

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Ru/ZEOLITA-Y Y Ru/ Al₂ O₃ EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título de
Ingeniero Químico por el Br.
Fernández M. Fernando J.

Caracas, agosto de 2001

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Ru/ZEOLITA-Y Y Ru/Al₂O₃ EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

Tutores académicos: Prof.: Luis Melo
Prof.: José Ruggiero

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título de
Ingeniero Químico por el Br.
Fernández M. Fernando J.

Caracas, agosto de 2001

© Fernando Fernández, 2001

Hecho el Depósito Ley

Depósito de Legal lft4872001620118

Caracas, 10 de agosto de 2001

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de grado presentado por el Bachiller Fernando J. Fernández M., titulado:

**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Ru/ZEOLITA-Y Y Ru/Al₂O₃
EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof: Carlos Scott
(jurado)

Prof: Samir Marsuka
(jurado)

Prof: Luis Melo
(tutor Académico y Jurado)

Prof: José Ruggiero
(Tutor Académico)

Fernández M. Fernando J.

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Ru/ZEOLITA-Y
Y Ru/Al₂O₃ EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO**

**Tutores Académico: Prof. Luis Melo, José Ruggiero. Tesis. Caracas, U.C.V.
Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2001, 98 p**

Palabra Claves: Hidrotratamiento, Rutenio, zeolita-Y, catalizadores.

Resumen: En la industria de la refinación de petróleo, el proceso de hidrotratamiento es uno de los más utilizados para mejorar la calidad de las fracciones de crudos cuyos contenidos de S, N y aromáticos son elevados, no pudiendo ser estos utilizados en refinerías convencionales sin antes ser tratados. Estos procesos cada vez tienen que ser mejorados debido al agotamiento de las reservas de petróleo liviano que ha obligado a la utilización de petróleo pesado cuyo contenido de estos elementos son mayores, y a las regulaciones ambientales cada vez más estrictas que limitan el contenido de estos elementos en las fracciones de petróleo, debido a la emisión de gases contaminantes provenientes de la combustión de los mismos. Una manera de mejorar el proceso es la búsqueda de catalizadores más eficientes. El presente trabajo es realizado con la finalidad de conseguir catalizadores más eficientes mediante, estudiando la influencia del contenido de metal, la atmósfera de sulfuración y la temperatura de calcinación de

los catalizadores de Ru/Al₂O₃ y Ru/zeolita-Y. Para ello se evaluaron estos sólidos en reacciones de hidrogenación de tolueno e hidrodeshidrosulfuración de tiofeno.

Agradecimientos

El agradecimiento muy especialmente al Dr. Carlos Scott ya que sin sus conocimientos, dedicación y apoyo no hubiera sido posible el feliz término de nuestra investigación por los recursos económicos otorgados por el proyecto del COMAT G-97000658 en la realización de esta tesis.

El agradecimiento a mi tutor profesor José Ruggiero por la paciencia que tubo en las revisiones, las correcciones y practicas que el se involucraba donde aportaba toda su disposición en ayudarme durante toda el trabajo especial de grado que prácticamente fue como un padre en la elaboración del mismo.

El agradecimiento a mi tutor profesor Luis Melo por su tono de voz algo elevado que ponía y correcciones un poco estricta me enseñó y estimulo a perfeccionar este trabajo especial de grado.

El agradecimiento a mi mamá por la paciencia que me tubo al esperar que me graduara, y la toda su atención, apoyo que me todo momento estuvo a mi disposición, que sin ella no hubiera sido imposible lograr feliz termino la tesis.

El agradecimiento a mi hermano José Miguel Fernández por su apoyo económico, moral, y de aliento para continuara con este proyecto y hermano Tomás que desde lejos me alentó en la disposición de continuar para tal fin.

El agradecimiento a mi papá por que me acompaño en mis primeros años de mi carrera, alentó con su felicidad cuando decía que iba a ser ingeniero, que a pesar de que no estaba en los últimos años de mi carrera yo sentía su apoyo y en este momento, yo que donde el este, el debe estar alegre por que llegue a feliz termino a mi objetivo.

El agradecimiento a los investigadores del Laboratorio de Sulfuración de la Escuela de Ciencia de la Universidad Central de Venezuela, Adriana, Emir

Escalona, Yelitza, y Yomaira entres otros que posiblemente se me han olvidado mencionar. que me recibieron y me trataron con la cordialidad y esmero como si yo fuera de su escuela y un compañero mas del laboratorio apoyándome en todo lo que requería y a Guillermo por su apoyo y ayuda en el laboratorio de caracterización.

El agradecimiento a Marco Colmenares por su gran ayuda que todo momento estuvo dispuesto a darme durante la estancia en el Laboratorio de Refinación. A la técnico del laboratorio Tabata Gil y Nury Guaran por la ayuda al principio de este trabajo y al Profesor David Goñi y el técnico José Rodríguez por su comenario gracioso y estar pendiente de mi presentación.

El agradecimiento a los compañeros del Laboratorio Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la UCV, Gianna Corrales, Carmen, Elsa, Ibelisse, Frayer entres otros, que posiblemente se han olvidados mencionar, por el compañerismo y la ayuda que me ofrecieron durante estadía en el laboratorio.

SUMARIO

SUMARIO

La creciente preocupación por el deterioro del ambiente, debido principalmente a las emisiones gaseosas producidas al utilizar combustibles derivados del petróleo, ha originado el interés en desarrollar catalizadores que sean más efectivos en la eliminación de N y S, para así, adaptar los combustibles de origen fósil a las normas que regulan el contenido de estos elementos. Estos elementos son los principales causantes de la contaminación ambiental del aire, al fomentar la aparición de SO_x y NO_x , que junto al CO_2 , son los principales causantes de la lluvia ácida y el efecto invernadero.

El objetivo principal del presente trabajo, es estudiar las reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno (HDS) y de hidrogenación de tolueno (HYD), en función del contenido de metal (0,5%, 1% y 2%), de la mezcla sulfurante ($\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 15% y $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 15%) y de la temperatura de calcinación (300°C y 500°C) para catalizadores preparados a base de rutenio soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sobre zeolita-Y.

Se obtiene que las actividades catalíticas de los sólidos estudiados aumentan con el contenido de metal, y que la mejor mezcla sulfurante,

independientemente de soporte, es $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 15%. Por otro lado el incremento en la temperatura de calcinación disminuye la actividad hidrogenante e hidrodesulfurante de los catalizadores, debido a la sinterización de las partículas metálicas, disminuyendo el número de sitios activos disponibles sobre la superficie de catalizador. En cuanto al soporte, se obtiene una mejor actividad en ambas reacciones al utilizar el Ru/zeolita-Y.

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

	Pag.
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1. Introducción.....	2
Capítulo 2 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivos generales.....	5
2.2 Objetivos específicos.....	5
Capítulo 3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Generalidades sobre las zeolitas.....	8
3.1.1 Definición de las zeolitas.....	8
3.1.2 Características generales de las zeolitas.....	11
3.1.3 Clasificación de las zeolitas.....	12
3.1.3.1 Clasificación estructural de las zeolitas.....	13
3.1.3.2 Clasificación según la genética de las zeolitas.....	15
3.1.4 Estructura de la zeolita-Y.....	16
3.1.5 Síntesis.....	17
3.1.6 Propiedades catalíticas.....	18
3.1.7 Aplicaciones industriales.....	19
3.1.8 Selectividad.....	21
3.1.8.1 Selectividad geométrica de los catalizadores.....	21
3.2 Preparación y elaboración de los catalizadores.....	24

ÍNDICE GENERAL

	Pag.
3. 2. 1 Método general de elaboración de los catalizadores.....	25
3. 3 Catalizadores bifuncionales.....	25
3. 3. 1 Preparación de los catalizadores bifuncionales.....	27
3. 3. 1. 1 Técnica de introducción del ión precursor.....	28
3. 3. 1. 2 Tratamiento térmico (pretratamiento).....	30
3. 3. 1. 3 Activación de los catalizadores metal de transición-zeolita...31	
3. 4 Catalizadores sulfurados.....	31
3. 5 Caracterización de catalizadores bifuncionales.....	32
3. 5. 1 Análisis Químico.....	33
3. 5. 2 Difracción de Rayos X.....	34
3. 5. 3 Área Superficial Específica	36
3. 6 Pruebas catalíticas.....	37
3. 7 Hidrotratamiento.....	39
3. 7. 1 Hidrodesulfuración de tiofeno (HDS).....	40
3. 7. 2 Hidrogenación de tolueno (HYD).....	42
3. 8 Catalizadores a base de sulfuros de metales de transición utilizados en Hidrotratamiento	43
Capítulo 4 PARTE EXPERIMENTAL	46
4. Procedimiento experimental y metodología.....	47
4. 1 Preparación del soporte catalítico.....	47
4. 2 Preparación de los catalizadores metálicos (Ru/Al ₂ O ₃).....	48
4. 3 Caracterización de los catalizadores	50
4. 3. 1 Análisis Químico por absorción atómica.....	50
4.3. 2 Difracción de Rayos X (DRX).....	50

ÍNDICE GENERAL

	Pag.
4. 3. 3 Método de BET.....	51
4. 3. 4 Fluorescencia de Rayos X (EDXRF).....	52
4. 4 Sulfuración de los catalizadores.....	52
4. 5 Método de operación del equipo de Sulfuración.....	53
4. 6 Equipo de Hidrotratamiento.....	55
4. 7 Reacciones catalíticas.....	58
4. 7. 1 Reacción de HDS de tiofeno.....	58
4. 7. 2 Reacción de HYD de tolueno.....	59
Capítulo 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	62
5. Resultados y discusión.....	63
5. 1 Caracterización del soporte zeolítico.....	63
5. 1. 1 Difracción de rayos X (DRX).....	63
5. 1. 2 Análisis Químico por Espectroscopía de Emisión de Plasma (ICP).....	65
5. 1. 3 Adsorción de nitrógeno.....	65
5. 2 Caracterización de los catalizadores metálicos.....	66
5. 3 Reacciones catalíticas.....	67
5. 3. 1 Reacción de HDS de tiofeno.....	68
5.3.1.1 Efecto del contenido de Ru en los catalizadores Ru/Al ₂ O ₃ sulfurados en la Reacción de HDS de tiofeno.....	68
5.3.1.2 Efecto de la atmósfera de sulfuración en los catalizadores Ru/zeolita-Y en la reacción de HDS de tiofeno.	69
5.3.1.3 Efecto del soporte en los catalizadores Ru soportados en la reacción de HDS de tiofeno.....	72

ÍNDICE GENERAL

	Pag.
5.3.1.4 Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores de Ru/zeolita-Y.....	73
5.3.2 Reacción de HYD de tolueno.....	75
5.3.2.1 Efecto del soporte en los catalizadores Ru soportado en la reacción de HYD de tolueno.	76
5.3.2.2 Efecto del contenido de Ru en los catalizadores Ru/Al ₂ O ₃ reducido en la Reacción de HYD de tolueno.....	78
5.3.2.3 Efecto contenido de metal tolueno de los catalizadores de Ru/zeolita-Y en la reacción HYD de tolueno.....	79
5.3.2.4 Efecto temperatura de calcinación de los catalizadores de Ru/zeolita-Y en la reacción HYD de tolueno.....	80
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	84
BIBLIOGRAFÍA.....	87
APÉNDICES.....	92
APÉNDICES 1.....	93
APÉNDICES 2.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag
Figura 1: Estructura de los Aluminosilicatos.....	8
Figura 2: Estructura de la zeolita-Y.....	17
Figura 3: Tipos de selectividad geométrica.....	23
Figura 4: Perfil de la temperatura de calcinación.....	47
Figura 5: Equipo de sulfuración.....	54
Figura 6: Reactor Pyrex.....	56
Figura 7: Equipo de Hidrotratamiento.....	57
Figura 8: Reactor y Horno del equipo HYD de tolueno.....	61
Figura 9: Esquema del equipo de HYD de tolueno.....	61
Figura 10: DRX de la Zeolita-Y	64
Figura 11: Difractograma característico de una zeolita-Y.....	64
Figura 12: Conversión en función del tiempo sobre los catalizadores Ru/Al ₂ O ₃ sulfurados con la mezcla de 15% H ₂ S/N ₂	69
Figura 13: La conversión de los catalizadores 2%Ru/zeolita-Y sulfurados de HDS de tiofeno.....	70
Figura 14: % de conversión de HDS en función del tiempo para los catalizadores 2%Ru/Al ₂ O ₃ y 2%Ru/zeolita-Y, sulfurado en H ₂ S/N ₂ 15%....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 15: % Conversión de los catalizadores 2%Ru/zeolita-Y sulfurados con 15% H ₂ S/N ₂ de HDS de tiofeno, no calcinado y calcinados a 300°C ó 500°C	75
Figura 16 % de conversión final de HDS de tiofeno de los catalizadores de 2%Ru/zeolita-Y y de la actividad residual en función temperaturas de calcinación (tiempo de reacción = 280 min).....	75
Figura 17: % de conversión de HYD en función del tiempo para los catalizadores 2%Ru/Al ₂ O ₃ y 2%Ru/zeolita-Y, reducidos.....	76
Figura 18: % de conversión de los catalizadores de Ru/Al ₂ O ₃ de la reacción de HYD de tolueno en función del contenido de metal y el tiempo de Reacción.....	80
Figura 19: La conversión de los catalizadores de Ru/zeolita-Y (2% y 1%) de la reacción de HYD de tolueno.....	79
Figura 20: La conversión de los catalizadores de 2%Ru/zeolita-Y de HYD de tolueno calcinados a 300°C y 500°C y no calcinado.....	81
Figura 21: Actividad hidrogenante inicial (A _{Ho}) y actividad residual de los catalizadores 2%Ru/zeolita-Y de HYD de tolueno en función de la temperatura de calcinación	81

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag
Tabla 1 Características generales de las zeolitas.....	12
Tabla 2 Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.....	13
Tabla 3 Aplicación industrial de las zeolitas.....	20
Tabla 4 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	66
Tabla 5 Características y la condiciones de HDS de los catalizadores.....	71
Tabla 6 Actividad hidrogenante inicial de los catalizadores.....	77
Tabla 7 Actividad hidrogenante inicial de los catalizadores calcinados.....	80

Cáp.1 INTRODUCCIÓN

1. Introducción

El hidrotratamiento es un proceso que forma parte del esquema de refinación del petróleo, que consiste en una operación de transformación catalítica, en la cual se remueven ciertos elementos como S, N, O, y metales (V y Ni) utilizando presiones y temperaturas elevadas (hasta 300 atm y 400°C), y por otro lado, al utilizar H₂ como uno de los reactantes, se saturan los compuestos aromáticos presentes en los cortes del petróleo. Esta eliminación obedece, principalmente, a que estos elementos envenenan los catalizadores utilizados en hidrocrqueo y reformación. Otra razón importante para su remoción, son las medidas de control ambiental que progresivamente son más severas respecto al contenido de S y N en los productos de petróleo. Estos elementos son responsables de la emisión de SO_x y NO_x que contribuyen grandemente con la contaminación ambiental del aire.

Por otro lado el agotamiento de las reservas del petróleo liviano ha llevado a la utilización del crudo pesado que contienen mayores concentraciones de S y N, agudizando la necesidad de desarrollar catalizadores más efectivos que los comerciales, en las reacciones de hidrosulfuración (HDS), hidrosnitrogenación (HDN) e hidrogenación (HYD).

Los trabajos realizados con catalizadores de metales de transición sulfurados (MTS) han dado como resultado que el rutenio, solo o soportado, tiene gran actividad catalítica en reacciones de HDS, HDN y HYD^[1-16].

El objetivo general de este trabajo, fue la preparación y la caracterización de catalizadores de Ru soportados sobre alúmina y zeolita-Y. Las actividades catalítica de estos catalizadores se evaluaron en las reacciones de hidrogenación de tolueno (HYD) e hidrosulfuración de tiofeno (HDS) en función del contenido de metal (Ru), la atmósfera de sulfuración y la temperatura de calcinación de los catalizadores Ru/Al₂O₃ y Ru/zeolita-Y preparados por los métodos de impregnación e intercambio-impregnación respectivamente.

Cáp. 2 OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES

Estudiar la influencia del contenido del metal, la mezcla de sulfuración y la temperatura de calcinación en la actividad catalítica de Ru/zeolita-Y y Ru/Al₂O₃ en las reacciones de HDS de tiofeno e HYD de tolueno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Preparación de catalizadores de Ru/zeolita-Y por el método de intercambio-impregnación y los catalizadores de Ru/Al₂O₃ por el método de impregnación.

Caracterización de los sólidos preparados mediante:

Análisis químico elemental para determinar la relación Si/Al y cuantificar el contenido de metal soportado.

Área superficial medida con el método de BET.

Rayos X para la determinación de la cristalinidad de las zeolitas.

Sulfuración de la fase metálica empleando dos mezclas diferentes: $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ al 15%.

Determinar la actividad hidrogenante de los catalizadores preparados a través de la reacción modelo de HYD de tolueno a las condiciones de: (temperatura = 110°C , presión = 1 atm; tolueno puro, tiempo = hasta obtener conversión estable).

Determinar la actividad hidrodesulfurante de los sólidos preparados a través de la reacción modelo de tiofeno a las condiciones estándar (tiofeno/heptano = 10%, temperatura = 128°C , presión = 1 atm.).

Calcinar estos catalizadores a diferentes temperaturas: 300°C y 500°C para estudiar su influencia en las actividades catalíticas.

Cáp. 3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

3.1 GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS.

3.1.1 Definición de las zeolitas

Su nombre se genera de las palabras griegas zeo y lithes que significan bullir y piedra respectivamente, que involucran un gran número de minerales naturales y sintéticos de estructuras cristalinas formada por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, Ba, Ge, Fe, Co$) unidos entre sí por átomos de oxígeno, donde T es el centro del tetraedro (figura 1) con cada átomo de oxígeno compartido en los vértices de los tetraedros. En las zeolitas más comunes, T representa a los elementos de silicio y aluminio. El aluminio es trivalente, induciendo en los tetraedros AlO_4 cargas negativas las cuales son neutralizadas por los cationes y que se ubican dentro de los espacios huecos en la red lo cual les confieren una gran libertad de movimiento, hasta el punto de que puede ser intercambiados sin que ello modifique la estructura^[17].

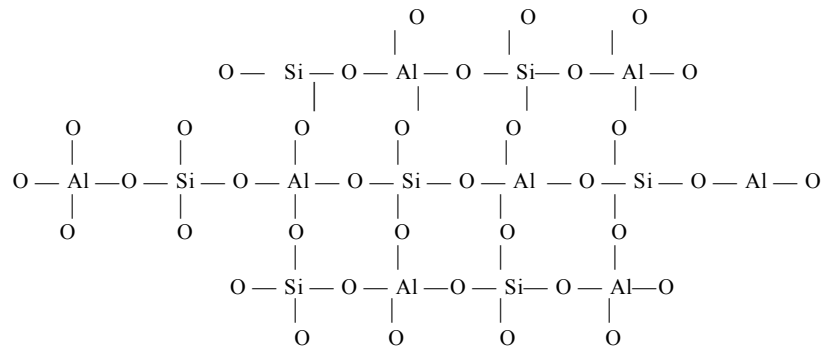


Figura 1- Estructura del aluminio-silicato

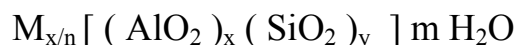
Las zeolitas forman una gran familia de aluminosilicatos hidratados, con composición y contenido de agua variable (en los huecos de su armazón, canales o cavidades de dimensiones moleculares), originada por la combinación del tetraedro TO_4 con cationes de compensación mono, bi y trivalente así como moléculas orgánicas e inorgánicas. Son de gran cristalinidad cuando son deshidratadas, con una estructura de poros uniformes, que tiene pequeños canales con diámetros que están en el rango de 0,3 a 1 μm . El tamaño depende del tipo de zeolita, del segundo catión y de la naturaleza del tratamiento tales como calcinación y lixiviación. Las zeolitas son minerales de origen natural o sintético, tiene gran importancia catalítica por su gran actividad y selectividad en reacciones ácidas (estas propiedades de las zeolitas son asociadas a poros extremadamente finos presentes en éstas).

La combinación de tetraedros tridimensionales forman espacios vacíos (canales y cavidades) a los cuales se penetra a través de aberturas y poros que varían de tamaño de una zeolita a otra. El tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a la superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de las zeolitas, ya que solo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico.

Existen ciertas correlaciones entre la actividad del catalizador con las relaciones espaciales de las moléculas reactantes y la red cristalina del catalizador, permitiendo que solo algunas moléculas penetren en el interior. El interés de las zeolitas se debe a la existencia de los canales espaciosos, que cuando la zeolita es calentada, se desprende el agua contenida de los canales con

facilidad y continuamente, a medida que la temperatura aumenta, dejando intacta la estructura cristalina. Después de la deshidratación completa de la zeolita, los canales pueden ser llenados nuevamente con una diversidad de sustancias, las cuales pueden ser absorbidas para posteriormente reaccionar catalíticamente.

La fórmula estructural representativa de estos tamices es:



La expresión entre corchetes representa la composición de la red cristalina.

M = catión de valencia n

X + Y = número de tetraedro / celda unitaria.

M = Número de moléculas de H₂O dentro de las cavidades.

X/n = Número de cationes necesarios para compensar la electronegatividad de la red.

La relación y/x (relación Si/Al) es un factor que influye en las propiedades fisicoquímicas y particularmente sobre las propiedades catalíticas de las zeolitas, ya que esta relación modifica la cantidad de cationes intercambiable. En la actualidad existen aproximadamente 200 zeolitas diferenciadas por su estructura porosa, la cual determina en gran medida su posible aplicación industrial en procesos físicos como el de purificación, en procesos de separación, y en procesos químicos como de refinación petroquímica y química fina^[18].

3.1.2 Características generales de las zeolitas

Las zeolitas son estructuras cristalinas bien definidas, con una disposición atómica ordenada, siguiendo un modelo geométrico regular. El diámetro y el tamaño de poro en las zeolitas están determinados por:

- 1) Número de unidades tetraédricas.
- 2) El número de átomos de oxígeno requerido para la formación del poro.
- 3) La naturaleza del catión presente en la entrada de poro.

Los cationes de compensación de carga (M), no forman parte de la red conformada por la estructura de Si y Al, y comúnmente se llaman cationes intercambiables al poder ser removidos y sustituidos por otros cationes. El tamaño de los poros y canales pueden alterarse cambiando estos cationes por otros de diferentes tamaños, pudiéndose modificar así el tamaño de las moléculas que pueden absorberse. Los cationes intercambiables pueden distribuirse en distintas formas y lugares en los espacios huecos de la red, lo cual les confieren una gran movilidad, afectando el acceso a los poros internos y como consecuencia a la selectividad.^[17]

Las estructuras zeolíticas producen un efecto de tamizado molecular sobre las diferentes moléculas de los reactivos y los productos. Este tamizado molecular depende del tamaño y de la forma de los canales y de las cavidades de la zeolita y de las dimensiones de las moléculas de los reactivos y los productos, que quieran ingresar hacia o difundir desde los canales y cavidades. Por lo tanto una comprensión de los procesos

industriales que involucran a las zeolitas, lleva obligatoriamente implícito el conocimiento de las estructuras porosas de estos sólidos.

A continuación en la tabla 1 se muestra un resumen de las características generales de las zeolitas, las mismas depende de la estructura y de la composición química de cada sólido.

Tabla 1- Característica generales de las zeolitas.

Diámetro de poros	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna:	Varios cientos de m ² /g
Capacidad de absorción	< 0,35 cm ³ /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 me g /100g
Estabilidad térmica	Desde 200°C hasta más de 1000°C

3.1.3 Clasificación de las zeolitas

Existen distintas formas de clasificar a las zeolitas, las más empleadas son: según su estructura y su genética^[17-19].

Por su estructura: a partir de su estructura se ha encontrado diferentes clasificaciones.

3.1.3.1. Clasificación estructural de las zeolitas

Por su estructura: a partir de su estructura se ha encontrado diferentes clasificaciones.

a) Clasificación por diámetro de poro

Esta clasificación considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos ó poros por los cuales se accede al espacio intracristalino. Dependiendo del tamaño de sus poros las zeolitas pueden permitir o no el paso del reactivo a su interior. La cantidad que conforman los anillos, proporciona el tamaño del poro a través del cual se puede acceder a la estructura, lo cual permite clasificar a las zeolitas como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2 - Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros

Zeolita	Átomos de O que forma la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Poro extragrande	≥ 14	$9 < \theta$	AlPO₄, MCM-9
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β, Ω
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

- 1) Zeolita de poro pequeño: son las zeolitas que presentan abertura de acceso al interior por anillo de ocho (8) átomos de oxígeno y su diámetro es de 4 a 5 Å.
- 2) Zeolita de poro intermedio: sus aberturas están formadas por anillo de diez (10) átomos de oxígeno y su diámetro es de 5 a 7 Å.
- 3) Zeolita de poro grande: las aberturas de entrada son anillos de doce (12) átomos de oxígeno y diámetro 7 a 9 Å.
- 4) Zeolita de poro extragrande: las aberturas de entrada son anillos de diez y ocho (18) átomos de oxígeno y diámetro mayores a 9 Å.

b) Clasificación de acuerdo a la relación Si/Al

Las zeolitas pueden ser clasificadas también de acuerdo a la relación Si/Al presente en ellas:

- i. Zeolitas ricas en aluminio: $1 < \text{Si/Al} < 2$
- ii. Zeolitas con relaciones intermedias $2 < \text{Si/Al} < 10$
- iii. Zeolitas ricas en silicio $10 < \text{Si/Al} < \infty$
- iv. Zeolitas silícicas cuando su relación $\text{Si/Al} \rightarrow \infty$.

- c) Clasificación Según W.M. Meier ^[17]: Apoyándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas basada en la existencia de 8 unidades secundaria de construcción, originadas por la unión de tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- (unidades primarias de construcción) combinados en forma sencilla. SBU, las cuales se muestran en el Apéndice 1.
- d) Clasificación según Breck^[20]: en sus estudios proponen siete grupos de acuerdo a la unidad secundaria que conforma la estructura (apéndice 1)
- e) Calsificación según Barrer^[20]: la clasificación según barrer se muestra en el (apéndice 1).

3. 1. 3. 2 Clasificación según la genética de las zeolitas

Por su genética: Guth y Caultet^[17], proponen un conjunto, formado por la combinación de ciclos y tetraedros aislados que se denominan “módulos genéticos”; estos estudios están basados, en el hecho de que las zeolitas pueden construirse a partir de diversas estructura. Se han clasificado cinco grupos principales.

Primer grupo: el elemento genético es un ciclo de cuatro tetraedros.

Segundo grupo: el elemento genético es un tetraedro.

Tercer grupo: el elemento es una combinación de 4 y 6 tetraedros.

Cuatro grupo: cada ciclo de 5 tetraedro es combinado a un tetraedro.

Quinto grupo: el elemento genético es un ciclo de tetraedros.

3.1.4 Estructura de la Zeolita Y

Aunque con nombres diferentes, estas zeolitas topológicamente presentan la misma estructura cristalina. Las diferencias radican en la relación Si/Al intrarreticular; mientras una zeolita A presenta una relación de Si/Al = 1, la zeolita X presentan una relación Si/Al comprendida entre 1 y 1,5, ella es superior a 1,5 para las zeolitas-Y.

Formulas típicas de zeolita-Y



La zeolita Y; hidratada y en forma sódica presenta los parámetros de celda que varían entre 25.0 y 24.18 Å, dependiendo de la relación Si/Al de la estructura cristalina, presentando 192 tetraedros por celdas unitarias. La estructura cristalina de estas zeolitas puede describirse básicamente a través de la unión de dos poliedros cuboctaedro o caja sodalitas y un prisma hexagonal (fig 2). La unión de las cajas sodalitas o cuboctaedro por los prismas forman un poliedro el cual encierra una gran cavidad, la supercaja α , de diámetro interno igual 12,4 Å y a la cual se ingresa a través de aberturas o poros delimitados por 12 átomos de oxígeno con un diámetro libre cercano a los 8 Å.

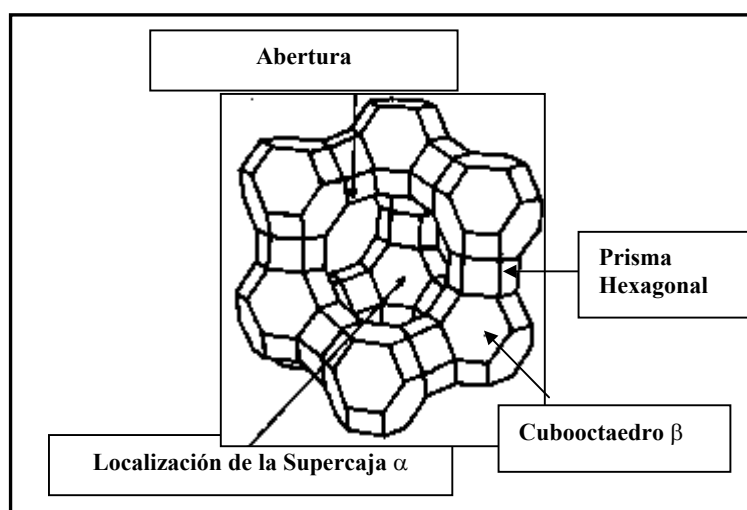


Fig. 2 Estructura de la zeolita-Y

3. 1. 5 Síntesis

Estos sólidos son sintetizados a partir de soluciones acuosas saturadas en composiciones adecuadas, en un rango de temperatura comprendida entre 25°C y 300°C.

Haciendo variar la composición de las soluciones y la condición operatoria es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas.

Las zeolitas son generalmente sintetizadas por el proceso hidrotermal en hidróxido de sodio o en medio alcalino, se agrega nitrato de sodio y

aluminosilicato de sodio, causando gelación. El gel fresco se deja madurar durante cierto tiempo a temperatura ambiente, antes de llevarla a la temperatura de cristalización, después es calentado a temperaturas de 50 a 200°C y la presión es igual a la presión del vapor saturado del agua presente. El tipo y la forma en que cristalizan las zeolitas deseadas se obtienen con una elección apropiada de las condiciones de la composición inicial, condiciones de reacción, tiempo de reacción y nucleación.

3.1.6 Propiedades catalíticas

Las zeolitas presentan propiedades catalíticas inusuales por lo que han sido empleadas en numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina. Se han obtenido mejoras en cuanto la actividad, selectividad y estabilidad en procesos de conversión de hidrocarburos gracias al reemplazo de catalizadores convencionales por los catalizadores basados en zeolitas^[17,19]

Como catalizadores, las zeolitas se caracterizan por su elevadas acidez y su selectividad de forma. Cuando las zeolitas son empleadas como soportes de otros catalizadores, las propiedades del componente depositado se sobreponen a las propiedades características del sólido. Las numerosas modificaciones que pueden efectuarse en las zeolitas en términos de número y fuerza de centros ácidos, sustituciones isomórficas e impregnación de metales, hace posible el desarrollo de catalizadores convenientes, provistos de las funciones catalíticas necesarias, para realizar las reacciones orgánicas deseadas.

Los primeros reportes acerca de las propiedades catalíticas de zeolitas, tales como X e Y, fueron mostradas por medio de trabajos en los cuales se

resaltaban la presencia de los sitios ácidos y grupos hidroxilos en estos catalizadores. Los métodos para la medición de acidez aplicados en el estudio de la catálisis con sílica-alúminas amorfas, han dado una gran cantidad de resultados, en donde se señala interesantes diferencias entre la sílicas-alúminas amorfas y las zeolitas, en donde las zeolitas se intercambian con cationes polivalentes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} ,...) debido al gran número de sitios protónicos. Por otra parte, se han realizado un gran número de trabajos con respecto a las influencias, tanto de los alrededores químicos de la estructura de los átomos de oxígeno, como por la movilidad de los protones en la fuerza ácida de las zeolitas.

La amplia gama de aplicaciones de las zeolitas como catalizadores en la síntesis de compuestos orgánicos intermedios y de química fina, son el objeto de estudio de numerosas patentes y gran número de publicaciones.

3.1.7 Aplicaciones Industriales

Las zeolitas tienen una gran aplicación industrial, por sus propiedades particulares, entre ellas se encuentran la gran superficie interna, la selectividad geométrica, selectividad electrostática y la capacidad de intercambio catiónico que estas presentan, lo cual determinan su utilidad en una gran cantidad de procesos industriales (tabla 4).

En la tabla 4^[17-18] se muestra algunos procesos industriales donde las zeolitas son utilizadas como absorbente, intercambiadores iónicos y soporte de catalizadores.

Tabla 3 Aplicación industrial de las zeolitas

Adsorción	
Purificación	Separación
<ul style="list-style-type: none"> - Endulzamiento de gases (remoción de azufre de gas natural). - Purificación de gases industriales (adsorción de CO₂ y agua). - Anticontaminante ambientales (adsorción de NO_x y SO_x proveniente de la combustión de la gasolina) 	<ul style="list-style-type: none"> - Parafinas lineales de ramificación - Xileno - Olefinas
Intercambio iónico	
<ul style="list-style-type: none"> - Ablandamiento de aguas industriales y domesticas (remoción de Ca⁺² y Mg⁺²). - Eliminación de iones NH₄⁺ de aguas servidas. - Soporte de fertilizante y drogas medicinales - Almacenamiento de desecho radioactivos (Cs⁺ y Sr⁺²) 	
Catalizadores y soportes de Catalizadores	
<ul style="list-style-type: none"> - Craqueo catalítico - Hidrocraqueo - Hidroisomerización - Transformación de metanol en gasolina - Alquilación - Isomerización de aromáticos C₈ - Polimerización - Síntesis orgánica (química fina) - Química inorgánica 	

3.1.8 Selectividad

La selectividad es la propiedad que tiene el catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de reacción.

Entre los factores que determinan la selectividad hacia una reacción están:

- Las características de los centros activos, como lo son la naturaleza, fuerza y densidad de los sitios ácidos.
- Las características geométricas del camino o recorrido de las moléculas de reactivo hacia el centro activo o de las moléculas de producto hacia el exterior del cristal.
- El tamaño y la forma del espacio disponible alrededor de los centros activos.
- Las impurezas de los reactantes utilizados.

3.1.8.1 Selectividad geométrica de los catalizadores

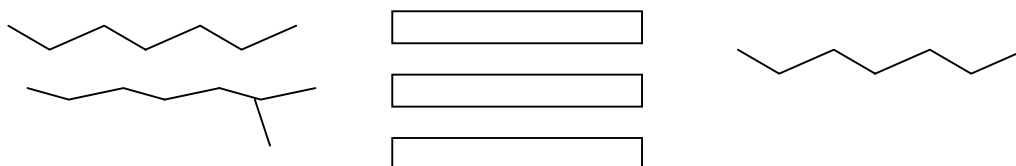
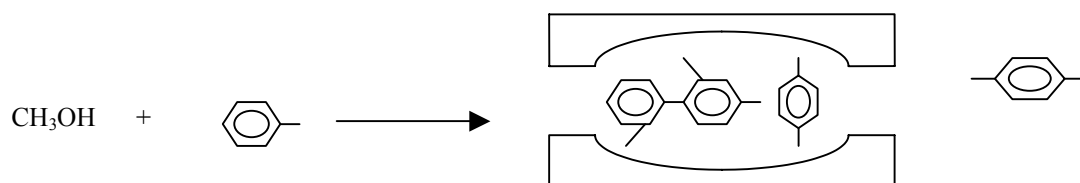
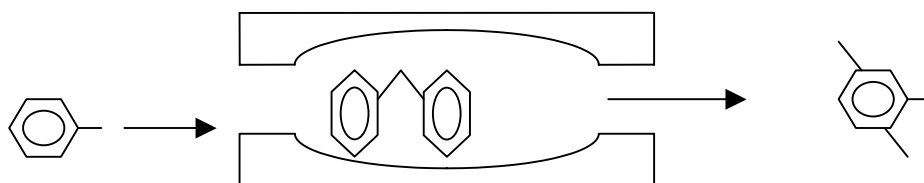
La selectividad geométrica es una consecuencia del hecho que casi todos los sitios activos de la zeolita se encuentran en el interior de la estructura y solamente tienen acceso las moléculas que tengan un menor diámetro que los canales y cavidades de los sólidos, lo cual permite la entrada de las moléculas y salida de reactantes y productos específicos. Donde la selectividad de los poros, el tamaño de los poros y la forma de los poros de la zeolita tienen en su conjunto

un efecto en la selectividad geométrica de la reacción. Esta selectividad puede ser:

- a) La selectividad de los reactantes: Esta ligada a la dificultad o imposibilidad que tienen ciertas moléculas de reactivos de alcanzar a los sitios activos de la zeolita. Ocurre cuando la apertura de tamaño de poros en la zeolita es tal, que admite solo pequeñas moléculas (Figura 3a).

- b) La selectividad de los productos: está relacionada con la dificultad o imposibilidad que ciertas moléculas de productos logren difundir hacia el exterior de los poros de la zeolita y ocurre, esencialmente, en todos los sitios de actividad catalítica, más aun en el interior de los poros. Pero la limitación de la difusión de los productos afecta significativamente la selectividad y actividad, y llevan a la contaminación o inactivación de los sitios activos. (Figura 3b).

- c) Selectividad de los estados de transición: Está relacionada a la forma y el espacio disponible dentro de los poros y cavidades en donde se encuentran los sitios activos, que ocasiona dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos debido a impedimentos estéricos ocasionados por el espacio limitado existente en la cercanía de los centros activos. Generalmente se manifiesta en reacciones bimoleculares (Figura 3c).

a) SELECTIVIDAD A REACTANTES^[17]**b) SELECTIVIDAD A PRODUCTOS****c) SELECTIVIDAD A ESTADOS DE TRANSICIÓN****Figura 3-** Tipos de selectividad geométrica

3.2 PREPARACIÓN Y ELABORACIÓN DE CATALIZADORES.

La preparación de los catalizadores se describe como un arte, en donde se realiza una receta o procedimiento en el orden necesario para que lleguen a reproducirse y obtener las propiedades necesaria ^[21].

Los catalizadores deben tener una gran área superficial, esto es necesario para tener una gran actividad por unidad de volumen o unidad de peso y en la mayoría de los casos el área total de los catalizadores esta representada casi en su totalidad por el área interna de los poros. Sin embargo, un catalizador con área superficial grande no es garantía de una buena actividad, la estructura porosa en los catalizadores y la distribución del tamaño de los poros pueden causar resistencia que afecta la facilidad de acceso de los reactantes a los centros activos y la remoción de los productos, junto con la transferencia de calor entre las partículas que puede afectar la selectividad y la velocidad de reacción. A veces, para obtener distintas velocidades de reacción, son requeridos distintos tamaños de poros del catalizador y el área superficial disponible de estos materiales varían no solo de acuerdo con la estructura cristalina, sino además, con el método de preparación de los catalizadores.

La estabilidad, la resistencia térmica, la resistencia a la contaminación y cambios de las propiedades de los catalizadores con las variaciones y los cambios de las condiciones de proceso, la estabilidad en presencia de los componente comunes de la mezcla de reacción y vapor de agua, resistencia a la tracción y la dureza, la capacidad de regenerarlo o reconstruirlo son propiedades y características deseadas en un catalizador.

3.2.1 Método General De Elaboración De Catalizadores

Generalmente se utiliza dos tipos de procesos, el método de precipitación y el método de impregnación. La finalidad en la preparación de catalizadores soportados, bifuncionales o no, es la obtención de una óptima dispersión del metal en el soporte, es decir, las partículas de metal depositadas sobre el soporte deben ser lo suficientemente pequeñas y su distribución lo más homogénea posible. Esto significa que todos los pasos involucrados en la preparación del metal soportado, tales como la introducción del Ion precursor, lavado, secado, calcinación y reducción, deben ser optimizados.

La gran mayoría de los catalizadores pueden ser preparados de diversas formas, mientras un pequeño número pueden ser preparados de una sola forma altamente especializada. En el primer caso, la elección de algún método dependerá de que se pueda obtener y proporcionar las funciones catalíticas deseadas (actividad, selectividad y estabilidad) que permitan conducir las transformaciones químicas de los reactivos en los productos deseados. [22]

3.3 CATALIZADORES BIFUNCIONALES

Un catalizador bifuncional, es aquel que tiene dos tipos de sitios activos, con actividades diferentes, y presentan dos fases activas a diferentes reacciones. Estas dos funciones pueden ser: una función hidrogenante y/o deshidrogenante y una función ácida. La transformación sobre estos

catalizadores ocurre a través de varias etapas de transporte entre sitios. Los catalizadores bifuncionales son de gran aplicación en los siguientes procesos [20,23].

1. Eliminación de heteroelementos (Hidrotratamiento).
2. Ruptura de enlace C-C (Hidrocraqueo, selectoreformado, desparafinado...).
3. Rearreglo (Reformado, Isomerización de gasolina ligera, isomerización del corte aromático).
4. Deshidrociclooligomezación (aromáticos a partir parafinas).

Mientras que los tres primeros procesos, se efectúan en una atmósfera de hidrógeno, la última (la cuarta) se debe, realizar en ausencia del mismo por razones termodinámicas.

La transformación sobre estos catalizadores bifuncionales se efectúa a través de una sucesión de etapas químicas, que involucran los sitios ácidos y los sitios hidrogenantes y/o deshidrogenante, y de etapas de transporte entre dichos sitios.

La función hidrogenante y/o deshidrogenante puede ser aportada por un metal de transición (Pt, Pd, Ni, Ru,...), por sulfuro mixto o por óxido metálico, mientras que como función ácida pueden emplearse alúminas halogenadas, silicas-alúminas amorfas y zeolitas. En los últimos años, las zeolitas han desplazados a los ácidos amorfos, en la mayoría de los procesos, debido a que los catalizadores zeolíticos son más activos, más estables y más selectivos.

Con respecto a la función hidrogenante-deshidrogenante de los catalizadores, ejercida por los sitios metálicos activos, es importante comprender los siguientes aspectos^[20].

- Los mecanismos de reducción, causantes de la dispersión de los metales en las cavidades zeolíticas.
- Los mecanismos de reducción-reoxidación de la función metálica necesario para la regeneración del catalizador si ha generado sinterización o si ha sido cubierto por el material orgánico.
- La relación que puede existir, entre el grado de dispersión de la fase metálica y la actividad hidrodeshidrogenante en diferentes moléculas.

3.3.1 Preparación De Catalizadores Bifuncionales

Los catalizadores bifuncionales pueden prepararse a través de mezclas mecánicas entre una zeolita ácida y una función hidrogenante y/o deshidrogenante, generalmente es un metal de transición que aporta esta función, bien sea pura (Ej.: HZSM-5 + Ga₂O₃) o soportada sobre un soporte inerte (Ej.: HY + Pt/SiO₂). Sin embargo, puesto que la actividad de los catalizadores bifuncionales está ligada al grado de intimidad existente entre las dos funciones, es preferible que sean preparados estos catalizadores bifuncionales depositando la función hidrogenante y/o deshidrogenante en la zeolita, a través de una impregnación, por intercambio catiónico. En este caso, obtendrá una máxima dispersión de la función hidrogenante y/o deshidrogenante sobre el soporte zeolítico^[20].

3.3.1.1 Técnica de introducción del Ion precursor

Las zeolitas ácidas que poseen metales nobles dispersos sobre y en su estructura, cumplen un papel muy importante en catálisis, como catalizadores de reacciones de hidrogenación, hidrocrqueo, e hidroisomerización. Existen diferentes formas de realizar la introducción del complejo metálico en un sólido catalítico, sin embargo, los procedimientos frecuentemente más utilizados para introducir el metal noble dentro de las estructuras zeolíticas son:

- Impregnación
- Intercambio iónico
- Intercambio por competición
- Síntesis directa

Se hará énfasis en las tres primeras técnicas que son las que se relacionan en forma directa con nuestro trabajo.

a) Técnica de Impregnación

La técnica de impregnación es la más simple y ampliamente utilizada para preparar catalizadores de metal soportado y catalizadores bifuncionales. En esta técnica, el soporte es puesto en contacto con una solución, usualmente acuosa, de concentración determinada del precursor metálico, esta solución es posteriormente evaporada muy lentamente a temperatura ambiente. El volumen de la solución es igual o ligeramente superior al volumen total de poro del soporte que usualmente se conoce o en su defecto el volumen del soporte. Este método permite que la cantidad de ingrediente activo, que será incorporado al interior del

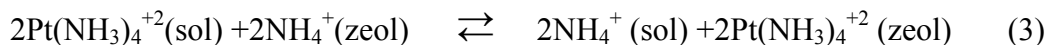
soporte, sea exactamente controlado y más aún, no existe limitación de carga. El último grado de dispersión del metal a través del soporte, está determinado por la interacción de un gran número de factores entre los que destacan el tiempo de contacto, la interacción entre la sal metálica y el soporte, el número de ciclos de impregnación, y la cantidad total del metal depositado^[22].

En la mayoría de los casos, la dispersión del metal sobre el soporte no es uniforme y tiende a una alta concentración en las superficies externas del mismo. Satterfield^[23] demostró que cuando se impregna alumina con ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6), una capa muy gruesa de platino se deposita sobre la porción exterior del soporte. Esto obedece a la fuerte interacción entre el metal y el soporte.

b) Técnica de intercambio iónico.

La técnica de intercambio iónico consiste en colocar en contacto el soporte con una solución que contenga el precursor metálico usado normalmente bajo la forma de complejo amino, manteniéndose el sistema en agitación por un tiempo determinado. Se requiere un cuidadoso control de pH para prevenir que la sal metálica pueda hidrolizar, de esta forma se evita un colapso subsiguiente de la estructura zeolítica.

El intercambio iónico, que resulta del reemplazo de los cationes de compensación, los cuales se encuentran distribuidos a través de la estructura intracristalina, produce una mejor dispersión del metal que el método de impregnación^[22,24,25], sin embargo, presenta limitaciones máximas en cuando a la adición de metal, siendo el parámetro limitante el contenido de aluminio en la zeolita^[21].



Al desplazar el equilibrio anterior hacia la izquierda, se favorece la migración del complejo de platino al interior del grano, lo cual asegura una repartición microscópica homogénea del metal en todo el soporte.

C) Intercambio por competición

Usar un Ion competidor como NH_4^+ , facilita el proceso de migración del Ion precursor $\text{Pt}(\text{NH}_3)^{+2}$ del metal hacia el interior del grano del sólido, lo que permite obtener una mayor dispersión de la fase metálica. En caso contrario, una buena parte del Ion precursor pudiese quedar anclado en la periferia del grano.

3.3.1.2 Tratamiento térmico (pretratamiento)

Después de la introducción del complejo metálico en el soporte catalítico, es necesario realizar un proceso de calcinación a fin de descomponer dicho complejo metálico y, un proceso de reducción para obtener el metal en su forma cero valente y eliminar las moléculas de oxígeno adsorbidas sobre la superficie del metal.

El tratamiento térmico es la etapa final en la preparación del catalizador y su realización incorrecta puede tener efectos considerables en la eficacia del catalizador. Para obtener una buena dispersión microscópica del metal, lo que

se traduce en un catalizador más efectivo, es necesario escoger las condiciones de calcinación y reducción adecuadas de tal forma que se eviten la migración y aglomeración del metal.

El medio para realizar el tratamiento térmico es de gran importancia. Varios estudios han demostrado que se obtienen dimensiones pequeñas de partículas metálicas cuando la calcinación de la muestra se realiza en una atmósfera oxidante (un flujo de aire u oxígeno), seguida por una reducción en un flujo de hidrógeno.

Se han realizado numerosos trabajos para evaluar las temperaturas óptimas de calcinación y reducción de zeolitas metálicas^[2-16,22,24]. En el caso de catalizadores del tipo rutenio / zeolita se ha demostrado que sólo la temperatura de calcinación, es quien determina la dispersión del rutenio sobre la superficie del soporte zeolíticos, ya que simultáneamente a la descomposición, ocurre una autorreducción del metal. En otras palabras, la reducción únicamente se requiere para remover el oxígeno quimisorbido.

En estos trabajos se ha determinado que la temperatura óptima de calcinación, es la temperatura mínima necesaria para completar la descomposición del complejo en un tiempo razonable.

3.3.1.3 Activación de los catalizadores metal transición-zeolita

Las condiciones de activación deben escogerse de forma tal que se evite la migración y aglomeración del metal y al mismo tiempo se produzca su

completa reducción, ya que es el metal en estado de oxidación cero la especie activa en hidro-deshidrogenación^[24].

3.4 CATALIZADORES SULFURADOS

La etapa de sulfuración condiciona en gran medida los resultados que se obtendrán con un catalizador. Los principales métodos para realizar la sulfuración de catalizadores consisten, en tratar los mismos con las mezclas sulfurantes, bien sea H_2S/H_2 , H_2S/N_2 o H_2S o con disulfuro de carbono o dimetildisulfuro, (éste último es utilizado a escala industrial^[26]).

La literatura concerniente al estado del catalizador después de la sulfuración es bastante extensa y los puntos en desacuerdo son numerosos. Las razones son muchas, y pueden provenir de la preparación del precursor oxidico, del método de sulfuración y en fin, de la dificultad de manipular los catalizadores sulfurados, ya que estos catalizadores sulfurados son muy sensibles al aire y se reoxidan fácilmente.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES

La complejidad en la estructura y composición de los materiales catalíticos requieren la aplicación de diferentes técnicas de caracterización complementarias, para un completo entendimiento de las propiedades físicas y químicas de éstos. Es importante un conocimiento detallado de las características del catalizador porque permite comprender su funcionamiento y mantener o mejorar su desempeño. Desde la década de los 70 se han realizado esfuerzos de investigación considerables, enfocados hacia el estudio de las estructuras de los soportes zeolíticos.

3.5.1 Análisis Químico

El análisis químico permite determinar cualitativa y cuantitativamente la composición elemental de las muestras en estudio. Entre las principales técnicas utilizadas para llevar a cabo el análisis químico de las muestras, se encuentran^[27]:

Espectroscopía de Emisión por Plasma (ICP)

La Espectroscopía de Emisión por Plasma (ICP) es una técnica capaz de producir espectros elementales para la identificación y cuantificación de los elementos contenidos en una muestra. Un sistema típico de análisis elemental por espectroscopía con un plasma con fuente de excitación y atomización está constituido por:

1. El plasma, que deberá reunir ciertas condiciones de temperatura, confinamiento, etc.
2. El generador eléctrico, que aportará la energía externa al plasma que la disipará en forma térmica y radiante.
3. El sistema de introducción de la muestra, que deberá permitir un aporte eficaz de la muestra al conjunto con buena penetración en el seno del plasma y con tiempo de residencia suficiente en el mismo.
4. El sistema de alimentación de gas, que asegura el funcionamiento de plasma, el transporte de la muestra y eventualmente la formación del aerosol con la muestra.
5. El sistema óptico, que permitirá analizar el espectro emitido por el plasma.

6. El sistema de tratamiento de la señal, que permitirá el análisis cualitativo y cuantitativo a partir de las radiaciones emitidas.
7. El plasma de acoplamiento inductivo se obtiene por la acción de una corriente de alta frecuencia que genera un campo magnético oscilante hasta el que se lleva el gas, por lo general argón, que va sustentar el plasma. (Estos campos magnéticos, son producidos por el efecto de la alternancia de los campos caloríficos que permiten alcanzar temperaturas de hasta 10000 °K).^[22]

Fluorescencia de Rayos X (EDXRF)

Cuando un material es irradiado por emisión de rayos X, los átomos que lo constituyen son excitados y este efecto de emisión de rayos X es conocido como fluorescencia. Cada elemento de la muestra emite una única radiación de fluorescencia característica, con una intensidad que es directamente proporcional a la concentración de este elemento en el material, este fenómeno es el principio fundamental en que se basa la espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF).

3.5.2 Difracción de Rayos X (DRX):

Los sólidos cristalinos, como por ejemplo; las zeolitas, presentan patrones de difracción de rayos X son característicos, y pueden ser usados cualitativamente para la identificación del sólido y/o detectar algunas impurezas cristalinas cuantificando la determinación del grado de pureza y cristalinidad de éstos.

Para efectuar estudios analíticos de difracción de rayos X, la muestra se reduce a un polvo fino y homogéneo para garantizar que el enorme número de pequeñas partículas cristalinas que integran la muestra, se orienten en todas las direcciones posibles. Cuando un haz de rayos X atraviesa el material, puede esperarse que un número importante de partículas se orienten de tal modo que cumplan con la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible espaciamiento interplanar ^[27].

Aunque ésta es una de las técnicas más utilizadas en las evaluaciones cuantitativas, la difracción de rayos X presenta el inconveniente de que dichas determinaciones se hacen en forma relativa, por comparación de las intensidades de ciertos picos de difracción de la zeolita tomada como patrón. Para una evaluación cuantitativa, debe tenerse sumo cuidado en la selección de los picos de difracción cuyas intensidades van a compararse, ya que algunas señales, especialmente las que se encuentran a bajos ángulos de difracción, varían sensiblemente de intensidad con el grado de hidratación de la zeolita. La difracción de rayos X se basa en la ley de Bragg, la cual puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times (h, k, l) \times \text{Sen} \theta$$

donde:

n : Orden de difracción

λ : Longitud de onda

θ : Ángulo de difracción

h, k, l: Índices de Miller

La difracción de un haz de rayos X en un cristal, tiene como condición que el espaciamiento entre las capas de átomos sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión deben estar distribuidos espacialmente en una forma periódica.

3.5.3 Área Superficial Específica

El método estándar para medir el área superficial específica de un sólido, está basado en la adsorción física de un gas, por lo general nitrógeno, aunque pueden emplearse diferentes adsorbatos. La cantidad de gas adsorbida, cuando se consigue una capa de moléculas sobre la superficie del sólido, es la que se utiliza para determinar el área, cuando se realiza una comparación entre la capacidad de adsorción de la muestra con la capacidad de adsorción de una muestra patrón. ^[21]

Dos métodos son utilizados en la determinación de la capacidad de adsorción de gases en las superficies sólidas:

El método volumétrico: en donde el volumen del gas adsorbido es determinado manométricamente.

El método gravimétrico: en el cual se determina la masa de gas adsorbido mediante una microbalanza.

El área superficial de la muestra es registrada en el equipo en términos de la cantidad de muestra analizada contenida en el portador de la muestra. Esto

significa, que el número registrado por el equipo debe ser dividido por el peso de la muestra para convertirlo en términos del área superficial específica (m^2/g).

3.6 PRUEBAS CATALÍTICAS

Ya se ha mencionado que el valor de un catalizador depende principalmente de su actividad, selectividad y estabilidad. Una prueba catalítica (caracterización a través de reacciones químicas) en el laboratorio, tiene como objeto la determinación de éstos parámetros catalíticos (todos o uno de ellos)^[22].

La prueba catalítica de un catalizador puede implicar un rango de experimentos que varían ampliamente en grado de sofisticación, tanto del equipo experimental como la interpretación de la información obtenida.

La característica más importante de un catalizador en un proceso catalítico definido, es su actividad, por que determina la eficiencia del mismo. Algunas posibilidades que se tiene para medir la actividad catalítica, son las siguientes:

1. Conversión obtenida a una temperatura de reacción dada
2. La temperatura requerida para obtener un grado dado de conversión.
3. La velocidad de reacción total a unas condiciones dadas.
4. La velocidad espacial requerida para una conversión dada a una temperatura particular.
5. Los parámetros cinéticos derivados de estudios experimentales del sistema.

El orden de posición de la actividad catalítica de los catalizadores, puede variar de acuerdo al criterio elegido, el cual dependerá del uso requerido de la información y del tiempo disponible para el trabajo. Sin embargo, cualquiera que sea el propósito de la prueba, las condiciones seleccionadas deberán ser tan cercanas como sea posible de aquellas usadas en operaciones comerciales.

Todas las mediciones mencionadas anteriormente, pueden obtenerse realizando pruebas en reactores en el laboratorio, (continuo o por carga). La elección del reactor correcto, es un paso crucial en cualquier programa de prueba de catalizadores, sin embargo, es improbable que el mismo sea ideal. La elección del reactor más adecuado dependerá principalmente de la naturaleza física del sistema, la velocidad de reacción, efectos térmicos, las condiciones del proceso, el tipo de información requerida y del capital disponible.

Actualmente, los estudios catalíticos se realizan mayormente con reactores continuos. Es relativamente raro que los estudios cinéticos sean hechos en reactores por carga, con la posible excepción de casos en los cuales los procesos comerciales bajo investigación se realicen por carga, como por ejemplo, la manufactura de productos farmacéutico y/o proceso de química fina.

Las ventajas de usar un autoclave por carga, radican en que se pueden realizar más experimentos en un tiempo dado, ya que la preparación y limpieza son más rápidas que para sistemas continuos de altas presión, y no es necesario esperar por las condiciones de estado estacionario, y que el costo de capital es más bajo comparado con los reactores continuos de alta presión.

3.7 HIDROTRATAMIENTO

El petróleo pesado es rico en nitrógeno (N), Azufre (S) y metales, cargas pesadas éstas, que no pueden ser utilizadas por una refinería clásica, por lo que se requiere previamente tratarlos para disminuirle el contenido de estos elementos, ya que su presencia, provoca un envenenamiento de los catalizadores ácidos y metálicos de reformación, hidrocraqueo y/o craqueo. Además, éstos compuestos son tóxicos, cancerígenos, y su combustión genera NO_x y SO_x perjudiciales para el medio ambiente.

El agotamiento de crudos livianos ha obligado a la utilización de estos crudos pesados, con contenidos en estos elementos elevado, sin embargo, las regulaciones ambientales más severas, han puesto en manifiesto la necesidad de desarrollar una tecnología apropiada en los procesos de hidrotratamiento, que permita producir el combustible del futuro a partir de petróleo pesado (obtener un crudo más limpio).

El hidrotratamiento es una operación de transformación catalítica, en la cual los cortes de petróleo son tratados a presiones de hidrogeno elevada y temperaturas altas (hasta 320 atm. y 430°C), proceso que permite hidrogenar las insaturaciones (dobles enlaces y ciclos aromáticos), además permite eliminar las impurezas como S, N, O y metales (V y Ni). Este proceso se utiliza en las diferentes etapas del esquema de reformación para el tratamiento de cargas. Bajo el término genérico de hidrotratamiento son agrupados los diferentes procesos catalíticos, que según el objetivo principal de la operación, se clasifican en: Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrometalización (HDM), Hidrogenación de aromáticos (HYD) e Hidroconversión.

Las reacciones de HDN y HYD eran reacciones que se consideraban de menor importancia dentro del esquema de refinación, debido a los bajos contenidos de nitrógeno en el crudo procesado o a la ausencia de regulaciones ambientales en el caso de aromáticos. Sin embargo, la situación cambia en los años recientes debido al agotamiento del crudo liviano, evolucionando el mercado petrolero hacia el tratamiento de crudos más pesados que contienen mayor concentración de estos contaminantes, en especial de nitrógeno.

Los catalizadores de hidrotratamiento empleados actualmente, han sido concebidos principalmente para la desulfuración (HDS), por lo que hoy se realiza un gran esfuerzo, tanto a escala industrial como a escala de investigación, para resolver el problema de emisión de gases contaminantes, tales como CO, NO_x y SO_x, y de algunos hidrocarburos tóxicos, al utilizarlo en los vehículos automotores, contribuyendo a la contaminación ambiental.

Con este fin, la industria de refinación se encuentra desarrollando nuevos catalizadores con mejoradas propiedades catalíticas hacia el hidrotratamiento, y por otra parte, deben mostrar resistencia al envenenamiento por la presencia azufre y nitrógeno.

3.7.1. Hidrodesulfuración de tiofeno (HDS)

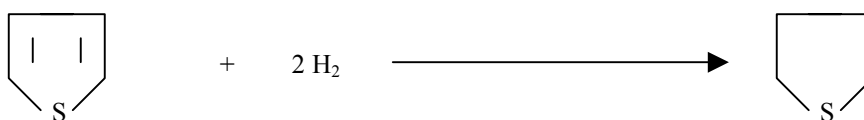
La hidrodesulfuración (HDS) catalítica, es una reacción importante en el tratamiento de crudos pesados, ya que estos crudos no pueden ser utilizados en refinerías tradicionales, sin antes ser procesados, para reducir el contenido de S.

Además, estos compuestos son tóxicos y su combustión libera SO_x, que es responsable de la lluvia ácida. El problema de la eliminación se incrementa,

al utilizarse cargas cada vez más pesadas y con mayor contenido de estos elementos que contribuyen a la contaminación ambiental (particularmente azufre, nitrógeno, y metales como Ni y V).

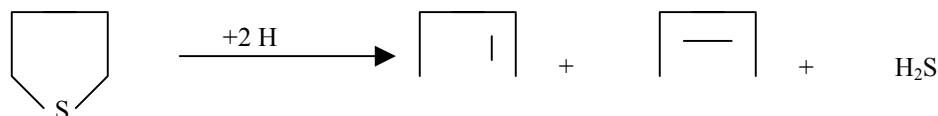
El esquema reaccional de HDS de tiofeno se ha estudiado en diferentes oportunidades^[28-31] encontrándose el siguiente:

En la primera etapa se hidrogena el anillo aromático, tal como de muestra a continuación



tiofeno

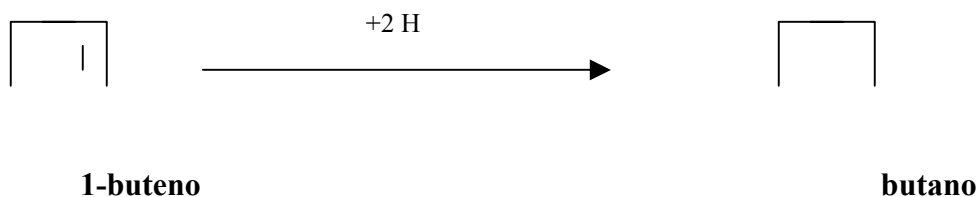
En una segunda etapa se rompe el anillo y luego se separa el sulfuro de hidrógeno.



1-buteno

2 cis-buteno y 2 trans-buteno

Finalmente, se hidrogena las olefinas y se transforman en alcanos:



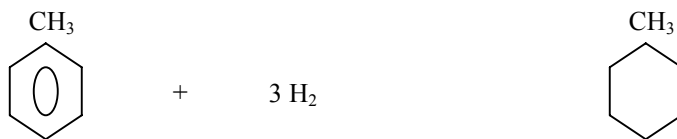
La reacción de deshidrosulfuración (HDS) de tiofeno

3.7.2 Hidrogenación (HYD) de tolueno

La reacción de hidrogenación tiene gran importancia en el hidrotratamiento de crudos pesados, por lo que se buscan catalizadores que sean más activos y selectivos hacia esta reacción, a fin de poder eliminar una gran gama de compuestos (N y S, etc), que constituyen elementos contaminantes en los combustibles obtenidos de crudos pesados, cuyos contenidos máximos permitidos son regidos por normas internacionales.^[28]

El objetivo fundamental de realizar esta reacción, es caracterizar los catalizadores preparados, evaluando su capacidad para eliminar los compuestos aromáticos con el fin de facilitar las reacciones de HDS, y que nos permitan en un futuro, cumplir con los contenidos permitidos de los compuestos aromáticos y nitrogenados en los combustibles.

El esquema de reacción de HYD de tolueno se ha estudiado en distintas investigaciones y publicaciones^[29-31] y se presenta a continuación:



La reacción de hidrogenación (HYD) de tolueno

A través de esta reacción, se puede evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores, la cual debería estar relacionada al número de los centros metálicos accesibles al reactante, que en este caso es el tolueno.

Las condiciones óptimas de reacción son las siguientes^[24]:

- Temperatura de reacción = 110°C
- Presión Total = 1 atm
- Presión parcial de H₂ = 0,9 atm
- Presión parcial de tolueno = 0.1 atm

3.8 CATALIZADORES A BASE DE SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN UTILIZADOS EN HIDROTRATAMIENTO

Los catalizadores convencionales de hidrotratamiento están constituidos, en su mayoría por los sulfuros de metales del grupo VIA (Mo o W) promovidos por metales del grupo VIIIA (Co o Ni), soportado sobre alúmina o sílice.

Los catalizadores de metales de transición soportados o no soportados. La ineficiencia de los catalizadores convencionales debidos a las

exigencias ambientales ha llevados a la necesidad de desarrollar distintas investigaciones para cubrir las necesidades en el proceso de hidrotreatmento. Entre ellas podemos mencionar; los precursores en las investigaciones de estos catalizadores son Pecoraro y Chianelli^[1], quienes al realizar investigación de la reacción de HDS de dibenzotiofeno con Sulfuro de Metales de Transición (SMT) no soportados, encontraron que la actividad se relaciona con la posición que ocupa el metal en la tabla periódica, encontrando un máximo para los sulfuros de metales de la 2da y 3ra línea del grupo VIIIA (Ru, Rh, Os e Ir), a partir de este resultado de la investigación mencionada anteriormente, impulsó a otros equipos de investigadores a ensayar la preparación y la evaluación de los catalizadores (especialmente Ru) soportados sobre alúmina o zeolita.

Este trabajo dió base para el conocimiento de los catalizadores de metales de transición sulfurados y la optimización de estas propiedades para la futura aplicación en hidrotreatmento, donde los catalizadores de RuS₂ tienen un gran interés, debido a los resultados obtenidos en las investigaciones. Un segundo efecto a tomar en cuenta en metales de transición sulfurados, es de origen geométrico, donde existe una relación entre el área total de la superficie del catalizador y la actividad catalítica, (este es el caso de catalizadores de MoS₂^[28]) y un tercer efecto de origen químico (el efecto de la configuración de los sitios activos^[2]).

Por otra parte, también ha sido estudiada la HDS de tiofeno en diferentes trabajos de investigaciones y publicaciones, entre ellas mencionamos a Harvey y col. que estudiaron la reacción de HDS de los catalizadores de Ru soportados sobre alúmina y zeolita-Y, encontrando que los catalizadores preparados con Ru[NH₃]₆Cl₃ tienen mayor actividad catalítica comparado con otras sales precursoras [Ru(CO)₁₂] y RuCl₃H₂O^[2]. Por otro lado Kuo y Col., encontraron que los catalizadores de Ru soportados en alúmina preparados con

tamaños de cristales pequeños^[3] y sulfurados con H₂S puro, tienen gran actividad catalítica^[3-4]. De los Reyes y Col., encuentran que el RuCl₃·3H₂O es la mejor sal precursora con respecto a las otras sales Ru₃(CO)₁₂ y Ru(ACAC)₃ y que la mejor mezcla sulfurante en este caso es H₂S/N₂ (15%)^[6,7]. Sugioka y Col., encontraron que para catalizadores de Ru soportados sobre zeolita USY, tiene una mayor actividad catalítica comparados con los otros metales de la segunda serie de metales de transición de la tabla periódica. Por otro lado proponen que es necesario obtener una buena dispersión en la preparación de estos catalizadores para obtener una buena actividad catalítica^[10].

La HYD de compuestos aromáticos ha sido estudiada en diferentes trabajos de investigaciones y publicaciones, entre ellas se ha estudiado la reacción de hidrogenación de tetralina con catalizadores de Ru/zeolita KY sulfurados, utilizando como sal precursora Ru[(NH₃)₆]Cl₃. Con los catalizadores antes mencionado, Mhaouers y Col. obtuvieron que la actividad catalítica de estos catalizadores sulfurados con H₂S es tres veces mayor que cuando se sulfura con DMDS, en hidrogeno al 15%^[10], debido a la formación de coke en el proceso de sulfuración en los catalizadores sulfurados con DMDS.

Moraweck y Col. observan con la misma reacción estudiada anteriormente, que la mejor atmósfera de sulfuración es al 15% (H₂S/H₂) en comparación con los sulfurados (DMDS/H₂) y (H₂S/N₂)^[12]. Este resultado se logra al obtener mayor dispersión en presencia de H₂ que en N₂ en la mezcla sulfurante. En el caso del DMDS la baja actividad se debe a la posible formación de coke.

Cáp 4. PARTE EXPERIMENTAL

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

Todo lo relacionado con el procedimiento experimental que se implementó durante la preparación y estudio de los catalizadores para las reacciones de HDS de tiofeno y HYD de tolueno, son expuestos en este capítulo.

4.1 PREPARACIÓN DEL SOPORTE CATALÍTICO.

Las zeolitas deben someterse a un tratamiento térmico (para eliminar el agente orgánico empleado en la síntesis), el cual consiste en: calcinación bajo un flujo de nitrógeno (N_2) a razón de 1 cc/s y luego la temperatura se incrementa a razón de $1^\circ C / \text{min}$ a través del siguiente perfil de temperatura, hasta alcanzar la temperatura de $500^\circ C$, donde se cambia el N_2 por aire seco.

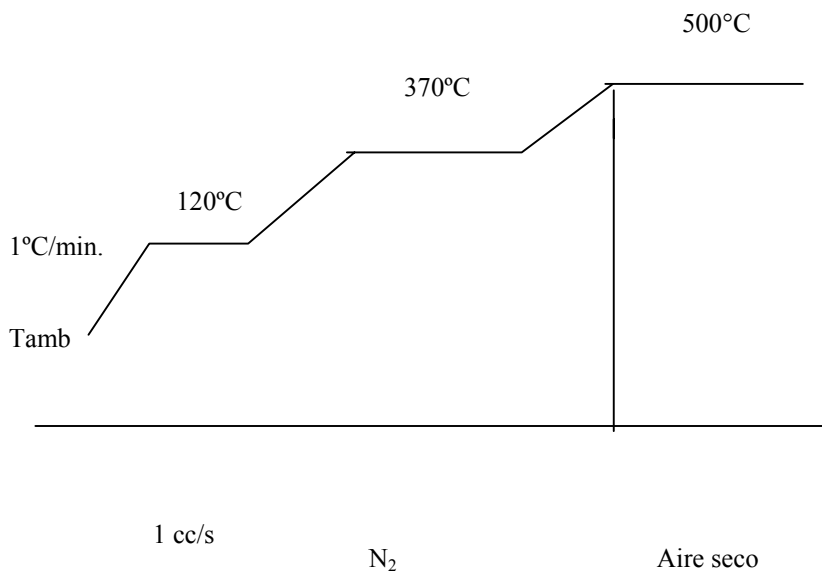


Figura 4- Perfil de temperatura de calcinación

Después del tratamiento térmico, se procede a la transformación de la zeolita a su forma amoniacal, permaneciendo en contacto con una solución 2 molar de acetato de amonio (CH_3OONH_4), durante 24 horas a una temperatura de 95°C . Finalmente el sólido se filtra para separarlo del resto de la solución de acetato de amonio. Una vez seco se somete al proceso de calcinación idéntico al descrito anteriormente, pero en esta oportunidad se utiliza aire seco solamente.

4.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Y $\text{Ru}/\text{zeolita-HY}$)

El rutenio (Ru) se introduce en la zeolita-HY mediante el método de intercambio e impregnación, a través de una solución salina acuosa diluida del metal de interés. Usando la sal precursora $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y de acuerdo al porcentaje de metal que se desea obtener y de la masa de soporte disponible, se puede determinar la cantidad de sal que se debe utilizar en la impregnación del soporte, por medio de la siguiente ecuación, la cual se muestra como ejemplo:

$$M_{sal} = \left\{ \frac{\%Ru \times M_z}{100\% - \%Ru} \right\} \times \left\{ \frac{M_{sal}}{M_{Ru}} \right\} \quad (1)$$

Donde :

$\%Ru$ = porcentaje de rutenio que se desea introducir en el soporte.

M_z = masa de soporte (g)

M_{sal} = peso molecular de la sal de rutenio.

M_{Ru} = peso atómico de rutenio.

El procedimiento de intercambio e impregnación, consiste en preparar una solución acuosa que contenga, aproximadamente, una concentración de Ru de 400 ppm: Posteriormente, se añade el soporte zeolítico a la disolución anterior y se agita durante 24 horas a la temperatura ambiente en presencia de ion NH_4^+ . Luego se procede a evaporar la solución anterior hasta la sequedad, entre 50 y 60°C continuando con la agitación. El pH de la solución de Ru preparada, se mantiene constante en 6^[30], para ello se agrega una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 30%. La cantidad de agua que se añade, se calcula a través de la siguiente expresión:

$$V = \frac{\%Ru \times M_z}{100\% - \%Ru} \times 1000 \quad (2)$$

Donde:

V = volumen de agua necesario para diluir la sal (l)

La preparación de los catalizadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se realizó de la siguiente manera: el rutenio (Ru) se introdujo al soporte (alúmina) por la técnica de impregnación, la cual es ampliamente utilizada para preparar catalizadores soportados con soportes de esta naturaleza. En esta técnica el soporte es puesto en contacto con una solución usualmente acuosa. Los catalizadores son preparados por el método de impregnación sin exceso de disolución, con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como la precursora, en un volumen de agua correspondiente al

volumen de poros de la cantidad de soporte a impregnar. Luego el soporte se deja reposar por 2 h para permitir que la disolución fluya hacia el interior de los poros (etapa de maduración) y luego se procede a evaporar la solución hasta la sequedad a 60°C.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores obtenidos anteriormente, se caracterizaron mediante las siguientes técnicas.

4.3.1 Análisis Químico

Con esta técnica de caracterización se determina la cantidad de silicio y aluminio del soporte (zeolita-HY), mediante la técnica de espectroscopía de emisión por plasma, empleando un espectroscopio perteneciente al Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la U.C.V.

4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se empleó con la finalidad de identificar los sólidos y analizar de un modo cualitativo su grado de cristalinidad, por comparación con zeolitas patrones. Dicha caracterización fue realizada en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Geología, Minas y Geofísica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.

La difracción de rayos X (DRX), se realizó por el método de polvo, en donde el material una vez que se encuentra finamente molido, se hace interaccionar con una radiación del tipo $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,5444 \text{ \AA}$).

Esta técnica se empleó con la finalidad de identificar el sólido por comparación con los difractogramas patrón reportados en la bibliografía ^[31].

Los difractogramas de DRX fueron obtenidos empleando un generador de rayos X marca Phillips 1730/10, con las siguientes condiciones de operación:

- a) Voltaje: 40 Kv.
- b) Velocidad de goniómetro: $3^\circ 2\theta/\text{min}$.
- c) Intensidad de corriente: 20 mA.

4.3.3 Método de BET

A través de la técnica de adsorción física, se determina el área superficial de los sólidos, lo que permite obtener la superficie específica de la zeolita. Por el método gravimétrico se va a medir el área superficial, en el cual se determina la masa de gas adsorbido mediante una microbalanza. Para obtener el área superficial de la zeolita y alúmina en unidades de m^2 se utiliza un analizador de área superficial de la marca Micrometric modelo FlowSorb 2200, perteneciente al Laboratorio de Caracterización Físicoquímica de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la U.C.V. y también se utilizó otro analizador de la misma marca y modelo perteneciente al Laboratorios de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de La Facultad de Ingeniería de la U.C.V. A través de la adsorción física de nitrógeno a -195°C , el FlowSorb

2200 permite medir directamente el área superficial del catalizador en m^2 y para obtener el área superficial específica se debe dividir por la masa del catalizador evaluado para obtener el área superficial en unidades de m^2 por gramos de catalizador.

Los diferentes sólidos preparados, fueron evaluados mediante esta técnica, con la finalidad de verificar que los mismos no presentan una porosidad bloqueada hacia la molécula de nitrógeno, lo que provocaría una disminución drástica, tanto en la capacidad de adsorción, como en la actividad catalítica por impedimento al sustrato de acceder hasta los centros activos del catalizador.

4.3.4 Fluorescencia de Rayos X (EDXRF)

Esta técnica se empleó con la finalidad de determinar la concentración de Ru de los sólidos preparados. Dicha caracterización fue realizada en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Geología, Minas y Geofísica de la Universidad Central de Venezuela. La espectrofotometría dispersiva de fluorescencia de rayos X (EDXRF), consiste en que la radiación fluorescente de rayos X, es focalizada y recibida por un detector espectrométrico donde es transformada en una señal eléctrica la cual es ampliada y procesada. El equipo utilizado es un EDXRF de marca Minipal.

4.4 SULFURACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores preparados deben ser sometidos a un proceso de pretratamiento, que consiste en la sulfuración, con el fin de obtener la fase

activa, RuS_2 , antes de realizar las pruebas catalíticas. Para la realización de este proceso se empleó el equipo de sulfuración mostrado en la figura 5, ubicado en el Laboratorio de Sulfuración de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencia de la U.C.V.

El equipo de sulfuración utilizado está constituido principalmente de tres sistemas:

Sistema de alimentación: El sistema de alimentación consiste de tres cilindros, los cuales contienen los gases reaccionantes, gas hidrógeno, gas nitrógeno y el agente sulfurante (que en este caso es sulfuro de hidrógeno). Los flujos de estos gases reaccionantes se controlan mediante un flujómetro, regulándose a través de válvulas.

Sistema de reacción: El sistema de reacción está conformado por un horno eléctrico con un controlador digital que regula y mantiene la temperatura mediante una termocupla de cromo-níquel, lo cual se coloca en el interior del horno a la altura donde se encuentra el catalizador.

El material a sulfurar es introducido en el reactor (que es de vidrio Pyrex en forma de U con una placa porosa que permite el flujo de gas) y este reactor se coloca dentro del horno.

Sistemas de trampas: Los gases que no reaccionan son conducidos hacia una serie de cinco trampas colocadas en forma alternada al final del sistema y que contienen disoluciones de hidróxido de sodio e hipoclorito de sodio. Con este sistema de trampas se evita la salida a la atmósfera de los agentes tóxicos empleados, tal como sulfuro de hidrógeno.

4.5 MÉTODO DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE SULFURACIÓN

El método para operar del equipo de sulfuración es el siguiente:

Una vez que el reactor ha sido montado en el equipo de sulfuración, se hace pasar el gas hidrógeno regulando el flujo desde la alimentación del gas hacia el sistema de reacción. Una vez regulado el flujo de hidrógeno o nitrógeno, según sea el caso se hace pasar el sulfuro de hidrógeno al sistema. El flujo del gas hidrógeno es de 1,25 cc/s y el de la mezcla 1,5 cc/s. El reactor se cubre con una manta térmica y el horno se tapa con pequeñas láminas de asbesto para que el sistema sea más estable térmicamente. Las condiciones de operación empleadas en la sulfuración fueron las siguientes:

Velocidad de calentamiento: 6°C/min

Temperatura de reacción: 400°C

Tiempo de reacción: 4 horas.

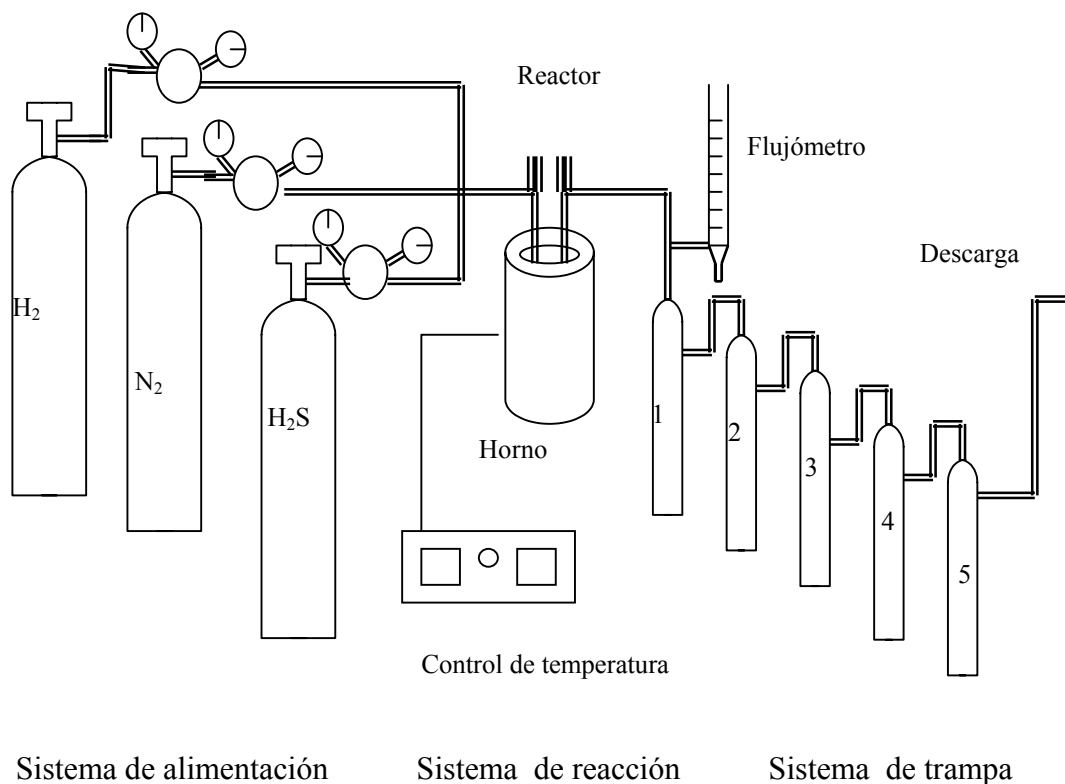


Figura 5- Equipo de sulfuración

Se enciende el controlador y se deja que la reacción se lleve a cabo. Una vez terminada la reacción se deja enfriar el sistema, se cierra el paso de los gases reactantes hacia el reactor del equipo de sulfuración y se lleva a una cámara en atmósfera inerte para evitar el contacto con el aire, donde el catalizador es pesado y transferido al equipo de hidrotreatmento.

4.6 EL EQUIPO DE HIDROTRATAMIENTO

El equipo de hidrotreatmento utilizado para realizar la reacción de HDS de tiofeno esta ubicado en el Laboratorio de Sulfuración de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencia de la U.C.V.

El equipo de hidrotreatmento está formado básicamente por cuatro sistemas: El sistema de alimentación, el sistema de reacción, el sistema de trampas y el sistema analizador de los productos de reacción (Fig. 7).

El sistema de alimentación del equipo está constituido, por un lado, por un cilindro que contiene el gas hidrógeno y por el otro, por el compuesto que va a someterse la reacción de hidrotreatmento. El flujo del compuesto a hidrotreatmento es inyectado y controlado mediante una bomba perfusora al sistema de reacción.

El sistema de reacción está constituido por un horno eléctrico con un controlador de temperatura digital y por un reactor que contiene el catalizador sulfurado. El reactor (figura 6) es de material de vidrio Pyrex en forma de U, con un bulbo que contiene una placa porosa donde se coloca el catalizador.

El sistema de trampa consiste en un tubo Jena conteniendo una solución de hidróxido de sodio. Los productos gaseosos de reacción son conducidos hacia este tubo que los atrapa y así evita la salida de estos gases a la atmósfera. Del tubo Jena sale una tubería que descarga en una campana los posibles gases que no queden atrapados en las trampas.

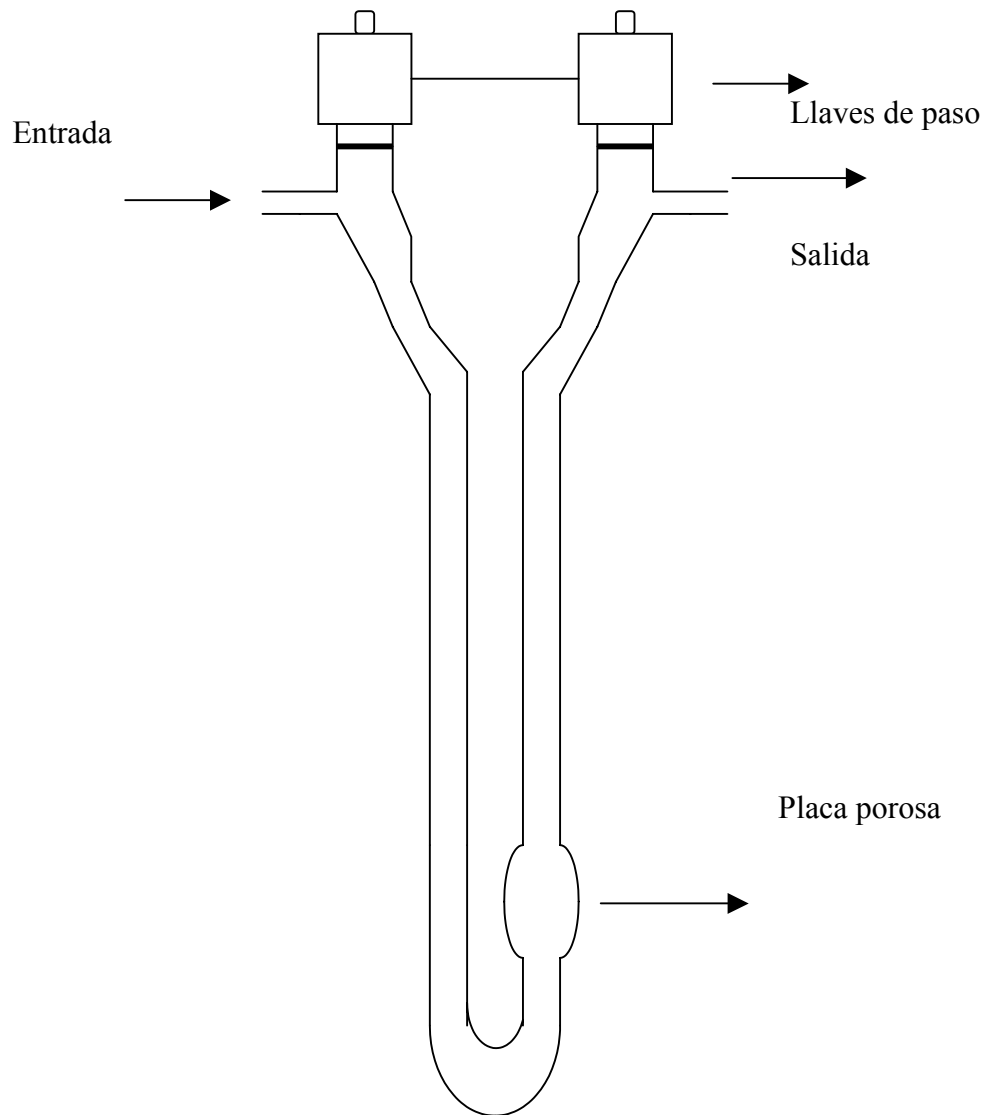


Figura 6- Reactor de vidrio Pyrex

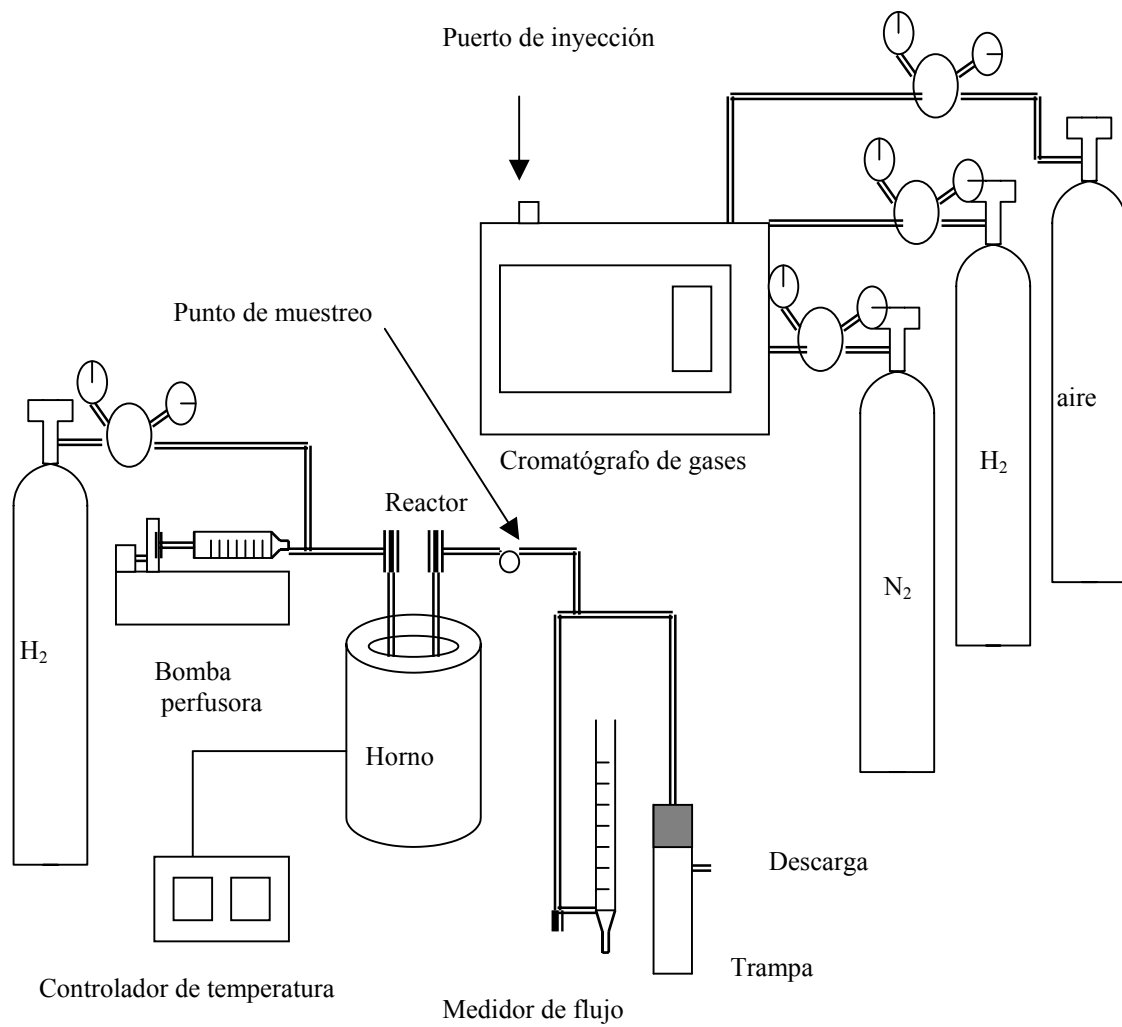


Figura 7- Equipo de hidrotreatmento

El sistema analizador de los productos generados en la reacción, está constituido por un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosytem XI (no acoplado al equipo de hidrotratamiento), provisto de un detector de ionización a la llama y con una columna, capilar de 30 metros de largo, la cual posee una fase de metilsilicona. Acoplado al cromatógrafo tiene conectado un integrador, el cual registra la presencia de los diferentes productos de reacción y determina las áreas de los picos y los tiempos de retención.

4.7 REACCIONES CATALÍTICAS

A continuación se muestra el método de operación de los equipos para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados anteriormente (Ru/Al₂O₃ y Ru/Zeolita-Y), para las reacciones de HDS de tiofeno y HYD de tolueno.

4.7.1 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno:

El procedimiento y las condiciones para llevar a cabo la reacción de HDS de tiofeno son los siguientes:

El tiofeno es disuelto en heptano en una relación volumétrica 1:9, esta mezcla es inyectada al sistema de reacción por medio de la bomba perfusora y el flujo de esta mezcla se regula con la misma bomba perfusora a 1cc/h. Las condiciones de operación de la reacción de hidrotratamiento son: velocidad de calentamiento = 4°C por minuto; temperatura de reacción = 280°C, la reacción se mantiene a esta temperatura hasta llegar al estado estacionario, el cual es decir, conversión estable y constante.

La reacción de hidrodesulfuración de tiofeno involucra la remoción del átomo de azufre del compuesto. Esta reacción convierte al tiofeno en los hidrocarburos n-butano, 1-buteno, el trans- y el 2 cis-buteno, además del ácido sulfhídrico producido en la remoción del azufre y el gas hidrogeno en exceso. Tanto los producto de reacción como los reactantes en exceso, son procesados por el detector del cromatógrafo.

4.7.2 Reacción de Hidrogenación (HYD) de tolueno

La actividad hidrogenante de los catalizadores preparados, fue evaluada mediante esta reacción modelo.

Para llevar a cabo la hidrogenación de tolueno, se utilizó un equipo que se encuentra ubicado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la UCV. El reactor de vidrio Pyrex utilizado es el se observa en la Fig. 8.

Dicha reacción, se efectúa en un sistema que esta constituido por la fuente de alimentación, donde se efectúa la reacción y donde se recolecta todos los productos generados, tal y como se muestra en la figura 9

1. **Fuente de alimentación;** está constituido por una bombona de nitrógeno con sus respectivos manómetros conectado a un deshumificador que permite eliminar los restos de vapor de agua que pueda contener el hidrógeno y dos válvulas que sirven para fijar el flujo del gas de arrastre y adicionalmente se tiene una bomba perfusora, mediante la cual se una inyectora el tolueno por el tope del reactor a una velocidad prefijada y constante.

2. **El sistema de reacción;** está constituido por un reactor tubular de vidrio con una placa porosa para el catalizador, y un termopar mediante el cual se mide la temperatura del lecho catalítico. Además, el reactor está unido en su parte superior a un espiral de precalentamiento que asegura que el reactivo pase a través del lecho catalítico en fase gaseosa. Este reactor es colocado dentro de un horno eléctrico tubular, cuya temperatura es regulada mediante un controlador proporcional integral derivativo (PID).
3. **El recolector de los productos de reacción:** los productos de reacción son recolectados en una trampa refrigerada que se encuentra colocada a la salida del sistema de reacción, que luego son inyectados al cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard 5890. Este cromatógrafo se encuentra conectado a un registrador-integrador marca Hewlett Packard 3396.

La hidrogenación de tolueno, se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones:

- Condiciones de reacción
 - Flujo de $H_2=33.75$ cc/min para 100 mg de catalizador
 - Flujo de tolueno = 2 cc/hr para 100 mg de catalizador
 - Temperatura de reacción: 110°C
- Condiciones de análisis
 - Presión de línea:
 - * Nitrógeno = 80 psi
 - * Hidrógeno = 20 psi

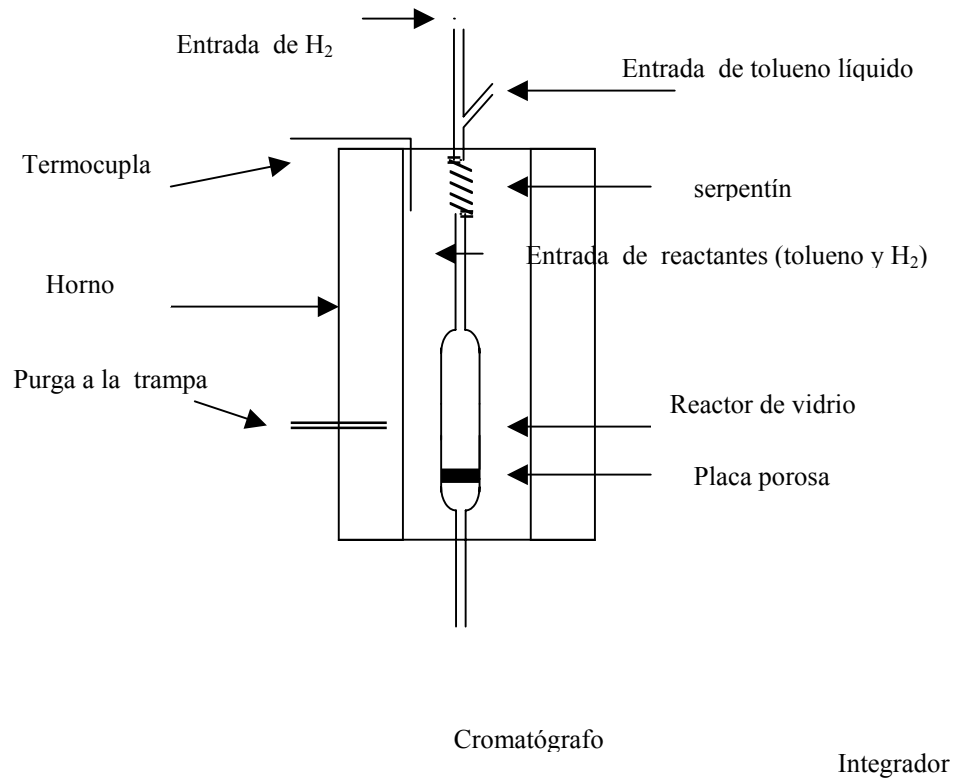


Fig. 8 - Reactor y Horno del equipo de HYD de tolueno

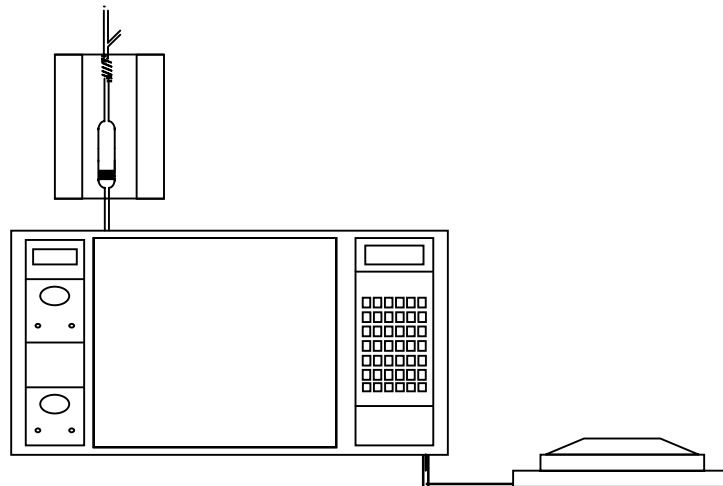


Fig. 9- Esquema del equipo de HYD de Tolueno.

Cáp.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La discusión de los resultados obtenidos durante la caracterización fisicoquímica de los catalizadores preparados, están contenidas en este capítulo. Los mismos, engloban los resultados de las reacciones de HDS de tiofeno y de HYD de tolueno efectuados sobre los sólidos preparados.

5.1 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO.

Los sólidos fueron caracterizados por los siguientes métodos:

- Difracción de Rayos-X.
- Análisis químico por Espectroscopía de Emisión por Plasma (ICP).
- Adsorción de nitrógeno líquido.

5.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La zeolita-Y utilizada, fue caracterizada por Difracción de rayos X (DRX) con el propósito de verificar la identidad del sólido y determinar el grado de cristalinidad y pureza del mismo.

En la Fig. 10 se muestra el DRX para la zeolita-Y utilizada como soporte en la preparación de los catalizadores. Puede apreciarse que este sólido presenta un difractograma de rayos X bien definido, con los picos característicos de las reflexiones de una zeolita-Y, y una línea base bastante plana, tal y como se aprecia en el Difractograma patrón (Fig.11). Esto indica una alta pureza y poca presencia de material amorfo.

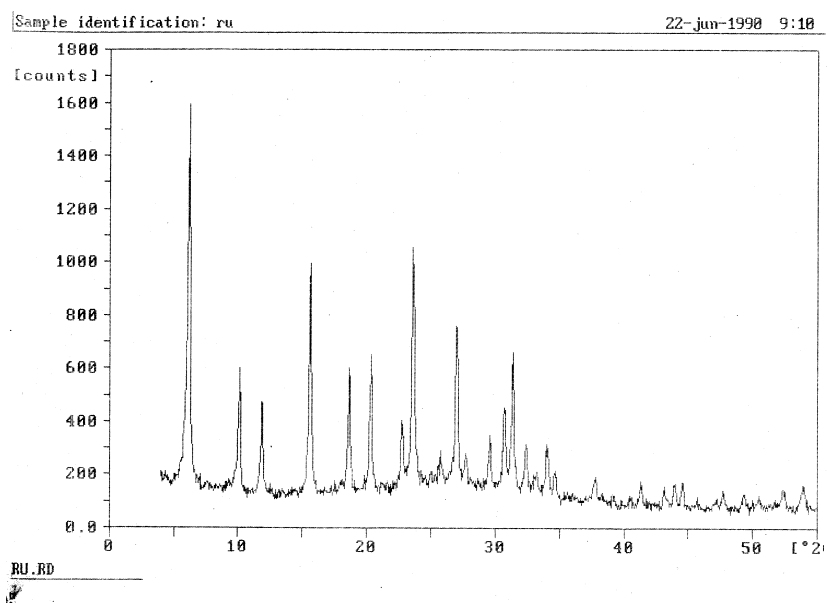


Fig. 10 DRX de la zeolita-Y.

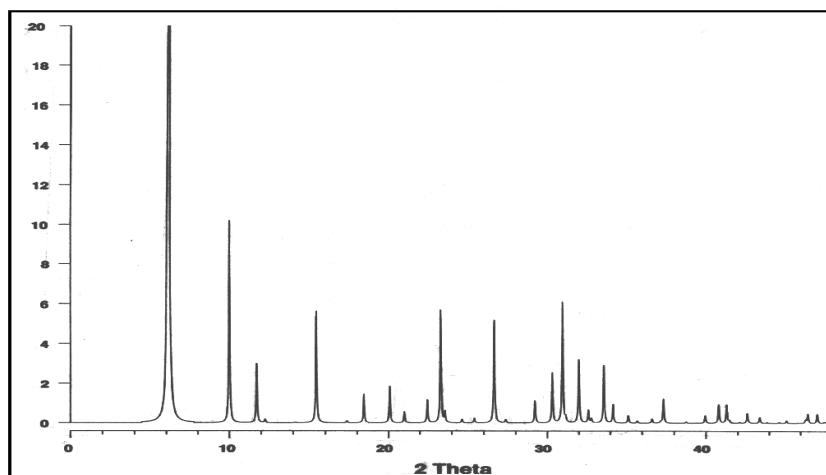


Fig. 11 Difractograma patrón de una zeolita-Y

5.1.2 Análisis Químico por Espectroscopía de emisión por plasma (ICP)

El análisis químico elemental de la zeolita -Y se realizó por el método de Espectroscopía de Emisión por Plasma (ICP). Este análisis químico permitió determinar la relación atómica Si/Al en dicho sólido, la cual resultó ser igual a 3 (Tabla 5). Esta relación (Si/Al = 3) nos facilita la obtención de la fórmula de malla del sólido en cuestión.



5.1.3 Adsorción de Nitrógeno

Siendo el área superficial de los sólidos, una propiedad que nos permite determinar a priori la accesibilidad del sustrato a la estructura interna de los mismos, se determinó el área específica mediante una molécula sonda como el nitrógeno, con lo cual se puede determinar si el sólido utilizado presenta una porosidad bloqueada. Los resultados se reportan en la tabla 5, en donde se puede apreciar que las áreas obtenidas experimentalmente, son próximas al valor reportado en la bibliografía^[30] para una zeolita-Y (700 m²/g). Esto indica, que nos encontramos en presencia de sólidos que no poseen su porosidad obstruida significativamente (al menos a la molécula de N₂), lo que pudiera confirmar los resultados obtenidos por DRX. Los resultados obtenidos con la γ -Al₂O₃, también indican que están cercanos a los valores reportados por la bibliografía^[16].

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES METÁLICOS.

Después que los catalizadores bifuncionales fueron preparados, hubo la necesidad de caracterizarlos mediante los siguientes métodos:

i. Adsorción de N₂

En la tabla 4, se presentan los resultados del análisis del área superficial específica para los catalizadores de Ru/zeolita-Y y Ru/Al₂O₃ preparados por los métodos de intercambio-impregnación e impregnación, respectivamente.

Tabla 4- Caracterización fisicoquímica de los soportes y de los diferentes catalizadores preparados.

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Relación atómica(Si/Al)	Ru(%) (teórico)	%Ru(%) (experimental)
Zeolita-Y	680	3	_____	_____
0,5%Ru/zeolita-Y	565	3	0,5	0,4
1%Ru/zeolita-Y	530	3	1,0	1,2
2%Ru/zeolita-Y	510	3	2,0	2,0
Al ₂ O ₃	214	_____	_____	_____
0,5%Ru/Al ₂ O ₃	213	_____	0,5	0,6
1%Ru/Al ₂ O ₃	211	_____	1,0	0,9
2%Ru/Al ₂ O ₃	209	_____	2,0	1,7

Se puede apreciar en la tabla 4, que al aumentar el porcentaje de Ru soportado sobre zeolita-Y, disminuye el área superficial específica del catalizador, lo cual pudiera ser atribuido a la presencia de partículas metálicas sobre los poros del sólido. Para los catalizadores de Ru/Al₂O₃ el área superficial permanece prácticamente constante, y que concuerda con resultados previos^[16] (en el caso de contenidos bajos del metal).

ii) Determinación del contenido de Ru por el método de Fluorescencia de Rayos-X

Se determinó el porcentaje de metal (Ru) soportado sobre todos los catalizadores preparados, para el cual se utilizó el método de Fluorescencia de Rayos-X. Se observa en la tabla 4, que los valores experimentales concuerdan con los valores teóricos, indicando que la deposición del metal fue satisfactoria, de acuerdo al método utilizado para tal fin.

5.3 REACCIONES CATALÍTICAS

A continuación, presentamos en esta sección los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los catalizadores preparados. Esta evaluación es la caracterización más importante, la cual fue realizada a través de una transformación sencilla, mediante la cual se determinó evaluando la actividad, selectividad y estabilidad de los sólidos utilizados. Las reacciones de HDS de tiofeno se realizaron con los catalizadores en forma sulfurada y las reacciones de HYD de tolueno con los catalizadores en forma reducida (esto es debido a que los catalizadores sulfurados podría contaminar el equipo utilizado para HYD).

5.3.1 Reacción de HDS de tiofeno

La reacción en cuestión se realizó bajo las condiciones descritas en la parte experimental en la sección 4.7.1, obteniéndose las actividades sobre los catalizadores de Ru/Al₂O₃ y Ru/zeolita-Y. Este estudio se realizó determinando la conversión total de tiofeno. La toma de las muestras y posterior análisis de los productos de reacción se realizó cada 40 min.

5.3.1.1 Efecto del contenido de Ru en los catalizadores Ru/Al₂O₃ sulfurados en la Reacción de HDS de tiofeno.

En la figura 12, se puede apreciar que la actividad de los catalizadores de Ru/Al₂O₃ en HDS de tiofeno, aumenta con el contenido de Ru, debido al incremento de sitios metálicos activos disponibles sobre la superficie del catalizador. También puede observarse en esta figura, como el catalizador con menor contenido de fase metálica soportada (0,5% Ru/ Al₂O₃), presenta muy baja actividad en HDS de tiofeno a la condiciones de reacción, llegando incluso hasta una desactivación total.

También se evidencia una desactivación a medida que transcurre la reacción, lo que implicaría la formación de residuos carbonosos que bloquearían los centros activos del sólido.

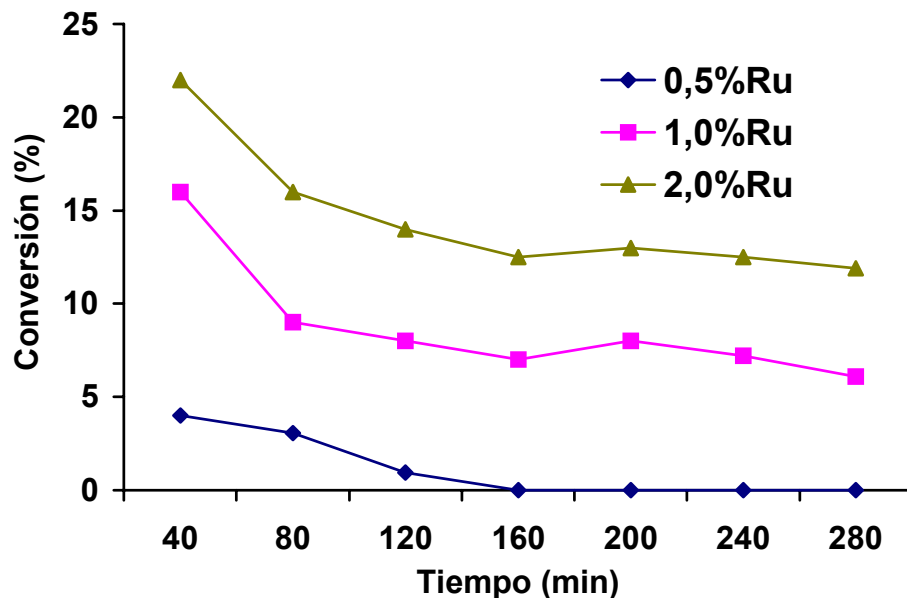


Fig. 12- Conversión en función del tiempo sobre los catalizadores Ru/Al₂O₃ sulfurados con la mezcla de 15% H₂S/N₂

5.3.1.2 Efecto de la atmósfera de sulfuración en los catalizadores Ru/zeolita-Y en la reacción de HDS de tiofeno.

Debido a que en la bibliografía ^[14], no existe un protocolo muy claro sobre cual debería ser la mezcla sulfurante más apropiada para activar a los catalizadores a base de Ru soportados sobre zeolita, se planteó el estudio de la influencia de la atmósfera sulfurante sobre las actividades de estos sólidos en HDS de tiofeno. Las mezclas utilizadas en la sulfuración de los catalizadores de Ru/zeolita-Y fueron las mezclas de H₂S/N₂ al 15% y H₂S/H₂ al 15%.

En la figura 13 y en la tabla 5, se observa que la mezcla sulfurante óptima para el Ru/zeolitaY en esta reacción es $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 15%, lo cual coincide con lo reportado para los sólidos soportados sobre Al_2O_3 [31], obteniéndose más del doble de conversión en comparación con la mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 15%, debido a que esta mezcla permite una mejor sulfuración de Ru para obtener la correspondiente fase activa, RuS_2 .

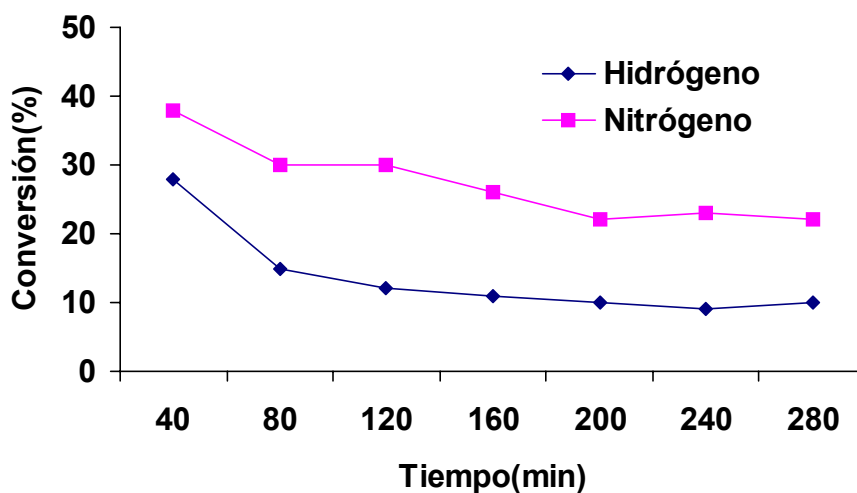


Fig. 13- % de Conversión de HDS de tiofeno de los catalizadores Ru/zeolita-Y sulfurados con 15% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ y 15% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

En la tabla 5, se presentan las condiciones de activación de los catalizadores preparados y las conversiones en HDS de tiofeno. La conversión se determina una vez que la reacción alcanza valores constantes con el tiempo (conversión constante).

Tabla 5- Características y las condiciones de reacción de HDS en los catalizadores preparados

Catalizador	Condiciones de sulfuración (*)	Temperatura de calcinación °C (**)	%HDS (***)
0,5%Ru/Al ₂ O ₃	H ₂ S/N ₂ 15%	N.C	1
1%Ru/Al ₂ O ₃	H ₂ S/N ₂ 15%	N.C	6
2%Ru/Al ₂ O ₃	H ₂ S/N ₂ 15%	N.C	12
2%Ru/Zeolita-Y	H ₂ S/N ₂ 15%	N.C	23
2%Ru/Zeolita-Y	H ₂ S/H ₂ 15%	N.C	9
2%Ru/Zeolita-Y	H ₂ S/N ₂ 15%	300	16
2%Ru/Zeolita-Y	H ₂ S/N ₂ 15%	500	14

(*) Sulfurados por 4 hr y a 400°C

(**) Calcinado por 16 hr en una atmósfera de aire.

N.C = No calcinado

(***) %HDS = % de conversión de tiofeno a 280 min de reacción

5.3.1.3 Efecto del soporte en los catalizadores Ru soportado en la reacción de HDS de tiofeno.

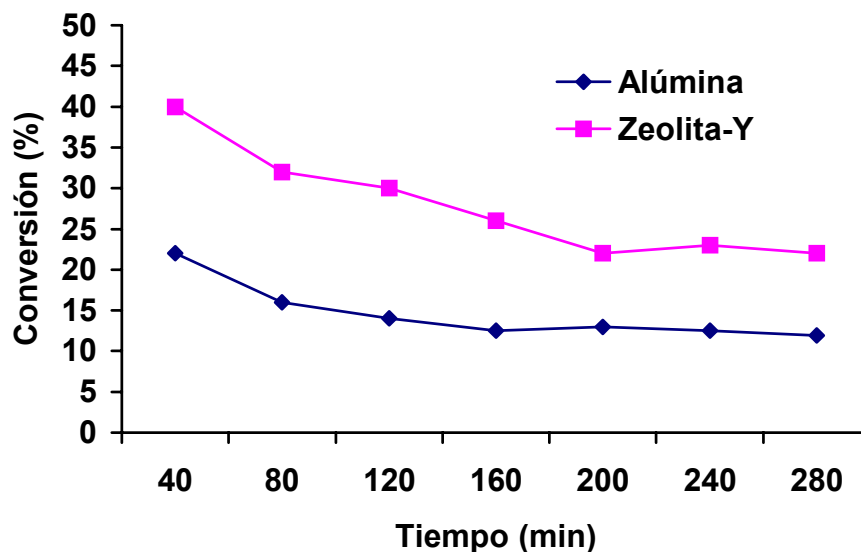


Fig. 14- % de conversión de HDS en función del tiempo para los catalizadores 2%Ru/Al₂O₃ y 2%Ru/zeolita-Y, sulfurados en H₂S/N₂ 15%.

Se aprecia en la Fig. 14 y en la tabla 5 un efecto significativo del soporte utilizado. El sólido 2%Ru/zeolita-Y presenta una conversión final en la reacción de HDS dos veces superior al catalizador 2%Ru/Al₂O₃. Este resultado no concuerda con lo reportado en la bibliografía ^[32] en donde se utilizaron catalizadores de Ru/HY y Ru/Al₂O₃ (al 3% del metal) sulfurados con H₂S puro y N₂/H₂S 15%, respectivamente. En el trabajo mencionado, se reportan valores similares de actividad en HDS (en condiciones similares de reacción) respecto al Ru/Al₂O₃, pero en el caso de Ru/HY la actividad es 2 veces inferior a los utilizados en nuestro trabajo. Esta diferencia de actividad podría radicar en que la atmósfera

de sulfuración utilizada por los investigadores para el sólido Ru/HY, es distinta a la empleada en nuestro trabajo, que esta atmósfera ofrecería distintos niveles de sulfuración del metal y por ende diferentes actividades.

Por otra parte, las actividades residuales indican ($Ru/Al_2O_3 = 0,65$ y $Ru/HY = 0,55$) una mayor desactivación para la zeolita-Y debido de la mayor formación de residuos carbonosos sobre los poros del sólido, en virtud de la mayor acidez global en comparación con la alúmina.

5.3.1.4 Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores de 2%Ru/zeolita-Y de HDS de tiofeno.

Luego de los resultados obtenidos con la mezcla sulfurante, se procedió a sulfurar todos los catalizadores de Ru/zeolita-Y con una mezcla al 15% de H_2S/N_2 , pero con la diferencia que estos catalizadores se calcinaron a $300^\circ C$ y $500^\circ C$, respectivamente, antes de la sulfuración, proceso realizado a fin de disponer distintas dispersiones de la fase metálica sobre la superficie de los sólidos. Puede observarse en las figuras 15 y 16 que la conversión total del tiofeno disminuye a medida que se incrementa la temperatura de calcinación.

Este resultado es similar al obtenido previamente^[16], en donde se utilizaron catalizadores de Ru/Al_2O_3 al 6% en la reacción de hidrogenación de piridina. La causa de este efecto, podría estar relacionada con un aumento de la interacción Ru-soporte a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, fenómeno que pudiera dificultar la posterior formación de la fase activa (RuS_2). Por otra parte, estaría apareciendo un proceso de sinterización del metal, lo que disminuiría la dispersión de la fase soportada.

Puede observarse en la figura 16, la evolución de la actividad en HDS hasta 280 min de reacción, se observa que la actividad disminuye con la temperatura de calcinación y que más allá de 300°C parece estabilizarse, quizás debido a que el proceso de sinterización no se acentúa a temperatura superiores.

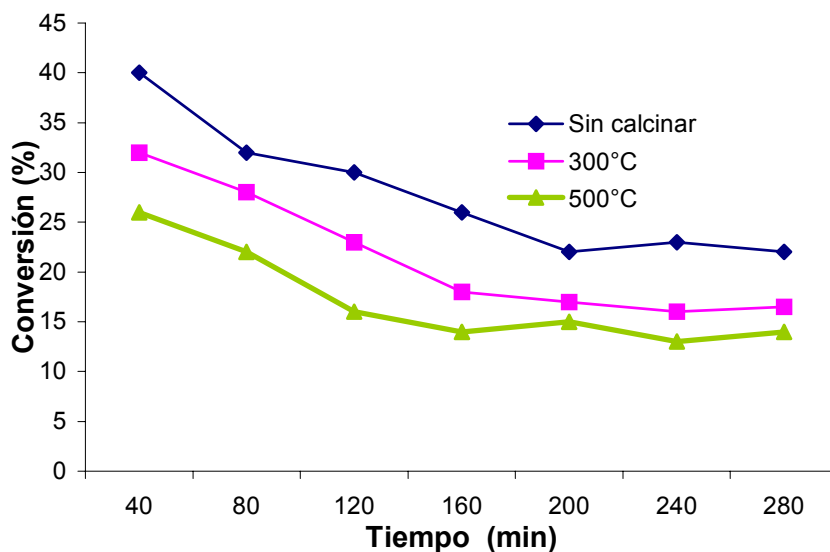


Fig. 15- % Conversión de los catalizadores 2%Ru/zeolita-Y sulfurados con 15% H₂S/N₂ de HDS de tiofeno, no calcinado y calcinados a 300°C ó 500°C .

En cuanto a la estabilidad de los catalizadores, de acuerdo al grafico 16, se observa que la actividad residual de los sólidos utilizados, no se ve significativamente influenciada por la temperatura de calcinación, lo que implica que la estabilidad de estos sólidos no estaría afectada por la temperatura de calcinación.

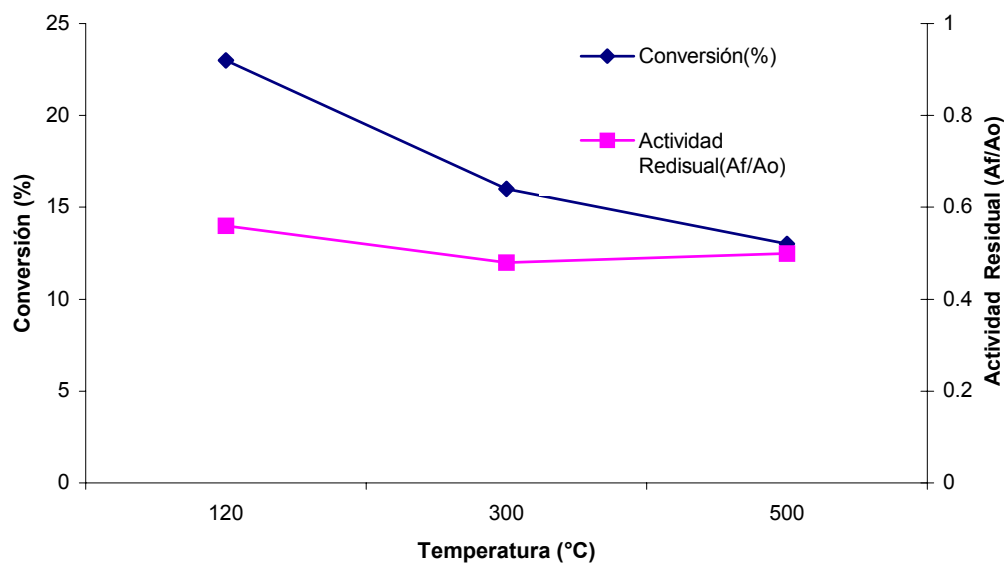


Fig. 16 - % de conversión final de HDS de tiofeno del catalizador de 2%Ru/zeolita-Y y de la actividad residual en función de la temperatura de calcinación (tiempo de reacción = 280 min)

5.3.2 Reacción de HYD de tolueno

Se realizó el estudio de las actividades catalíticas en la reacción de hidrogenación de tolueno, de los distintos sólidos de Ru/Al₂O₃ y Ru/zeolita-Y, que fueron reducidos en atmósfera de hidrógeno a 400°C durante 6 h, antes de la reacción.

5.3.2.1 Efecto del soporte en los catalizadores Ru soportados de HYD de tolueno.

En la figura 17, se puede apreciar que el catalizador de Ru/zeolita-Y, presenta una mayor actividad en HYD que el catalizador Ru/Al₂O₃. Esto podría deberse a que el soporte zeolita-Y presenta una mayor acidez total comparado con el soporte Al₂O₃. Por otro lado, la formación de productos carbonáceos sobre el Ru/HY lo estaría desactivando apreciablemente.

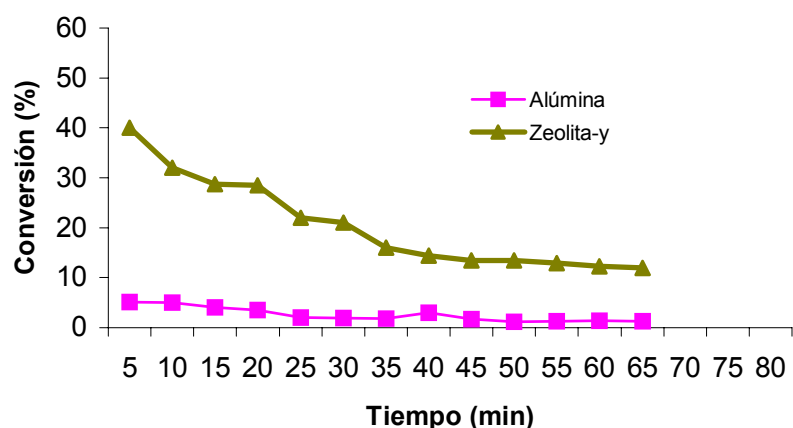


Fig. 17- % de Conversión de HYD en función del tiempo de reacción, para los catalizadores 2%Ru/Al₂O₃ y 2%Ru/zeolita-Y, reducidos.

Se puede observar en la tabla 6, los resultados de la actividad hidrogenante inicial (AH₀) para todos los catalizadores empleados en esta reacción modelo. Se determinó la AH₀ extrapolando la actividad hidrogenante a tiempo cero, a fin de evitar el efecto de la desactivación que sufren los sólidos en este tipo de reacciones, tal y como lo propone la literatura.^[29]

En la siguiente tabla 6 se presenta la actividad hidrogenante de ambos catalizadores

Tabla 6 - Actividad hidrogenante inicial de los catalizadores empleados.

(*)Catalizador	(**)AH ₀ 10 ⁻³ (mol / h g)
1%Ru/zeolita-Y (1,0%)	29
2%Ru/zeolita-Y (2,0%)	150
0,5%Ru/Al ₂ O ₃ (0,5%)	12
1%Ru/Al ₂ O ₃ (1,0%)	16
2%Ru/Al ₂ O ₃ (2,0%)	19

(*) Catalizadores reducidos, no sulfurados.

(**) Actividades hidrogenante inicial (ver Apéndice 2)

Se aprecia claramente en la tabla 6 y en la figura 17, que los catalizadores de Ru/Zeolita-Y son significativamente más activos que los catalizadores Ru/Al₂O₃. Esto podría explicarse por la presencia de una mayor densidad de sitios con una más elevada fuerza ácida que los existentes en Al₂O₃. Luego de la reacción los sólidos de Ru/HY presentaban una coloración grisácea (el Ru reducido es negro), indicando la formación de coque sobre los poros de la zeolita.

5.3.2.2 Efecto del contenido de Ru en los catalizadores de Ru/Al₂O₃ reducido en la Reacción de HYD de tolueno.

Se puede observar en la Fig. 18, que las actividades de los catalizadores de Ru/Al₂O₃, son muy bajas, quizás debido a que no fueron sulfurados antes de la reacción, lo que indica que la presencia de la fase activa RuS₂, es imprescindible en este tipo de reacciones, y que aun aumentando el % de Ru no se obtiene un aumento significativo de la conversión. Por otro lado, la conversión de los tres catalizadores disminuye ligeramente, esto se debe que la alúmina no tiene la acidez suficiente para la formación de residuos carbonáceos que se incorpore a los catalizadores y los desactiven significativamente, como en el caso de los catalizadores de Ru/zeolita-Y, donde estos residuos cubren y/o obstruyen el acceso a los sitios activos causando la desactivación de los catalizadores.

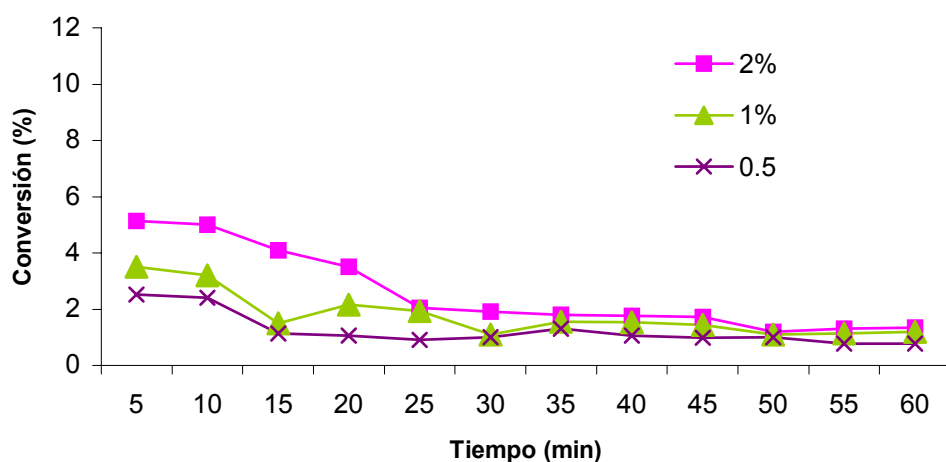


Fig. 18- Conversión de los catalizadores de Ru/Al₂O₃ de HYD de tolueno en función del contenido metal y del tiempo de reacción.

5.3.2.3 Efecto del contenido de metal de los catalizadores de Ru/zeolita-Y en la reacción HYD de tolueno

Los catalizadores de Ru/zeolita-Y preparados (con un porcentaje de Ru 1,0% y 2,0%), fueron reducidos en una atmósfera de H_2 , evaluando sus capacidades hidrogenantes, en la reacción de HYD de tolueno. En la figura 19 se puede observar que estos catalizadores son poco activos hacia esta reacción, quizás a que no se utilizan en forma sulfurada, evitando la formación de RuS_2 , sin embargo esta actividad es apreciablemente mayor a la del Ru/Al_2O_3 , debido a la presencia de mayor densidad de sitios ácidos.

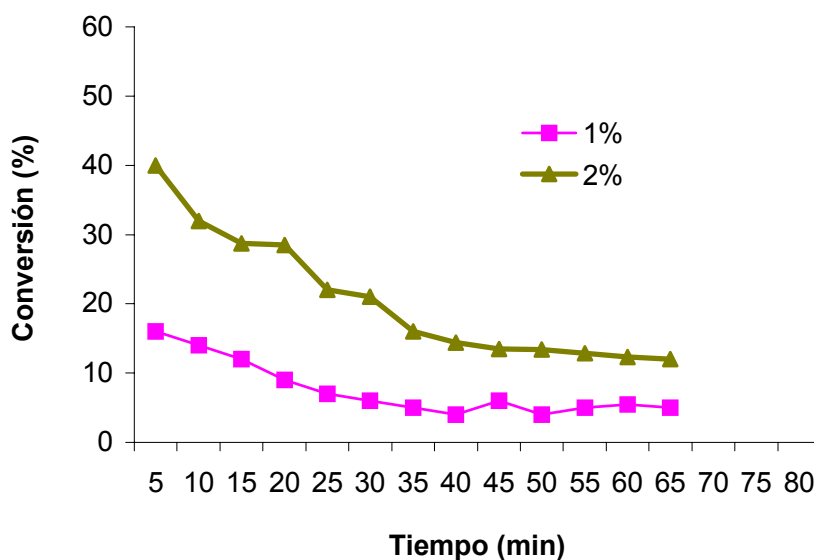


Fig.19- Conversión de los catalizadores de Ru/zeolita-Y (2% y 1%) en la reacción de HYD de tolueno

5.3.2.4 Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores de Ru/zeolita-Y en la reacción HYD de tolueno

Los catalizadores de Ru/zeolita-Y preparados, fueron calcinados a 300°C y 500°C y evaluadas sus capacidades hidrogenantes en la reacción de HYD de tolueno. Se presentan en la tabla 7 los resultados de la AH_0 para el Ru/zeolita-Y (2%) no calcinado y calcinado en aire por 4 h a 300°C y 500°C, antes de la reducción en H_2 a 400°C por 6 h, observándose al igual que en las figuras 20 y 21 que la AH_0 de los sólidos Ru/zeolita-Y (2%) disminuye a medida que se incrementa la temperatura de calcinación. Este fenómeno podría estar relacionado con la sinterización de las partículas metálicas activas, que disminuyen la dispersión de esta fase, esto trae como consecuencia una caída de la actividad catalítica. Por otro lado, la estabilidad de estos sólidos no se ve afectada, al igual que en la reacción de HDS de tiofeno (vista actividad residual).

Tabla 7 - Actividad hidrogenante inicial de los catalizadores empleados.

(*)Catalizador	(**) $AH_0 \cdot 10^{-3}$ (mol / h g)
Ru/zeolita-Y (2,0%)	150
Ru300/zeolita-Y (2,0%)	64
Ru500/zeolita-Y (2,0%)	43

(*) Catalizadores reducido, no sulfurados.

(**) Actividades hidrogenante inicial (ver Apéndice 2).

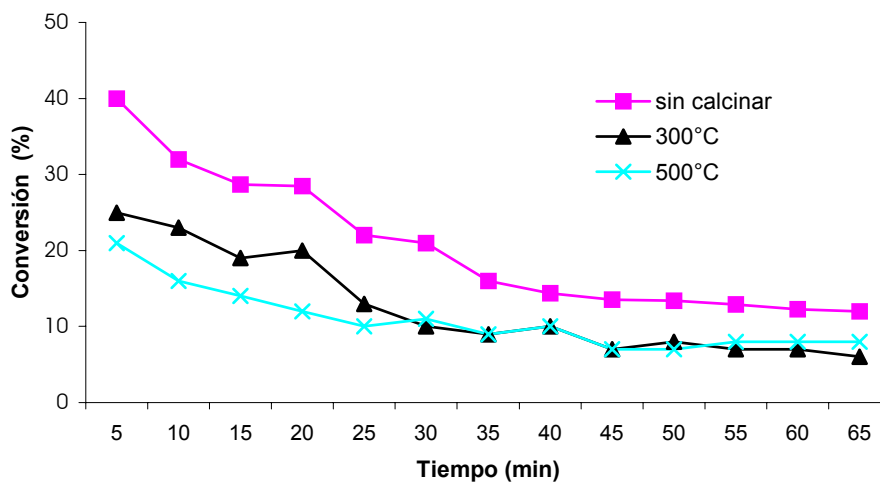


Fig. 20- Conversión del catalizadores de 2%Ru/zeolita-Y de HYD de tolueno calcinados a 300°C, 500°C y no calcinado.

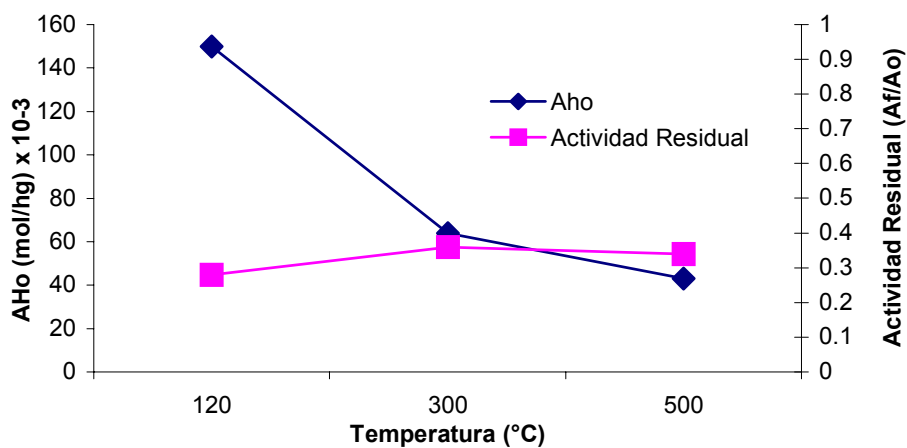


Fig. 21- Actividad hidrogenante inicial (AH_0) y actividad residual de los catalizadores 2%Ru/zeolita-Y de HYD de tolueno en función de la temperatura de calcinación.

Cáp. 6 CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De las experiencias y análisis realizados durante este trabajo, se han realizado las siguientes conclusiones y recomendaciones.

CONCLUSIONES

1. Al realizar la impregnación del Ru sobre la alúmina, el área superficial específica disminuye levemente, en cambio con el soporte zeolítico se aprecia un descenso más acentuado, indicando que el Ru obstruye en parte la porosidad del soporte.
2. La actividad catalítica aumenta con el contenido de metal.
3. La mejor mezcla sulfurante es $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ al 15% comparado con la mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 15%, en los catalizadores preparados.
4. El mejor soporte de los catalizadores preparados es el zeolítico, comparado con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para las reacciones realizadas.
5. Al aumentar la temperatura de calcinación disminuye la actividad de los catalizadores preparados.

RECOMENDACIONES:

- 1 Realizar un estudio de las dispersiones de los catalizadores calcinados a través de la técnica de Quimisorción de H_2 o CO .
- 2 Estudiar la sulfuración del catalizador de Ru/zeolita-Y con H_2S puro, ya que esta atmósfera sulfurante podría alterar significativamente las actividades y selectividades de estos sólidos.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- (1) T. A. Pecocaro y R. R. Chianelli
J. Catal. Vol. 67 Pag. 403-445 (1981)
- (2) G. Tymothy y T. G. Harvey y W. Matheson
J. Catal. Vol. 101 Pag. 253-261 (1986)
- (3) Y. J. Kuo y B. J. Tatarchuk
J. Catal., Vol. 112, Pag. 229-249 (1988)
- (4) Y. J. Kuo, R. A. Cocoo y B. Tatarchuk
J. Catal., Vol. 112, Pag. 250-266 (1988)
- (5) J. Leglise, A. Janin, J. Lavavlley y Y. Cornet
J. Catal., Vol. 114, Pag. 388-397 (1988)
- (6) J. Marc Ledoux y D. Brahim
J. Catal., Vol. 115, Pag. 580-590 (1989)
- (7) J. A. De los Reyes, S. Gobolos, M. Vrinat y M. Breysse
Catal. Lett., Vol. 5 Pag. 17 (1990)
- (8) J. A. De los Reyes, C. Vrinat, Geantet y M. Breysse
Catal. Today, Vol. 10 Pag. 645 (1991).
- (9) R. Cid J. Neira, J. M. Palacios y López Agudo
Appl. Catal., Vol. 125 Pag. 169-183 (1995)
- (10) V. Kuogionas, M. Cattenot, J. Zotin, Portefaix y M. Breysse
Appl. Catal., Vol. 124, Pag 153-164 (1995)

- (11) C. Milone, G. Neri, M. Donato, G. Musolino y L. Mercante
Vol. 159, Pag. 253-258 (1996)
- (12) M. Sugioka, F. Sado, Y. Matsumoto y N. Maesaki
Catal. Today, Vol. 29 Pag. 255-259 (1996)
- (13) M. Mhaouer, J. Lemberon y G. Pérot
Catal. Today, Pag. 241-244 (1996)
- (14) B. Moraweck, G. Bergeret, M. Cattenot, Kuogionas y C. Geantet
J. Catal. Pag. 45-56 (1997)
- (15) Li, Di, N. Ichikuni, S. Shimazu y T. Uematsu
Appl. Catal., Vol. 172, Pag. 351-358 (1998)
- (16) Ruggiero José
“Hidrogenación selectiva de compuestos nitrogenado sobre catalizadores sulfurados” Tesis de doctorado, UCV., Junio (1997)
- (17) Giannetto Giuseppe
“Zeolita, Características, Propiedades, y Aplicaciones Industriales”,
Editorial Innovación Tecnológica (1990)
- (18) Giannetto Giuseppe
“Característica, Propiedades y Aplicaciones Industriales” CYTED.
Tamices Moleculares. 1^{er} Curso Iberoamericano. Ediciones Técnicas
INTEVEP Pag. 25 (1993)
- (19) Kird-Otmher
“Encyclopedia of Chemical Technology” Tomo 15, Pag. 638 (1979)

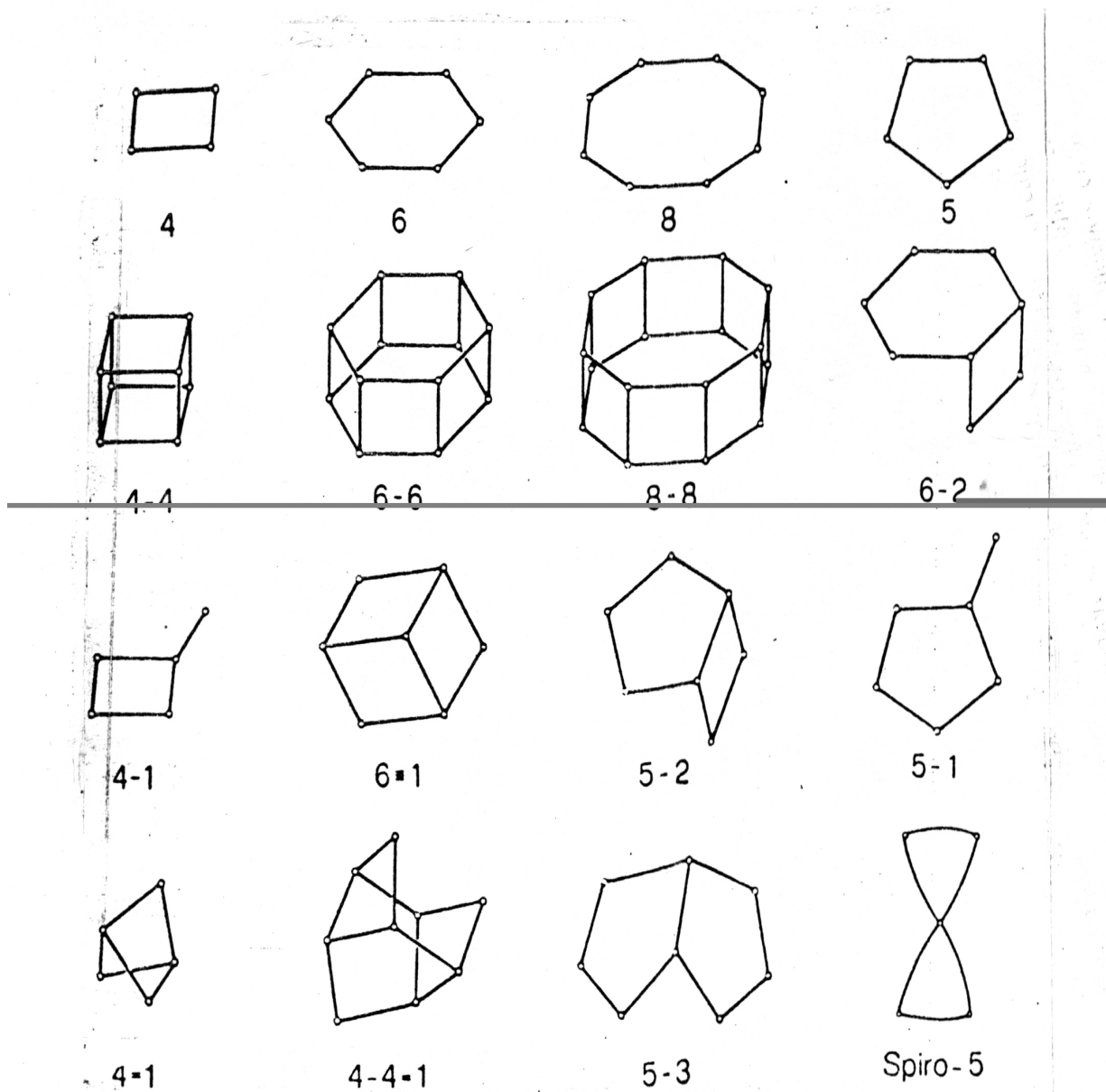
- (20) Giannetto Giuseppe
“Catalizadores Bifuncionales a base Zeolita” CYTED. Tamices Moleculares. 1^{er} Curso Iberoamericano. Ediciones Técnicas INTEVEP. (1993) Pag. 257
- (21) N. Charles Satterfield
“Heterogeneous Catalysis in Practice” Editorial McGraw-Hill Book Company, Pag. 151
- (22) W. Alarcón y M A Díaz
“Preparación y Caracterización de Catalizadores Bifuncionales de Pt/(Al₂O₃ y HZSM-5) para la Reacción de Hidrogenación de Benceno en Fase Líquida” Trabajo Especial de Grado UCV. (1997)
- (23) R. A. Cid
“Catálisis Bifuncional. Catálisis con Tamices Moleculares” CYTED. Tamices Moleculares 1^{er} Curso Iberoamericano, Ediciones Técnicas INTEVEP. Pag.327 1993
- (24) Gómez Carolina
“ Transformación de Acetona en MIBK Sobre Catalizadores Bifuncionales del Tipo Pt-HZSM-5”, Trabajo de Especial de Grado, Facultad de Ingeniería, UCV. (1997)
- (25) B. Gates, J. Katzer y Y. Schuit
“Chem. Catal. Proc.”, Mc Graw Hill Pag. 45 (1979)
- (26) R. Alcalá, N. Gedaias
“Hidrotratamiento con Catalizadores de NiW/Al₂O₃ Sulfurados: Efecto de la Adición de Na y Ca”, Trabajo de Tesis de Maestría UCV (1995)

- (27) Martha C. Matjushin
“Síntesis y Caracterización de la Zeolita A” Trabajo Especial de Grado,
UCV. , (1995)
- (28) H. Shells y W. Böhringer
Bull. Soc. Chim. Belg. Vol. 100, No. 11-12 (1991)
- (29) H. Shulz, M. Shom y N. R. Rahman
“Catalytic Hydrogenation”, Stud. in Surf. Sci. and Catal., Vol. 42, Pag
201-255 (1986)
- (30) H. E. Barbosa y E. Gonzáles
“Hidrocraqueo” UCV. (1986)
- (31) J. C. Afonso
Tesis de Doctorado, Universidad Claude Bernard, Lyon (1990)
- (32) J. L. Zotín
Tesis de Doctorado, Universidad Claude Bernard, Lyon (1993)

APÉNDICES

APÉNDICE 1

**Clasificación de las Zeolitas Según Meier. Unidades de
Construcción Secundaria**



Clasificación de las zeolitas según Barrer

Grupos	Zeolitas	
De la analcita	Analcita Warakita Leucita	pollucita Viseita Kehoeita
De la natrolita	Natrolita Scoleita Mesolita Thomsonita	Gonnardita Edingtonita Metanatrolita
De la Heulandita	Heulandita Clinoptinolinita Brewsterita	Stilbita Stellerita Barreterita
De la Philipsita	Philipsita Harmoton Gismondita	Zeolita P Garronita Yugararalita
De la Mordenita	Mordenita Ferrierita Dachiardita	Epistilbita Bikiatita
De la Chabacita	Chabacita Gmelinita Erionita Offretita Levynita	Mazzita Zeolita Y Hidrato de sodalita Hidrato de cancrinita Losod
De la Faujita	Faujasita (zeolita Y e X) ZSM-3 Paulinginita	Zeolita A Rho ZK-5

Clasificación de las zeolitas según Breck

Grupos	Zeolitas	
Grupo 1 USE S4R/4/	Analcita Harmoton Philipsita Gismondita	Zeolita P Paulingita Laumonita Yugawaralita
Grupo 2 USE S6R/6/	Erionita Offretita Zeolita T Thomsonita	Zeolita omega Hidrosdalita Losop
Grupo 3 USE/D4r/4-4	Zeolita A	
Grupo 4 USES6R/6-61	Fanjasita Zeolita X Zeolita Y Chabacita	Gmelinita ZK-5 Zeolita L
Grupo 5 USE /4-1	Natrolita Scolecita Mezolita	Thomsinita Gonnarrdita Edintronita
Grupo 6 USE/5-1/	Mordenita Dakiardita Ferrierita	Epistilbita Bikialita
Grupo 7 USE/4-4-1/	Heulandita Clinoptilionita	Estilbita Brewsterita

APÉNDICE 2



Cálculo de la actividad hidrogenante inicial

Una vez realizada la reacción de hidrogenación de tolueno para los catalizadores de Ru/zeolita-Y y Ru/Al₂O₃ reducido con hidrógeno, se procedió a calcular la actividad hidrogenante inicial de cada catalizador. La actividad inicial se define como:

$$Ah_i = \frac{X_i \times F}{M}$$

Donde:

X_i : conversión inicial de tolueno

F : flujo molar de tolueno (mol/h)

M : masa de catalizador

Calculo de la conversión inicial de tolueno:

A partir de la gráfica que relaciona conversión de tolueno con el tiempo de reacción, se puede obtener el valor de la conversión inicial extrapolando la curva hasta que se corte el eje Y. El valor donde la curva se intercepta

con el eje de las coordenadas es la conversión inicial de tolueno. Dichos valores para los catalizadores utilizados son:

Para el catalizador Ru/zeolita-Y(2,0%): $X_i = 40 \%$

Para el catalizador Ru/Al₂O₃ (2%): $X_i = 5 \%$

Cálculo del flujo molar de tolueno:

Para la reacción modelo hidrogenación de tolueno se utilizó un flujo de tolueno de 2 ml/min y un flujo de hidrógeno de 24,5 ml/min.

$$F = \frac{Q \times \rho}{PM}$$

Donde:

F: flujo molar de tolueno (mol/h)

Q: flujo volumétrico de tolueno utilizado(2 ml/h)

ρ : densidad del tolueno (0,86 g/ml)

PM: peso molecular (92,14 g/mol)

$$F = \frac{2 \text{ ml / h} \times 0,86 \text{ g / ml}}{92,14 \text{ g / mol}} = 0,187 \text{ mol / h}$$

Entonces la actividad hidrogenante inicial para una masa de catalizador igual a 50 mg es igual a:

Para el catalizador Ru/zeolita-Y (2%):

$$Ah_i = \frac{0,4 \times 0,0187 \text{ mol / h}}{0,05 \text{ g}} = 0,15 \text{ mol / h} \times \text{g}$$

Para el catalizador Ru/Al₂O₃ (2%)

$$Ah_i = \frac{0,05 \times 0,0187 \text{ mol / h}}{0,05 \text{ g}} = 1,87 \times 10^{-2} \text{ mol / h} \times \text{g}$$