 20 (1998) 307
- Roland, U., Braunschweig, T., Roessner, F., *J. Mol. Catal., A*, 127 (1997) 61
- Roldan, R., Romero, F.J., Jimenez-Sanchidrian, C., Marinas, J.M., Gomez, J.P., *Appl. Catal., A*, 288 (2005) 104
- Ross, A.B., Jones, J.M., Chaiklangmuang, S., Pourkashanian, M., Williams, A., Kubica, K., Andersson, J.T., Kerst, M., Danihelka, P., Bartle, K.D., *Fuel*, 81 (2002) 571
- Rousset, J.L., Cadete Santos Aires, F.J., Bornette, F., Cattenot, M., Pellarin, M., Stievano, L., Renouprez, A.J., *Appl. Surf. Sci.*, 164 (2000) 163
- Rowat, S.C., *Med. Hypotheses*, 52 (1999) 389
- Sachtler, W.M.H., Stakheev, A.Y., *Catal. Today*, 12 (1992) 283
- Saeyns, M., Thybaut, J.W., Neurock, M., Marin, G.B., *Mol. Phys.*, 102 (2004) 267
- Saeyns, M., Reyniers, M.F., Thybaut, J.W., Neurock, M., Marin, G.B., *J. Catal.*, 236 (2005) 129
- Saeyns, M., Reyniers, M.F., Marin, G.B., Neurock, M., *Surf. Sci.*, 513 (2002) 315
- Salazar-Sotelo, D., Maya-Yescas, R., Mariaca-Dominguez, E., Rodriguez-Salomon, S., Aguilera-Lopez, M., *Catal. Today*, 98 (2004) 273

- Samanta, S.K., Singh, O.V., Jain, R.K., *Trends Biotechnol.*, 20 (2002) 243
- Sanchez, S., Rodriguez, M.A., Ancheyta, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 9409
- Sano, T., Okabe, K., Hagiwara, H., Takaya, H., Shoji, H., Matsuzaki, K., *J. Mol. Catal.*, 40 (1987) 113
- Santes, V., Herbert, J., Cortez, M.T., Zarate, R., Diaza, L., Swamy, P.N., Aouine, M., Vrinat, M., *Appl. Catal., A*, 281 (2005) 121
- Santos, F.J., Galceran, M.T., *Trends Anal. Chem.*, 21 (2002) 672
- Sato, K., Iwata, Y., Miki, Y., Shimada, H., *J. Catal.*, 186 (1999) 45
- Schauer, C., Niessner, R., Poschl, U., *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 2861
- Scheffer, B., Molhoek, P., Moulijn, J.A., *Appl. Catal.*, 46 (1989) 11
- Schildhauer, T., Newson, E., Muller, S., *J. Catal.*, 198 (2001) 355
- Schmidt, R.J., *Appl. Catal., A*, 280 (2005) 89
- Selli, E., Forni, L., *Microporous Mesoporous Mater.*, 31, 1-2 (1999) 129
- Shampine, L. F., Gordon, M. K., *Computer Solution of Ordinary Differential Equations: the Initial Value Problem*, W. H. Freeman, San Francisco, 1975
- Shampine, L. F., Reichelt, M. W., *SIAM J. Sci. Comp.*, 18 (1997) 1
- Shampine, L. F., Reichelt, M. W., Kierzenka, J.A., *SIAM Rev.*, 41 (1999) 538
- Sharma, S.B., Meyers, B.L., Chen, D.T., Miller, J., Dumesic, J.A., *Appl. Catal., A*, 102 (1993) 253
- Shihabi, D.S., Garwood, W.E., Chu, P., Miale, J.N., Lago, R.M., Chu, C.T.W., Chang, C.D., *J. Catal.*, 93 (1985) 471
- Shorey, S.W., Lomas, D.A., Keesom, W.H., en: *NPRA Annual Meeting*, San Antonio, Texas, 1999, p. 55
- Simon, C.M., Kaminsky, W., Schlesselmann, B., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 38 (1996) 75
- Simon, L.J., van Ommen, J.G., Jentys, A., Lercher, J.A., *J. Catal.*, 201 (2001) 60
- Simon, L.J., Kooyman, P.J., van Ommen, J.G., Lercher, J.A., *Appl. Catal., A*, 252 (2003) 283
- Sitaras, L.E., Bakeas, E.B., Siskos, P.A., *Sci. Total Environ.*, 327 (2004) 249

- Song, C., *Chemtech*, 29 (1999) 26
- Song, C., Ma, X., *Appl. Catal., B*, 41 (2003) 207
- Song, Y., Li, H., Guo, Z., Zhu, X., Liu, S., Niu, X., Xu, L., *Appl. Catal., A*, 292 (2005) 162
- Speigh, J.G., *Petroleum Chemistry And Refining*, 1st Edition, Taylor & Francis, 1997
- Speigh, J.G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3th Edition, CRC, 1999
- Stanislaus, A., Cooper, B.H., *Catal. Rev., Sci. Eng.*, 36 (1994) 75
- Stork, W.H.J., en: *Am. Chem. Soc. Sym. Ser.*, 634 (1996) 370
- Stöcker, M., *Microporous Mesoporous Mater.*, 82, 3 (2005) 257
- Suchanek, A., *ACS Div. Pet. Chem. Prepr.*, 41 (1996) 583
- Sultan, O., Shaw, M., *TEC-75/003, ERDA, An Arbor, MI*, 1975
- Sun, C., Peltre, M.J., Briend, M., Blanchard, J., Fajerweg, K., Krafft, J.M., Breyse, M., Cattenot, M., Lacroix, M., *Appl. Catal., A*, 245 (2003) 245
- Thomas, K., Binet, C., Chevreau, T., Cornet, D., Gilson, J.P., *J. Catal.*, 212 (2002) 63
- Thybaut, J.W., Saeys, M., Marin, G.B., *Chem. Eng. J.*, 90 (2002) 117
- Toebe, M.L., van Dillen, J.A., de Jong, K.P., *J. Mol. Catal., A*, 173 (2001) 75
- Tomishige, K., Okabe, A., Fujimoto, K., *Appl. Catal., A*, 194-195 (2000) 383
- Torre, I., *Craqueo Catalítico en Condiciones de FCC de Corrientes de Refinería y Ceras de Pirólisis de Plásticos*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2005
- Tsai, M.C., Muetterties, E.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2534
- Tsai, M.C., Su, C.C., *Accident Anal. Prevention*, 36 (2004) 683
- Uguina, M.A., Sotelo, J.L., Serrano, D.P., *Appl. Catal.*, 76 (1991) 183
- Ullmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006
- Unzelman, G.H., *Fuel Reformulation*, 5 (1993) 38
- US EPA, *Office of Mobile Sources*, (1999)
- Valavarasu, G., Bhaskar, M., Balaraman, K.S., *Pet. Sci. Technol.*, 21 (2003) 1185

- Valle, B., Alonso, A., Atutxa, A., Gayubo, A.G., Bilbao, J., *Catal. Today*, 106 (2005) 118
- van den Broek, A.C.M., van Grondelle, J., van Santen, R.A., *J. Catal.*, 167 (1997) 417
- van den Bussche, K.M.V., Froment, G.F., *J. Catal.*, 161 (1996) 1
- Van Landeghem, F., Nevicato, D., Pitault, I., Forissier, M., Turlier, P., Derouin, C., Bernard, J.R., *Appl. Catal., A*, 138 (1996) 381
- van Meerten, R.Z.C., Coenen, J.W.E., *J. Catal.*, 37 (1975) 37
- van Meerten, R.Z.C., Coenen, J.W.E., *J. Catal.*, 46 (1977) 13
- van Veen, A.C., Farrusseng, D., Rebeilleau, M., Decamp, T., Holzwarth, A., Schuurman, Y., Mirodatos, C., *J. Catal.*, 216 (2003) 135
- Vannice, M.A., Neikam, W.C., *J. Catal.*, 23 (1971) 401
- Vannice, M.A., Poondi, D., *J. Catal.*, 169 (1997) 166
- Vartuli, J.C., Roth, W.J., Beck, J.S., McCullen, S.B., Hellring, C.T. y Schmitt, K.D., *Molecular Sieves*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, p. 97
- Vasconcellos, P.C., Zacarias, D., Pires, M.A.F., Pool, C.S., Carvalho, L.R.F., *Atmos. Environ.*, 37 (2003) 3009
- Venezia, A.M., Parola, V.L., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., *Appl. Catal., A*, 264 (2004) 43
- Venkataraman, C., Negi, G., Sardar, S.B., Rastogi, R., *J. Aerosol Sci.*, 33 (2002) 503
- Wallstrom, M., *Official J. Eur. Commun.*, 287 (2000) 46
- Wang, J., Huang, L., Li, Q., *Appl. Catal., A*, 175 (1998) 191
- Wang, J., Li, Q., Yao, J., *Appl. Catal., A*, 184 (1999) 181
- Wang, S., Hofmann, H., *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 1639
- Wang, Z.B., Kamo, A., Yoneda, T., Komatsu, T., Yashima, T., *Appl. Catal., A*, 159 (1997) 119
- Weickhardt, C., Tonnies, K., Globig, D., *Anal. Chem.*, 74 (2002) 4861
- Weissermel, K., Arpe, H.J., *Industrial Organic Chemistry*, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2003
- Weisz, P.B., Prater, C.D., *Adv. Catal.*, 6 (1954) 143
- Weisz, P.B., Swegler, E.W., *Science*, 126 (1957) 31

- Weitkamp, J., Jacobs, P.A., Martens, J.A., *Appl. Catal.*, 8 (1983) 123
- Weitkamp, J., Ernst, S., Karge, H.G., *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.*, 37 (1984) 457
- Weitkamp, J., *Solid State Ionics*, 131 (2000) 175
- Weitkamp, J., Raichle, A., Traa, Y., Rupp, M., Fuder, F., *Chem. Commun.*, 5 (2000a) 403
- Weitkamp, J., Raichle, A., Traa, Y., Rupp, M., Fuder, F., *Chem. Commun.*, 13 (2000b) 1133
- Weitkamp, J., Raichle, A., Traa, Y., *Appl. Catal., A*, 222 (2001) 277
- WHO, W.H.O., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*, 2nd Edition (2000)
- Wielers, A.F.H., Vaarkamp, M., Post, M.F.M., *J. Catal.*, 127 (1991) 51
- Wimmers, O.J., *Thermochim. Acta*, 95 (1985) 67
- Woltz, C., Jentys, A., Lercher, J.A., *J. Catal.*, 237 (2006) 337
- Woolery, G.L., Kuehl, G.H., Timken, H.C., Chester, A.W., Vartuli, J.C., *Zeolites*, 19 (1997) 288
- Yang, M.G., Nakamura, I., Fujimoto, K., *Appl. Catal., A*, 144 (1996) 221
- Yasuda, H., Sato, T., Yoshimura, Y., *Catal. Today*, 50 (1999a) 63
- Yasuda, H., Kameoka, T., Sato, T., Kijima, N., Yoshimura, Y., *Appl. Catal., A*, 185 (1999b) 199
- Zehnder, S., *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 77 (1998) 59
- Zeuthen, P., Shaldemose, M., Patel, R., en: *NPRA Annual Meeting*, San Antonio, Texas, 2002, p. 58
- Zhang, R., Li, F., Zhang, N., Shi, Q., *Appl. Catal., A*, 239 (2003) 17

A. HERRAMIENTAS DE CALCULO Y DE TRATAMIENTO DE DATOS

A.1. REGRESION NUMERICA NO-LINEAL

La estimación de las constantes cinéticas de los modelos propuestos se ha llevado a cabo utilizando la función **lsqcurvefit** de *Matlab R14*, la cual resuelve problemas de regresión no-lineal, minimizando la suma de los cuadrados de los residuos que se obtienen de la diferencia entre los datos de entrada o variables independientes (x) y los de salida o variables dependientes (y), iterando el valor de los coeficientes, o constantes cinéticas en este caso, k que mejor se ajustan a la siguiente ecuación:

$$\min \frac{1}{2} \|F(k, x) - y\|_2^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (F(k, x_i) - y_i)^2 \quad (\text{A.1})$$

donde x e y son matrices de longitud igual al número de experimentos (N_{exp}) y $F(k, x)$ es el valor de la/s variable/s de ajuste calculada/s a través de la/s ecuación/es de velocidad, integrada/s y evaluada/s tomando los valores de x y k . Esta ecuación se puede relacionar directamente con la suma de errores de la regresión (SSR):

$$\text{SSR} = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (F(k, x_i) - y_i)^2 \quad (\text{A.2})$$

La función **lsqcurvefit** utiliza un algoritmo a gran escala, basado en el método reflexivo-interior de Gauss-Newton. Cada iteración implica la solución aproximada de un extenso sistema, empleando el método de los gradientes conjugados preconditionados (Coleman y Li, 1994, 1996).

En cuanto al método de integración de las ecuaciones diferenciales de conservación de materia, se han utilizado las funciones **ode45**, **ode23s**, **ode15s** y **ode113** de *Matlab R14*, cada una de las cuales se ha aplicado en función de la velocidad de acercamiento a la solución (minimización del error). **ode45** y **ode23s** son dos métodos "en un solo paso" basados en el método de Runge-Kutta (Dormand y Prince, 1980) y en el de Rosenbrock de segundo orden (Shampine y Reichelt, 1997), respectivamente. **ode15s** y **ode113** son dos métodos "en pasos múltiples" basados en la diferenciación numérica (o NDFs) (Shampine y Reichelt, 1997; Shampine y cols., 1999) y en el método de Adams-Bashforth-Moulton (Shampine y Gordon, 1975), respectivamente.

A.2. METODOS ESTADISTICOS PARA LA DISCRIMINACION DE MODELOS

Para evaluar la calidad del ajuste de la regresión mediante análisis de la varianza, se parte de la asunción inicial de que la SSR (Ec. (A.2)) es una variable estocástica con una distribución de probabilidad específica. Este procedimiento realiza la división de la dispersión total de la variable dependiente (y) en dos componentes; (i) uno que considera la variabilidad de la regresión (SSR), y (ii) otro, residual (SSE; suma de los cuadrados de los errores), que corresponde a la diferencia entre la variabilidad total y la de la regresión, es decir la parte que queda sin explicar por el modelo. De esta forma la suma total de los cuadrados o dispersión total de los valores experimentales (SST) es:

$$SST = SSR + SSE \quad (\text{A.3})$$

En otros términos, el SSR es un índice de la calidad del ajuste proporcionado por la regresión, y el SSE refleja la variación alrededor de la curva de regresión y se calcula como:

$$SSE = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (\hat{y}_i - F(k, x_i))^2 \quad (\text{A.4})$$

donde el término \hat{y} se calcula a partir de los resultados experimentales como:

$$\hat{y} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} y_i}{N_{\text{exp}}} \quad (\text{A.5})$$

Cuando se obtienen resultados repetidos para cada valor del vector de variables independientes (x), la SSE contiene, a su vez, dos componentes; (i) el correspondiente a la variación entre los valores de y para un valor de x dado, variación aleatoria o error experimental puro (SS_{EP}), y (ii) el correspondiente a la variación sistemática del error o falta de ajuste (SS_{FA}):

$$SSE = SSE_{EP} + SSE_{FA} \quad (\text{A.6})$$

Esta ecuación, desarrollada para su aplicación, es:

$$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - F(k, x_i))^2 = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^p n_i (\hat{y}_i - F(k, x_i))^2 \quad (\text{A.7})$$

donde p es el número de puntos de la variable independiente en donde existen valores experimentales de las variables dependientes. n_i es la cantidad de experimentos repetidos para cada valor de la variable independiente, de forma que:

$$\sum_{i=1}^p n_i = N_{\text{exp}} \quad (\text{A.8})$$

La varianza de cada componente analizado se calcula como el cociente entre el valor de dicho componente entre sus grados de libertad (G_L). En la Tabla A.1 se muestra, a modo de resumen, la forma de calcular cada tipo de componente y su varianza correspondiente, donde n_k es el número de parámetros que contiene el vector k .

Tabla A.1. Resumen de las ecuaciones utilizadas para el calculo de los distintos componentes de la dispersión total, sus grados de libertad (G_L) y sus varianzas correspondientes.

Error	Fórmula	G_L	Varianza
SSR	$\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (F(k, x_i) - y_i)^2$ (A.2)	n_k	$\frac{\text{SSR}}{n_k}$ (A.10)
SSE	$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - F(k, x_i))^2$ (A.7 ₁)	$N_{\text{exp}} - (k+1)$	$\frac{\text{SSE}}{N_{\text{exp}} - (n_k + 1)}$ (A.11)
SSE _{FA}	$\sum_{i=1}^p n_i (\hat{y}_i - F(k, x_i))^2$ (A.7 ₂)	$p - k$	$v_1^2 = \frac{\text{SSE}_{\text{FA}}}{p - n_k}$ (A.12)
SSE _{EP}	$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$ (A.7 ₃)	$(N_{\text{exp}} - 1) - p$	$v_2^2 = \frac{\text{SSE}_{\text{EP}}}{(N_{\text{exp}} - 1) - p}$ (A.13)
SST	$\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (y_i - \hat{y})^2$ (A.9)	$N_{\text{exp}} - 1$	-

Para ponderar la falta de ajuste de un modelo con respecto a un error puro, se calcula el valor del estadístico de la distribución F de Fischer a partir del cociente de las Ecs. (A.12) y (A.13):

$$F = \frac{v_1^2}{v_2^2} \quad (\text{A.14})$$

Cuanto este valor es inferior al valor crítico obtenido con los grados de libertad de la falta de ajuste y el error puro, la falta de ajuste es equiparable al error experimental, por lo el modelo es asumible para representar el sistema experimental.

La discriminación de modelos consiste en ir realizando sistemáticamente esta comparación, a medida que se va ampliando el modelo cinético, hasta alcanzar la igualdad anterior, para el modelo satisfactorio de complejidad mínima.

A.3. PROGRAMAS PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS

A continuación se detallan algunas de las interfases gráficas de usuario (GUI), programadas en *Matlab R14* y diseñadas a lo largo de esta Tesis con el objetivo de crear rutinas en el tratamiento de datos:

DataP: Programa para la selección de datos experimentales (de reacción) y archivo de los mismos con el objetivo final de realizar gráficas y/o tablas. El usuario introduce un vector de variables independientes y fija una variable (ω), a partir de las cuales la rutina devuelve una matriz, ordenada en base a la variable ω , de los resultados de conversión, rendimiento, selectividad, índices de reacción, etc. En la Figura A.1 se muestra dicha GUI.

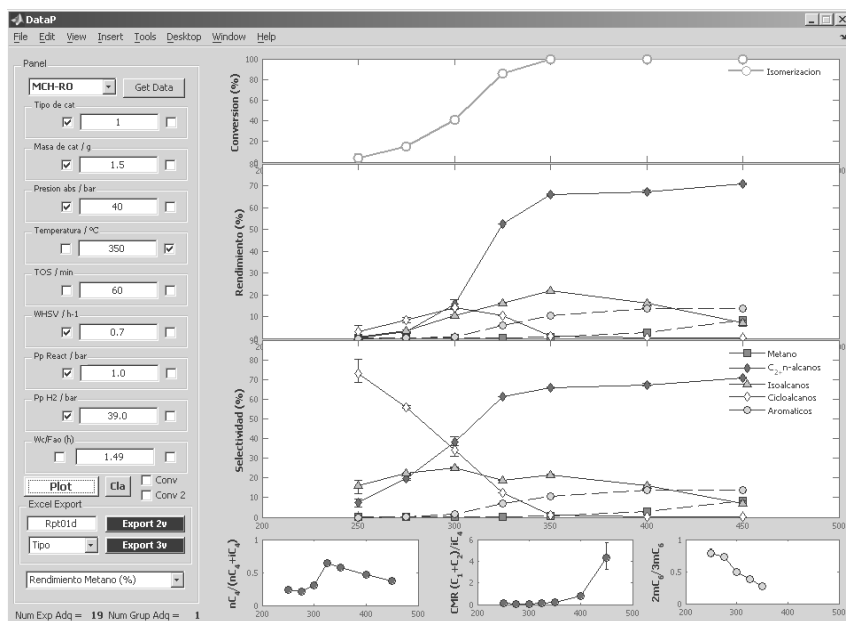


Figura A.1. Visión del usuario de **DataP**.

El programa, además es capaz de calcular los valores medios de experimentos repetidos, puede ordenar la matriz devuelta atendiendo a dos variables ω (para realizar gráficas en 3D) y exporta a *Excel* dicha matriz de resultados.

Filter y **tpr**: Programas para el tratamiento de las señales de salida de los experimentos realizados de Adsorción-TPD de NH_3 por calorimetría diferencial y TPR respectivamente. El programa **Filter** (Figura A.2) es una rutina capaz de tratar los datos provenientes del DSC y combinarlos con los resultados registrados en el MS, filtrarlos, corregirlos, eliminar perturbaciones de la señal, etc. Además este programa puede calcular la acidez total del catalizador, la fuerza acida media de los centros y deconvolucionar eficientemente los picos de TPD. La rutina **tpr** es capaz, de igual manera, de tratar los datos provenientes del *AutoChem* para calcular el consumo de H_2 por gramo de catalizador mediante calibración previa.

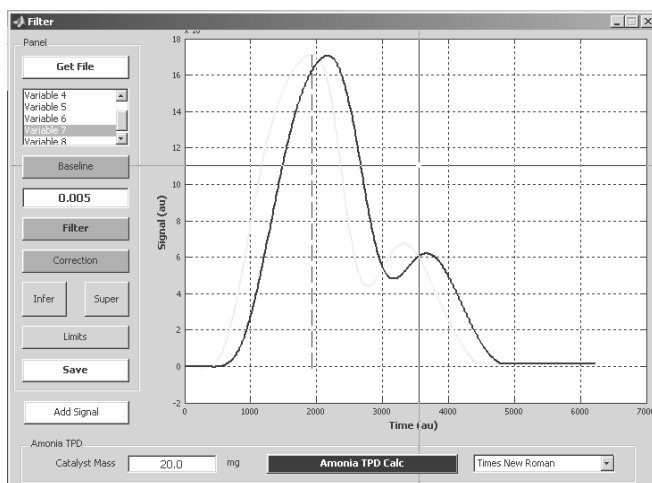


Figura A.2. Visión del usuario de **Filter**.

Ambas rutinas son capaces de exportar a *Excel* los resultados para ser graficados en otros programas.

Programas de regresión y simulación de modelos: Han sido diversas las GUI diseñadas para la regresión numérica de modelos cinéticos y su simulación, capaz de predecir los valores de las variables dependientes en base a un vector de variables independientes introducidas por el usuario. La programación de la regresión multivariable se ha explicado en el Apartado A.1, y a modo de ejemplo se representa en la Figura A.3a la interfase creada en el modelado cinético de la hidrogenación de tolueno y en la Figura A.3b la interfase creada en la misma Fase experimental para la simulación del reactor con los modelos. Estas rutinas son capaces de exportar los datos más importantes o los resultados de la simulación a *Excel* para la realización de Tablas o Figuras.

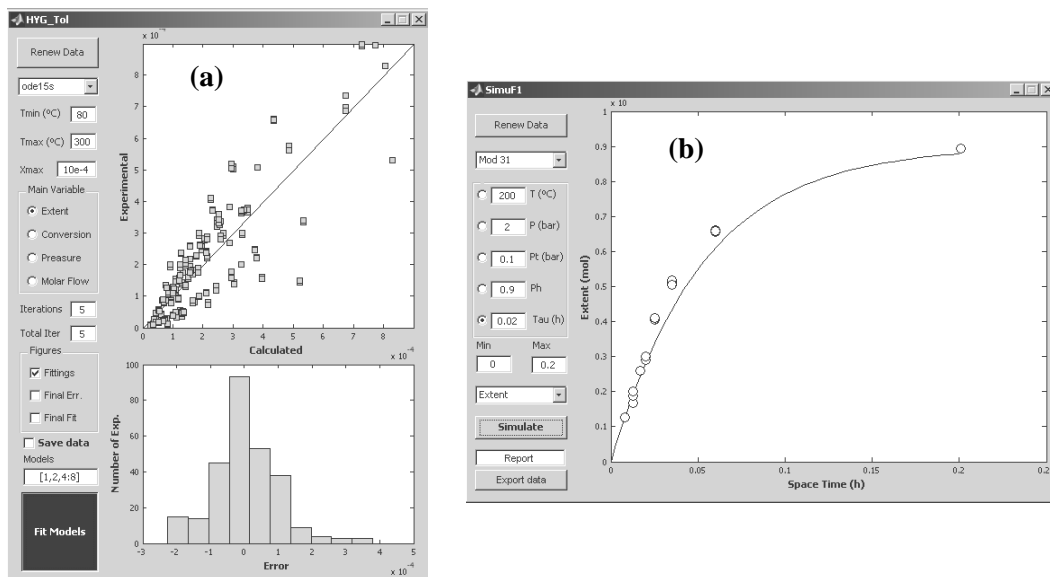


Figura A.3. Visión de las GUI destinadas en este caso y a modo de ejemplo: Gráfica **a**, a la regresión numérica de la hidrogenación de tolueno; Gráfica **b**, a la simulación de la hidrogenación de tolueno.

reactor: El sistema de reacción empleado grava los valores de las variables de proceso siempre que una sesión esté activa, mediante el programa **reactor** (Figura A.4). Este es capaz, partiendo de la base de datos creada por el propio sistema de adquisición del reactor, de representar dichas variables de proceso y las acciones de los controladores a cada tiempo. De esta forma se tiene en cuenta el origen de los posibles problemas durante la reacción y se diseñan las estrategias para solucionarlos en su caso. Además, el programa es capaz de calcular por interpolación los valores exactos de las variables de proceso correspondientes a cuando se realizó un análisis de la corriente de salida, y exportarlos a *Excel*.



Figura A.4. Visión del usuario de **reactor**.

id05: Programa para la identificación de picos cromatográficos (Figura A.5). A partir de un patrón inicial y un compuesto representativo, el programa corrige los tiempos de retención del cromatograma a identificar, los compara con el patrón e identifica aquellos compuestos cuya divergencia respecto al patrón sea menor a una divergencia fijada por el usuario. Finalmente exporta todos los resultados a un fichero .xls.

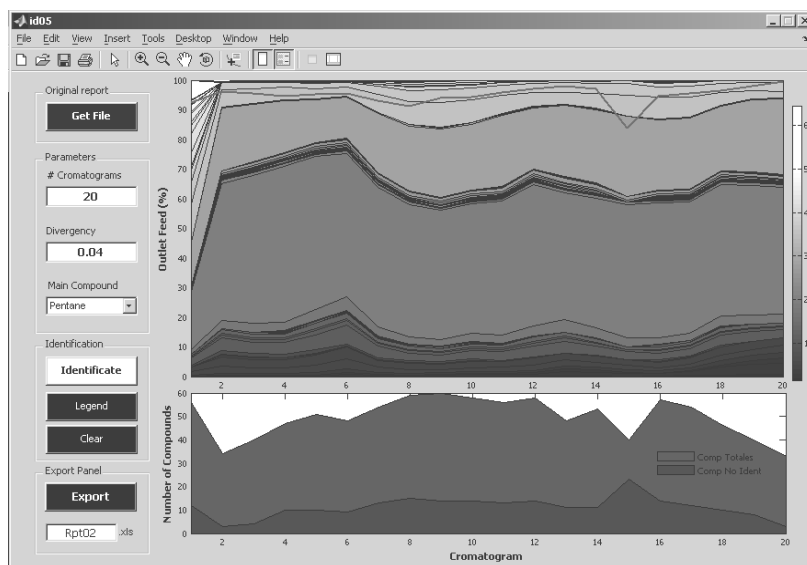


Figura A.5. Visión del usuario de **id05**.