

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE QUÍMICA**



**INFLUENCIA DEL SOPORTE ZEOLÍTICO SOBRE LA  
ACTIVIDAD DEL FOSFURO DE NIQUEL EMPLEADO EN LA REACCIÓN DE  
ISOMERIZACIÓN DE N-OCTANO EN PRESENCIA DE H<sub>2</sub>S**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela,  
por la Br. Génesis Raquel Peña  
Morales, para optar al título de  
Licenciada en Química.

Octubre 2018



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### Resumen

---

En el presente trabajo especial de grado, se estudiaron las zeolitas Beta, Faujacita, Ferrierita, MFI, Mordenita y Offetita como soportes de la fase activa de fosforo de níquel incorporado mediante reducción a temperatura programada (TPR) en atmósfera de hidrógeno (H<sub>2</sub>-Ar 10%), procedimiento en el cual el sólido fue calentado bajo un flujo de 320 mL/min de H<sub>2</sub> con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 250°C, y luego a 1°C/min hasta una temperatura de 650°C la cual se mantuvo durante 3 horas, siguiendo así la metodología descrita en la literatura. Los sólidos fueron caracterizados mediante DRX, TPD-NH<sub>3</sub> y adsorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>) utilizando el modelo de BET, con el fin de determinar las fases cristalinas presentes, así como la acidez de los mismos antes y después de la incorporación de la fase activa de Ni<sub>2</sub>P, además de obtener las propiedades texturales referentes al área específica, volumen y diámetro de poro. Posteriormente fueron evaluados en una planta estandarizada para pruebas de actividad bajo condiciones de hidrotratamiento a 300 psi, 320 °C con un flujo de H<sub>2</sub> de 20 mL/min y una velocidad espacial en líquido de 2 h<sup>-1</sup>, en las que la alimentación empleada constó de 10 %p n-octano, 0,01 %p dimetil disulfuro (correspondientes a 1000 ppm de azufre como H<sub>2</sub>S) en 89,99 %p tolueno. Se dejó en operación durante cuatro horas, tiempo en que se iniciaron la toma de muestras obtenidas mediante la unidad de separación gas-líquido para el análisis respectivo haciendo uso de cromatografía de gases, en las que el producto gaseoso era analizado *in-situ*. Se obtuvo que, ninguno de los catalizadores empleados evidencio productos de isomerización de n-octano, más bien, la distribución de productos correspondió a compuestos de entre tres y seis átomos de carbono, donde el orden de actividad de los catalizadores en función de la conversión total de n-octano fue Ni<sub>2</sub>P-MFI > Ni<sub>2</sub>P-MOR > Ni<sub>2</sub>P-FER > Ni<sub>2</sub>P-BETA > Ni<sub>2</sub>P-OFF, con porcentajes del 23, 21, 11, 9 y 5 % respectivamente. El catalizador Ni<sub>2</sub>P-FAU



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

no presento actividad catalítica dado que la fase cristalina del soporte fue destruida durante el tratamiento térmico. Se concluye que el porcentaje de níquel utilizado en la formación de la fase activa fue muy alto respecto al porcentaje típico empleado para catalizadores en procesos de hidrotratamiento. Sin embargo, se observó que la acidez contribuye sobre la actividad del catalizador, ya que el orden de actividad es proporcional a la acidez de los soportes, lo cual además está relacionado con la composición química y las propiedades texturales de los mismos, teniendo que para relaciones de Si/Al mayores, el área específica disminuye, lo que resulta en un aumento de la acidez.

Palabras claves:

Hidrotratamiento, hidroisomerización, n-octano, zeolitas, fosforo de níquel, sulfuro de hidrógeno.



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

---

**Agradecimientos**

Primeramente a Jehová Dios por darme la vida y permitirme cumplir con la realización de este Trabajo Especial de Grado.

A mi madre Milagros Morales quien ha sido un pilar fundamental en cada etapa de mi vida y en el cumplimiento de esta meta.

A mi amado esposo Yendri Romero que ha estado en cada paso de esta carrera apoyandome incluso cuando estuve a punto de no seguir adelante.

A mi hermana Ariecsis Peña que siempre me ha visto como un modelo de perseverancia al motivarme a cumplir con cada meta propuesta.

A mis tutores quienes me han ayudado incondicionalmente en esta etapa de mi formación académica.

A mi amigo Salvador García quien sin duda estuvo dispuesto a ayudarme en la realización de este Trabajo Especial de Grado.

Al equipo de PDVSA-INTEVEP que me ayudó en la ejecución de cada una de las experiencias realizadas en este Trabajo Especial de Grado.

Y a todos aquellos familiares, amigos y profesores quienes de algún modo me han apoyado en esta etapa y en la culminación de ella.

*Dedicado a mi hijo Mathias Josué*



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

Yo Dr. Paulino Betancourt-Figueroa, Investigador de los Laboratorios de Tratamiento Catalítico de Efluentes y de Cinética y Tratamientos Químicos de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela

Certifico que, el presente trabajo especial de grado, titulado:

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

Que presenta la Br. Génesis Raquel Peña Morales, para aspirar al título de Licenciada en Química, se llevó a cabo en los Laboratorios de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización (RIIE) de PDVSA-Intevep, bajo midirección, durante los años 2016 y 2017, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, octubre de 2018

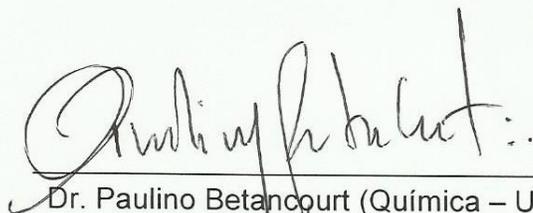
Tutor

Dr. Paulino Betancourt-Figueroa

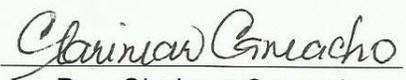


**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado **“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”** presentado por la Br. Génesis Raquel Peña Morales, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Paulino Betancourt (Química – UCV)  
(Tutor)

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Virginia Sazo  
(Química - UCV)  
(Jurado)

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Clarimar Camacho  
(Química-UCV)  
(Jurado)



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

**Índice de Contenido**

---

<i>Resumen</i>	<i>i</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>iii</i>
<i>Índice de Contenido</i>	<i>iv</i>
<i>Índice de Tablas</i>	<i>ix</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>xi</i>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisión Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1. Gasolina	3
2.1.1. Composición de la gasolina	4
2.1.2. Producción de gasolina	5
2.1.3. Especificaciones de calidad para gasolina producida en Venezuela, EEUU y Europa	9
2.1.4. Demanda de gasolina	11
2.2. Hidrotratamiento (HDT)	13
2.2.1. Variables de Proceso de HDT	14
2.2.1.1. Propiedades de la alimentación	15
2.2.1.2. Condiciones de operación	15
2.2.1.3. Propiedades del catalizador	16
2.2.2. Catalizadores para reacciones de HDT	16
2.2.2.1 Naturaleza de los sitios activos en catalizadores de HDT	17
2.3. Hidrodesulfuración(HDS)	20
2.3.1. Hidrodesulfuración Selectiva de la nafta de FCC (SHDS)	22
2.3.2. Tecnologías para la hidrodesulfuración selectiva de nafta de FCC	24
2.3.2.1. Destilación catalítica (CDTech). Proceso CDTH	24



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

2.3.2.2. Proceso SCANfining ®	27
2.3.2.3. Proceso Prime G+	29
2.3.2.4. Proceso Selectfining <sup>TM</sup>	31
2.3.2.5. Proceso OCTGain ®	32
2.3.2.6. Proceso ISAL ®	33
2.4. Hidroisomerización	34
2.4.1. Mecanismo de hidroisomerización de alcanos.	35
2.4.2. Catalizadores para reacciones de Hidroisomerización	41
2.4.2.1. Función ácida: las zeolitas	41
2.4.2.2. Función metálica	46
Fosfuros metálicos.	47
2.5. Caracterización de los sólidos catalíticos a emplear	49
2.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)	49
2.5.2. Propiedades Texturales	50
Método de B.E.T.	51
2.5.3. Determinación de acidez mediante Desorción de Amoniacó a Temperatura Programada (TPD-NH <sub>3</sub> ).	52
3. Antecedentes	53
4. Objetivos	57
4.1. Objetivo General	57
4.2. Objetivos Específicos	57
5. Metodología experimental	58
5.1. Preparación de los materiales en base a fosfuros de níquel soportado	58
5.1.1 Síntesis del fosforo de níquel	59
5.2. Caracterización fisicoquímica de los sólidos catalíticos preparados	60
5.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	60
5.2.2. Determinación de propiedades texturales por adsorción de nitrógeno	60



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

5.2.3. Determinación de acidez mediante desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD)	61
5.3. Pruebas de actividad de los sólidos catalíticos	62
5.3.1. Descripción de la planta a utilizar	62
5.3.2. Descripción del reactor y preparación del lecho catalítico	62
5.3.3. Condiciones de operación y arranque de la planta	63
5.3.4. Análisis de los productos obtenidos	64
5.3.4.1 Producto gaseoso	64
5.3.4.2 Producto líquido	65
5.3.5 Determinación de balances de masa y conversión global de productos.	65
6. Resultados y Discusiones	66
6.1. Caracterización fisicoquímica de los sólidos catalíticos en base a fosfuros de níquel soportado	66
6.1.1. Difracción de rayos X (DRX)	66
6.1.2. Determinación de propiedades texturales por adsorción de N <sub>2</sub>	69
6.1.3. Determinación de acidez mediante desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> )	73
6.2. Pruebas de actividad de los sólidos catalíticos	74
7. Conclusiones	81
8. Recomendaciones	82
9. Referencias Bibliográficas	83
10. Anexos	88



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

**Índice de Tablas**

---

Tabla 1. Propiedades generales de los componentes de mezcla de gasolina según el proceso de refinería del cual es obtenido <sup>[5]</sup> . _____	8
Tabla 2. Especificaciones de gasolina en Venezuela, Estados Unidos y Europa. _____	9
Tabla 3. Contenido de azufre (ppm) en gasolina esperado por región <sup>[1]</sup> . _____	10
Tabla 4. Condiciones de operación para procesos de Hidrotratamiento (HDT) _____	16
Tabla 5. Propiedades físicas de catalizadores para reacciones de hidrotratamiento. _	17
Tabla 6. Condiciones de operación típicas para los procesos de isomerización e hidrocrqueo (moderado y convencional) <sup>[2]</sup> . _____	39
Tabla 7. Clasificación de las Estructuras Zeolíticas de acuerdo a la IZA. _____	43
Tabla 8. Cantidades de Ni(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> utilizadas en la incorporación de Ni y P respectivamente para cada uno de los sólidos zeolíticos utilizados. _____	59
Tabla 9. Condiciones de operación en el cromatógrafo para análisis de gases de refinería. _____	64
Tabla 10. Condiciones de operación en el cromatógrafo para análisis PONA. _____	65
Tabla 11. Códigos de las fichas de referencia de la base de datos del ICCD en la identificación de los sólidos zeolíticos. _____	66
Tabla 12. Propiedades texturales de cada uno de los soportes, determinadas mediante adsorción de N <sub>2</sub> así como los valores teóricos reportados en la literatura <sup>[48 – 53]</sup> . _____	69
Tabla 13. Balance de masa de n-octano y porcentaje de conversión global para cada una de las pruebas realizadas. _____	75
Tabla 14. Balance de masa para productos los productos obtenidos en la tercera muestra tomada de la prueba de actividad del Ni <sub>2</sub> P-MFI. _____	76



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

Tabla 15. Datos empleados en los cálculos. _____	88
Tabla 16. Determinación de gramos teóricos de las sales de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _____	88
Tabla 17. Conversión de area específica a m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> para 2,50 cm <sup>3</sup> de sólido. _____	89
Tabla 18. Curva de calibración para la determinación de gases de refinería. _____	90
Tabla 19. Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-BETA. _____	95
Tabla 20. Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-BETA. _____	96
Tabla 21. Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-FAU. _____	97
Tabla 22. Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-FAU. _____	98
Tabla 23. Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-FER. _____	99
Tabla 24. Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-FER. _____	100
Tabla 25. Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-MFI. _____	101
Tabla 26. Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-MFI. _____	102
Tabla 27. Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-MOR. _____	103
Tabla 28. Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-MOR. _____	104
Tabla 29. Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni <sub>2</sub> P-OFF. _____	105



## Índice de Figuras

Figura 1. Distribución del número de carbonos y perfil de destilación de la mezcla de hidrocarburos respecto a la fracción de Gasolina <sup>[14]</sup> . _____	3
Figura 2. Octanaje (RON) para isómeros de hidrocarburos <sup>[15]</sup> . _____	5
Figura 3. Diagrama de procesos de una refinería moderna completamente integrada <sup>[14]</sup> . _____	6
Figura 4. Composición típica del pool de gasolina. _____	8
Figura 5. (a) Demanda Global de productos destilados, 2014, 2020 y 2040 <sup>[19]</sup> . _____	11
Figura 6. Perspectiva de demanda de productos destilados por región, 2014-2040 <sup>[19]</sup> . _____	12
Figura 7. Requerimiento de capacidad global por tipo de proceso, 2014 - 2040 <sup>[19]</sup> . _____	13
Figura 8. Diagrama en flujo para una unidad de hidrotratamiento <sup>[2]</sup> . _____	14
Figura 9. Representación para los modelos: a) Monocapa y b) Intercalación y pseudo-intercalación. _____	19
Figura 10. Representación para los Modelos: a) Sinergia de Contacto y b) Co-Mo-S. _____	20
Figura 11. Reactividad de compuestos azufrados ante reacciones de HDT <sup>[31]</sup> . _____	21
Figura 12. Enfoques para la mejora del desempeño del catalizador de HDT <sup>[30]</sup> . _____	23
Figura 13.(a) Esquema de proceso CDTech . (b) Esquema de proceso CDHDS. _____	26
Figura 14. Diagrama de proceso SCANfining ®. _____	28
Figura 15. Posibles configuraciones para el proceso de SCANfining ®. _____	28
Figura 16. Diagrama de proceso Prime G <sup>+</sup> . _____	31
Figura 17. Diagrama de proceso Selectfining <sup>TM</sup> .. _____	32
Figura 18. Diagrama de proceso OCTGain ®. _____	33
Figura 19. Diagrama de proceso ISAL ®. _____	34



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

Figura 20. Mecanismo para la reacción de isomerización de alcanos en presencia de un catalizador bifuncional.	35
Figura 21. Mecanismos de isomerización tipo A y B.	37
Figura 22. Mecanismos de $\beta$ -escisión en reacciones de hidrocraqueo.	38
Figura 23. Ubicación de las unidades de Hidroconversión dentro de una refinería.	40
Figura 24. Tetraedro de AlO <sub>4</sub> o SiO <sub>4</sub> .	42
Figura 25. Unidades Secundarias de Construcción (USC) para la formación de estructuras cristalinas de zeolitas.	44
Figura 26. Centros ácidos Brönsted y Lewis.	46
Figura 27. Centros ácidos Lewis generados por deshidroxilación de centros Brönsted.	46
Figura 28. Estructuras prisma triangular (a) y tetraédrica (b) para fosfuros metálicos.	48
Figura 29. Estructuras cristalinas para Fosfuros de metales de transición.	48
Figura 30. Tipos de Isotermas de adsorción.	51
Figura 31. Diagrama de flujo para la planta de pruebas estandarizadas de actividad catalítica.	62
Figura 32. Diagrama del Reactor empleado en el sistema.	63
Figura 33. Ficha 04-003-1863 ICCD para la identificación de la fase de Ni <sub>2</sub> P.	67
Figura 34. DRX obtenidos para los diferentes materiales catalíticos: a) BETA, Ni <sub>2</sub> P-BETA; b) FAU, Ni <sub>2</sub> P-FAU; c) FER, Ni <sub>2</sub> P-FER; d) MFI, Ni <sub>2</sub> P-MFI; e) MOR, Ni <sub>2</sub> P-MOR; f) OFF, Ni <sub>2</sub> P-OFF.	68
Figura 35. Estructura zeolítica para el soporte de Mordenita.	70
Figura 36. Estructura zeolítica para el soporte de Faujacita.	70
Figura 37. Representación de las propiedades texturales: a) Área BET (AE); b) Volumen de poro (Vp); c) Diámetro de poro (Dp).	72



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

Figura 38. Representación de: a) Acidez total de las zeolitas como soportes; b) Distribución porcentual de los centros ácidos en las zeolitas como soportes; c) Acidez total de los sólidos soportados con la fase de Ni <sub>2</sub> P; d) Distribución porcentual de los centros ácidos en los sólidos soportados con la fase de Ni <sub>2</sub> P _____	74
Figura 39. Representación gráfica del porcentaje de conversión global de los catalizadores zeolíticos con fase de Ni <sub>2</sub> P soportado. _____	75
Figura 40. Distribución de productos gaseosos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni <sub>2</sub> P-MFI. _____	77
Figura 41. Distribución de productos líquidos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni <sub>2</sub> P-MFI. _____	77
Figura 42. Distribución de productos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni <sub>2</sub> P-BETA: a) Producto gaseoso; b) Producto líquido. _____	78
Figura 43. Distribución de productos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni <sub>2</sub> P-FER: a) Producto gaseoso; b) Producto líquido. _____	78
Figura 44. Distribución de productos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni <sub>2</sub> P-MOR: a) Producto gaseoso; b) Producto líquido. _____	79
Figura 45. Distribución de productos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni <sub>2</sub> P-OFF: a) Producto gaseoso; b) Producto líquido. _____	79
Figura 46. Cromatograma dado por la señal del TCD para la muestra patron de gases de refinería. _____	91
Figura 47. Cromatograma dado por la señal del FID para la muestra patron de gases de refinería. _____	91
Figura 48. Cromatograma obtenido en el análisis inicial de la alimentación utilizada. _	92
Figura 49. Cromatograma dado por la señal del TCD para la tercera toma de muestra en la prueba de actividad del catalizador Ni <sub>2</sub> P-FER. _____	92



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

Figura 50. Cromatograma dado por la señal del FID para la tercera toma de muestra en la prueba de actividad del catalizador Ni<sub>2</sub>P-FER. \_\_\_\_\_ 93

Figura 51. Cromatograma del análisis PONA para la tercera toma de muestra en la prueba de actividad del catalizador Ni<sub>2</sub>P-FER. \_\_\_\_\_ 93



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 1. Introducción

Hoy en día está consolidado el empleo de combustibles derivados de petróleo como fuente de energía con un incremento sostenido de consumo, sin embargo, el uso de los mismos genera productos no deseados, entre ellos óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y nitrógeno (NO<sub>x</sub>) causantes de la contaminación atmosférica, lo que ha llevado a estrictas regulaciones ambientales en cuanto al contenido máximo de contaminantes permitidos en tales combustibles.

En lo que respecta al porcentaje de azufre en gasolina, la tendencia mundial es de reducir el mismo a un máximo de 10 ppm <sup>[1]</sup>. En vista de esto las refinerías se ven en la obligación de implantar tecnologías que le permitan cumplir con las restricciones establecidas, a la vez que generan productos de calidad.

Uno de los procesos de refinación más utilizados es el de hidrotratamiento (HDT), el cual consiste en hacer pasar una corriente de hidrógeno en contacto con el hidrocarburo en presencia de un catalizador bajo condiciones de reacción de alta presión (4-20 MPa) y temperatura (300-700 K) <sup>[2]</sup>. Las principales reacciones que tienen lugar durante este proceso son las de hidrogenación de compuestos insaturados y aquellas de hidrogenólisis, reacción en la cual el hidrógeno presente genera la ruptura de enlaces entre compuestos que contienen enlaces carbono-heteroátomos como azufre, nitrógeno, oxígeno, entre otros.

Considerando que la mayor contribución al pool de gasolina viene dada por la corriente proveniente de la unidad de FCC, siendo la principal responsable del porcentaje de azufre en el producto final <sup>[3-5]</sup>, se han desarrollado diversas tecnologías <sup>[6-10]</sup> que haciendo uso de unidades de hidrotratamiento permiten eliminar el azufre mediante reacciones de hidrosulfuración, sin embargo, tales procesos conducen a una



## **“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosfuro de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

disminución en el número de octano en la gasolina obtenida ya que la cantidad de olefinas presentes decrece al ocurrir sobre ellas reacciones de hidrogenación.

Una estrategia empleada con el fin de mantener el octanaje en el producto final, se realiza un proceso de hidrodesulfuración selectiva (SHDS) posterior a la unidad de FCC con el que se desea disminuir el contenido de azufre a la vez de que se mantiene el número de olefinas.

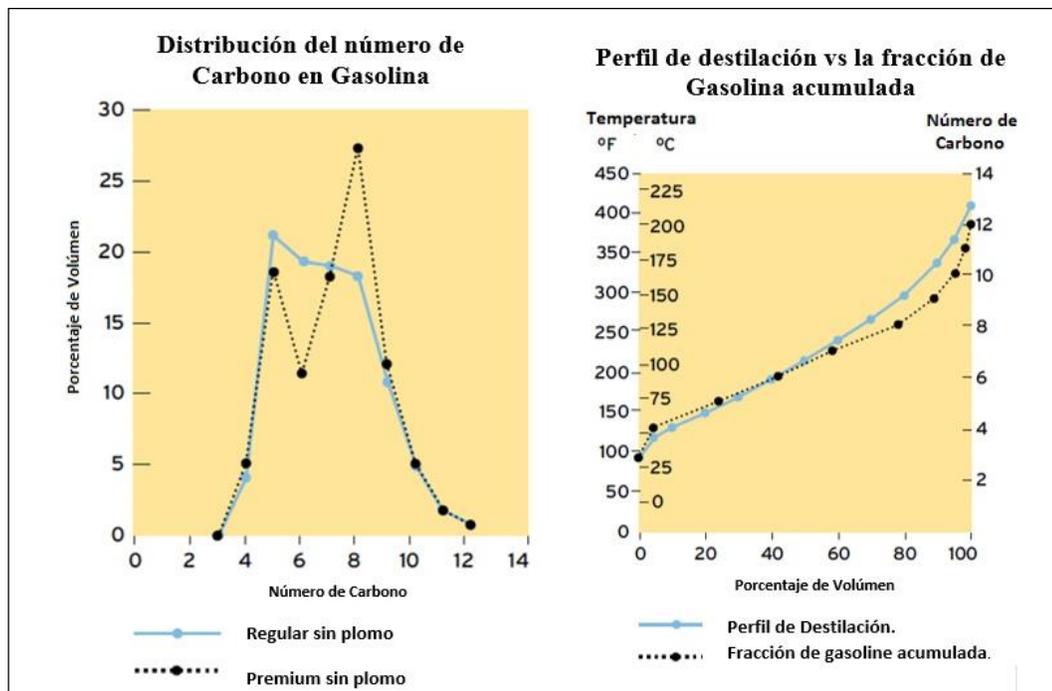
Otro enfoque con el cual se podría aumentar el octanaje luego de realizar la hidrodesulfuración profunda, utiliza reacciones de hidroisomerización, que consisten en convertir las parafinas lineales en isoparafinas que poseen mayor octanaje. Para tales reacciones el catalizador es de suma importancia, sin embargo, su fase activa está compuesta de platino (Pt) sobre un soporte ácido, el cual, aunque presenta alta actividad es susceptible al azufre, disminuyendo así su vida útil lo que conlleva a ser reemplazados constantemente e incluso a aumentar las condiciones de reacción representado un incremento en los costos de operación <sup>[11,12]</sup>.

Basándose en esto se plantea desarrollar un catalizador que pueda emplearse en reacciones hidroisomerización bajo las condiciones típicas de un catalizador de hidrotratamiento (alta presión de hidrógeno y atmósfera de H<sub>2</sub>S), para ello se evaluarán diferentes sólidos zeolíticos con una fase activa en base a fosfuro de níquel (Ni<sub>2</sub>P), teniendo que, aunque el Níquel posee menor actividad, y mayor tolerancia al azufre <sup>[13]</sup>.

## 2. Revisión Bibliográfica

### 2.1. Gasolina

La gasolina, también conocida como nafta, es una mezcla compleja de hidrocarburos con un número de carbonos entre C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> que incluyen parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, cuya destilación ocurre entre 25 y 200 °C (ver Figura 1). Se define la fracción que destila entre 25 y 100 °C como nafta liviana y aquella que destila entre los 100 y 200 °C como nafta pesada. Además, de acuerdo a la composición de la mezcla, la gasolina posee propiedades determinadas.



**Figura 1.** Distribución del número de carbonos y perfil de destilación de la mezcla de hidrocarburos respecto a la fracción de Gasolina [14].



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 2.1.1. Composición de la gasolina

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos constituidos únicamente por átomos de carbono e hidrógeno, teniendo como diferencia la relación y forma en que están unidos entre sí. Existe incluso diferente distribución para un mismo número de átomos de carbono e hidrógeno, llamando a estos compuestos isómeros. Las clases principales de hidrocarburos que componen la gasolina son: las parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos.

Parafinas: tienen la fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ , donde n es el número de átomos de carbono unidos por enlaces sencillos.

Olefinas: con fórmula general  $C_nH_{2n}$ , posee dos átomos de hidrógeno menos que las parafinas, conteniendo al menos un doble enlace entre dos átomos de carbono adyacentes.

Naftenos: tiene la misma fórmula general que las olefinas  $C_nH_{2n}$ , sin embargo, su estructura es cíclica, por lo que pueden ser llamados cicloalcanos o cicloparafinas. Losnaftenos que compone la gasolina suelen poseer cinco y seis átomos de carbono.

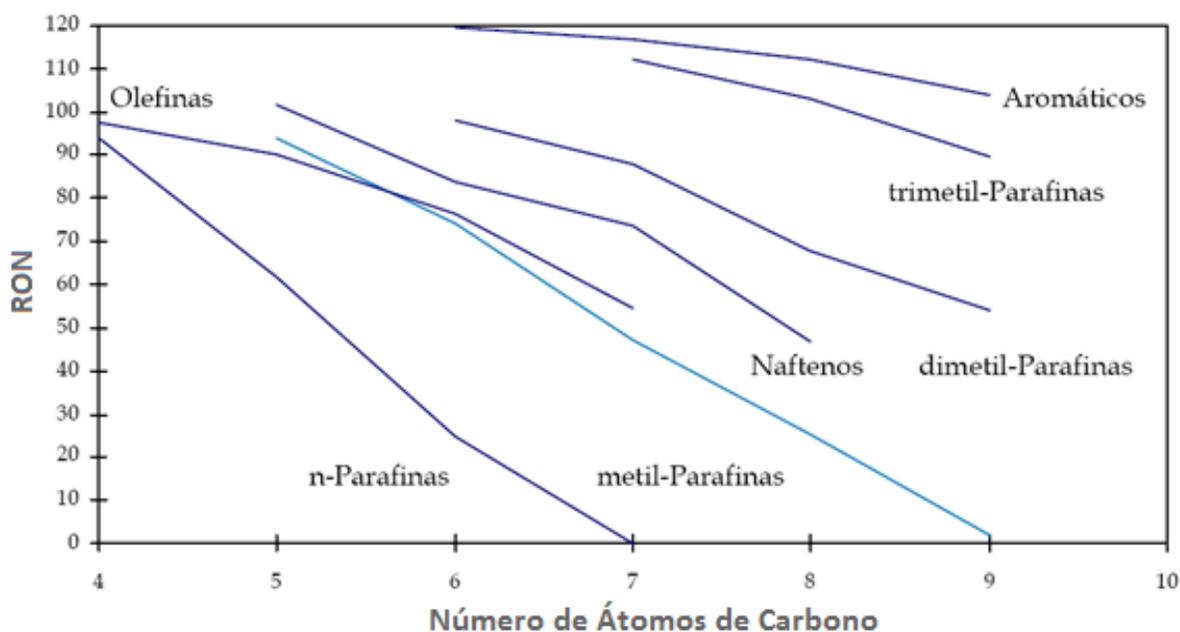
Aromáticos: con fórmula general  $C_nH_n$ , son hidrocarburos cíclicos con dobles enlaces alternados entre átomos de carbono, lo cual disminuye el número de átomos de hidrógeno presentes.

Además de las familias de hidrocarburos mencionados, existen en la gasolina otros componentes en menor proporción (<0,1%) como por ejemplo compuestos azufrados, nitrogenados y oxigenados, cuya presencia representan inconvenientes al momento de obtener la gasolina comercial, ya que su composición química está sujeta a los límites establecidos por las regulaciones legales <sup>[14]</sup>.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

La composición de la mezcla de hidrocarburos y oxigenados, determina sus propiedades y rendimiento. El número de octanaje (medido como *Research Octane Number*, RON) es un ejemplo de cómo la composición química establece las propiedades requeridas, ya que, para isómeros de un mismo hidrocarburo, el octanaje es diferente (ver Figura 2) variando también la volatilidad de la mezcla.



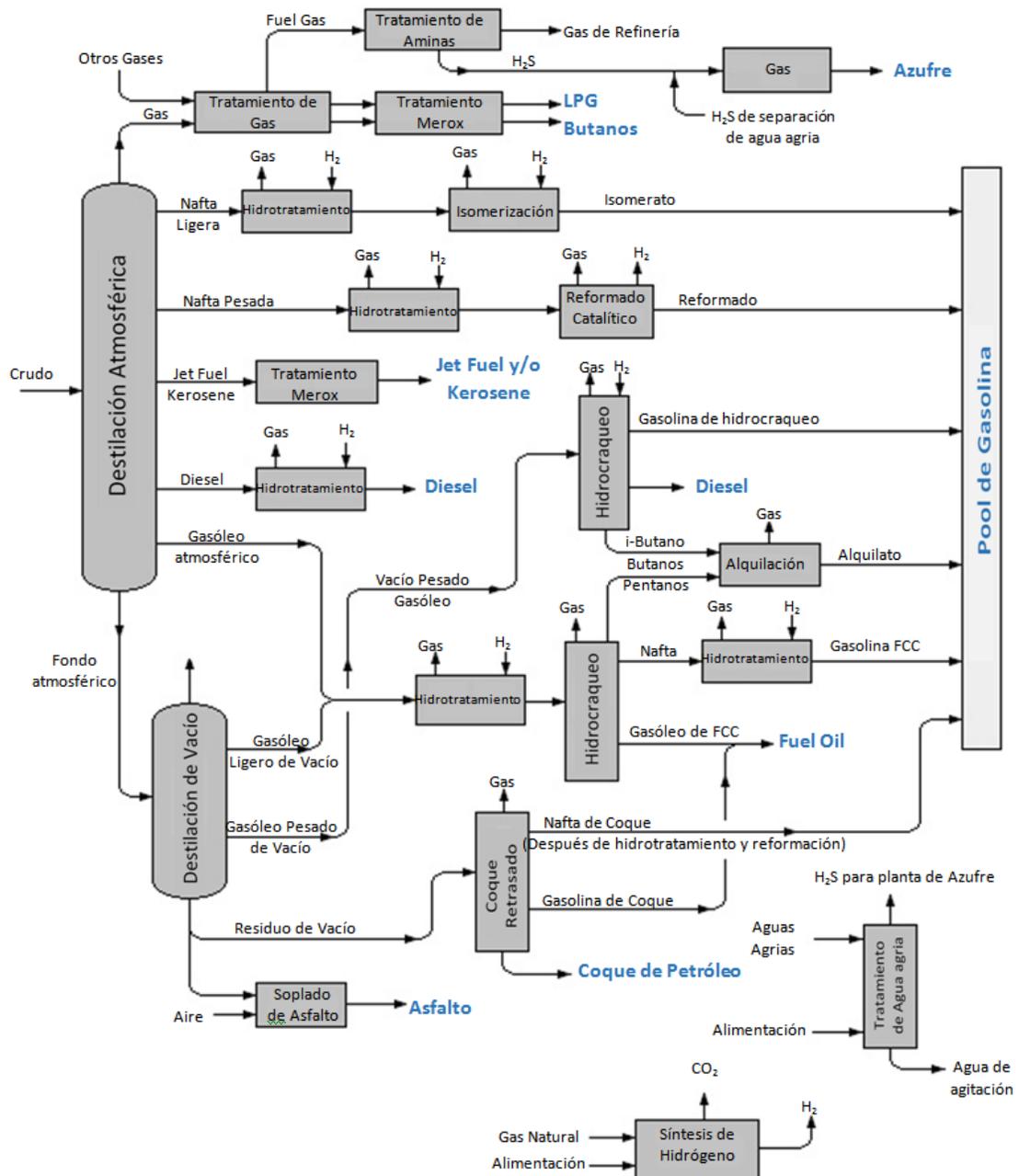
**Figura 2.** Octanaje (RON) para isómeros de hidrocarburos <sup>[15]</sup>.

### 2.1.2. Producción de gasolina

En una refinería, la gasolina comercial es generada a partir de la mezcla de corrientes provenientes de procesos como: polimerización, alquilación, isomerización, reformación y desintegración (FCC, Coker, etc.), de donde las fracciones de interés se unen en proporciones específicas teniendo así la mezcla resultante de composición definida a la cual se le determina el octanaje y se le agregan aditivos a fin de cumplir con las especificaciones establecidas para ser comercializada.

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

Las refinerías modernas son una compleja combinación de unidades de proceso independientes con tecnología en ingeniería, química y metalurgia, las cuales son capaces de convertir el petróleo crudo en productos de alto valor (ver Figura 3).



**Figura 3.** Diagrama de procesos de una refinería moderna completamente integrada [14].



## **“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

El proceso de refinación comienza con la separación física mediante destilación, en la que cada producto está asociado a un intervalo de temperatura. Sin embargo, el proceso de destilación por sí solo, no genera la gasolina suficiente para cubrir la demanda, por lo cual los componentes pesados de la destilación son tratados en procesos posteriores con el fin de convertirlos en gasolina. Entre estos procesos se encuentra el de conversión catalítica, el cual consiste en transformar el material de origen en otro de interés, mediante el craqueo o ruptura del mismo, entre estos se encuentran el hidrocrqueo y craqueo catalítico fluidizado. Mientras que en otras unidades se realizan procesos de isomerización, así como procesos de reformación. En todos estos el objetivo principal es aumentar el rendimiento líquido y/o mejorar las propiedades del corte.

De acuerdo al proceso con el cual han sido tratadas las corrientes provenientes de la destilación, estas poseen propiedades diferentes según se muestra en la tabla 1, sin embargo, tales propiedades dependen de las características iniciales del tipo de crudo empleado en la refinería.

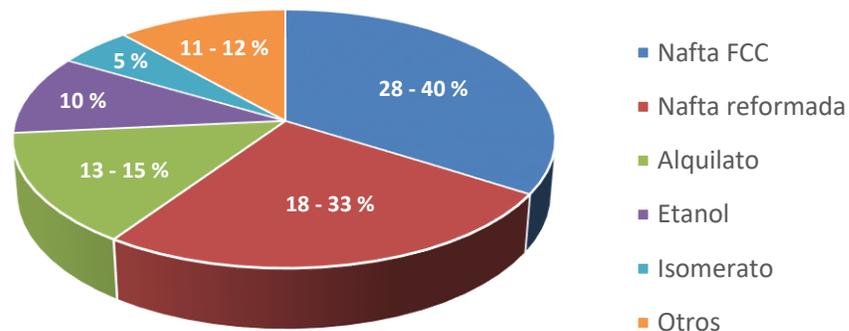
El proceso que tiene mayor contribución en volumen al pool de gasolina, es el craqueo catalítico fluidizado (FCC por sus siglas en inglés), que, por ser la corriente con mayor contenido de azufre, requiere de un tratamiento más riguroso para cumplir con las especificaciones.

En la figura 4 se observa la composición típica del pool de gasolina para el año 2016, donde se aprecia que la gasolina del FCC contribuye entre un 28 y 40 % al total de la mezcla de gasolina <sup>[3, 4]</sup>, aportando así la mayor cantidad de azufre <sup>[5]</sup>.

“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

**Tabla 1.** Propiedades generales de los componentes de mezcla de gasolina según el proceso de refinería del cual es obtenido [5].

Fuente	Componente de mezcla	Valor Típico	Octano		Azufre (ppm)	Presión de Vapor (psi)	Aromáticos	Benceno	Olefinas
			RON	MON					
<b>Destilación Atmosférica</b>	Corriente de Nafta	5-10	71	70	≈120	12	-	-	-
	<b>Unidades de reformado</b>	Isomerato	0-10	82	80	1	13	-	-
<b>Unidades de Conversión</b>	Alquilato	5-10	94	92	<10	3	-	-	-
	Reformato	20-30	97	88	<4	5	60	5	-
	Nafta de FCC	30-35	92	80	500-1500	5	25	1	30
	Nafta de Coque	05	88	80	≈500	19	0,5	0,5	50
<b>Aditivos</b>	Nafta de Hidrocraqueo	5-15	78	76	<4	11	2	2	-
	Líquido de Gas Natural	0-5	73	71	≈150	13	3	1	1
	MTEB	0-15	118	102	<5	8	-	-	-
	Etanol	0-10	123	103	<5	18	-	-	-



**Figura 4.** Composición típica del pool de gasolina.



“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

2.1.3. Especificaciones de calidad para gasolina producida en Venezuela, EEUU y Europa

La norma ASTM-D4814 *Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel*, establece ciertos parámetros y/o propiedades las cuales debe cumplir la gasolina para ser un combustible de venta comercial. Basándose en esta norma, los países y regiones asignan las especificaciones del destilado de gasolina de acuerdo a sus necesidades y restricciones. En Venezuela las especificaciones se rigen bajo la norma COVENIN 3457-99, en Estados Unidos por la Tier 3 y en Europa por la EURO 5. La tabla 2 muestra las especificaciones de la gasolina de acuerdo a la norma establecida por cada región.

**Tabla 2.** Especificaciones de gasolina en Venezuela, Estados Unidos y Europa.

Propiedad y/o parámetro	Unidad	Venezuela <sup>[16]</sup>		Estados Unidos <sup>[17]</sup>		Europa <sup>[18]</sup>	
		Límite		Límite		Límite	
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
<b>RON</b>		91/95	---	95	—	95	—
<b>MON</b>		87	—	82	—	85	—
<b>Presión de vapor</b>	kPa	—	65,5	54	103	—	60,0
<b>Destilación</b>							
Temperatura de destilación inicial	°C	30	—	30	—	30	—
Temperatura de destilación final	°C	---	225	—	225	—	225
Residuos de destilación	% v/v	---	2	---	2	---	2
<b>Hidrocarburos</b>							
Olefinas	% v/v	—	10,0	—	25,0	—	18,0
Aromaticos	% v/v	—	35,0	—	25,0	—	35,0
Benzeno	% v/v	—	1,2	—	1,3	—	1,0
<b>Contenido de O</b>	% m/m	—	3,7	—	3,7	—	3,7
<b>Contenido de S</b>	% p	0,06	0,15	—	0,05	—	0,05
	ppm	12,0	30,0	—	10,0	—	10,0



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

Cabe mencionar que existen otros componentes tales como especies oxigenadas, entre ellas alcoholes, que no se indican en la tabla puesto que no son el estudio de interés.

De los componentes a destacar se encuentran los hidrocarburos como aditivos, entre ellos el número de olefinas, en las cuales varía de 0,2 a 25,0% v/v según la ASTM-D4814, en Venezuela el máximo es de 10% v/v, mientras que en los Estados Unidos es de 25% v/v. Considerando que las condiciones ambientales son diferentes en cada uno de los países mencionados, hace que el porcentaje de los hidrocarburos agregados varíe con el fin de evitar alteraciones o reacciones no deseadas en el combustible, por ende, la adición de tales componentes se hace con el fin de obtener propiedades adecuadas (ejemplo el octanaje), pues de no ser así, la combustión puede producirse de manera violenta causando una explosión que de acuerdo a su intensidad puede generar daños al motor vehicular.

Otro parámetro de importancia es el contenido de azufre, teniendo que de acuerdo a las restricciones legales y ambientales establecidas por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos y la Unión Europea (EU), la tendencia mundial es reducir el porcentaje de azufre en los destilados de gasolina, donde el límite aceptable es de unos 10 ppm, sin embargo, las restricciones están sujetas a legislaciones de cada región (ver tabla 3).

**Tabla 3.** Contenido de azufre (ppm) en gasolina esperado por región <sup>[1]</sup>.

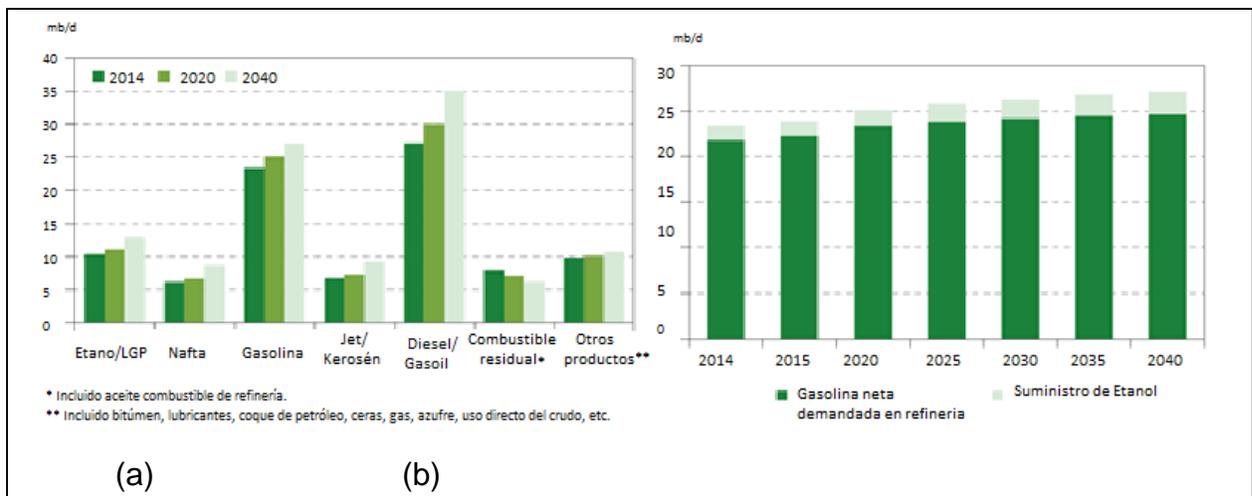
<b>Región</b>	<b>2013</b>	<b>2015</b>	<b>2020</b>	<b>2025</b>	<b>2030</b>	<b>2035</b>
<i>EE.UU. y Canadá</i>	30	30	10	10	10	10
<i>Europa</i>	12	10	10	10	10	10
<i>América Latina.</i>	435	195	80	45	20	17

\* El estimado regional de contenido de azufre promedio está basado en el volumen de combustible correspondiente a las leyes de cada país, así como la calidad del mercado esperado.

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

**2.1.4. Demanda de gasolina**

Aunque se proyecta un aumento significativo en el uso de diésel como combustible para los próximos años, la gasolina seguirá siendo el producto de destilación principalmente usado por los consumidores según las proyecciones 2015 de la OPEP [19], tal demanda vendrá dada por el crecimiento de países en desarrollo. En la figura 5 se muestra los niveles de demanda mundial de los productos destilados, observando un aumento de 3,7 mb/d de gasolina entre los años 2014 y 2040, se incluye con la demanda de gasolina al etanol, ya que este es mezclado con la misma en el proceso de refinación. Se observa un leve aumento en la demanda hasta el 2030, disminuyendo su tendencia hacia el 2040.



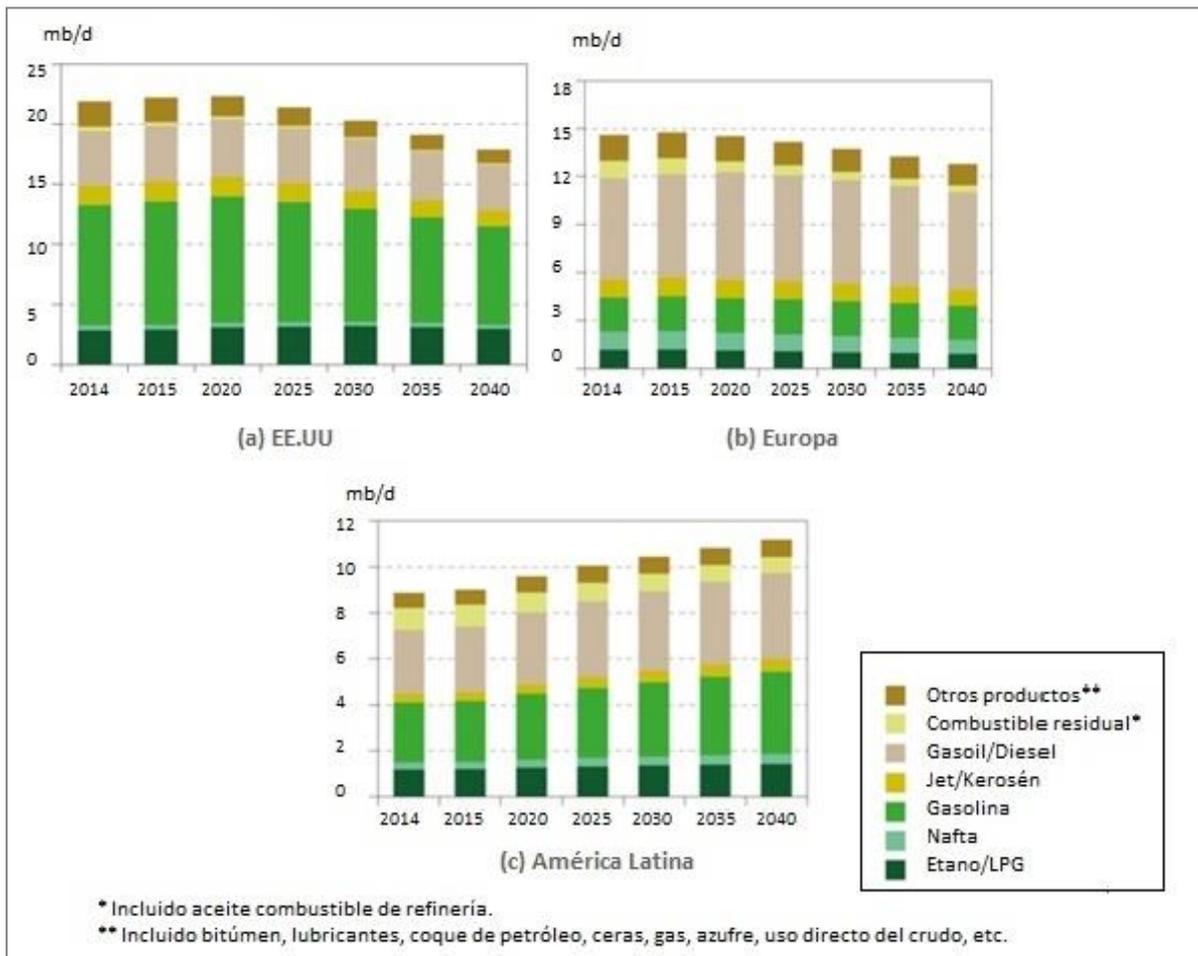
**Figura 5.** (a) Demanda Global de productos destilados, 2014, 2020 y 2040 [19].

En la figura 6 se muestra la demanda de productos destilados por regiones, observando que en EE.UU. y Europa la demanda de gasolina disminuirá, mientras que, en América Latina, se pronostica su aumento.

Las proyecciones mostradas conllevan a la necesidad de incluir unidades de proceso de desulfuración y recuperación de octano, con el fin de obtener productos más limpios, sin embargo, los procesos de hidrotreamiento convencionales no satisfacen

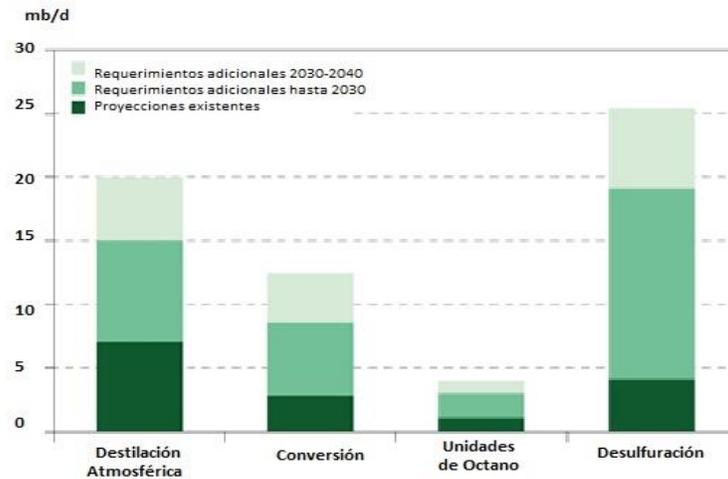
**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fósforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

niveles bajos de azufre sin afectar otros componentes y propiedades como, olefinas, aromáticos, presión de vapor, rango de ebullición, entre otros. Aun así, el proceso de desulfuración tiene vital importancia en el cumplimiento de las restricciones establecidas (ver figura 7), pues cada día se involucra el procesamiento de crudos pesados y extrapesados en refinerías.



**Figura 6.** Perspectiva de demanda de productos destilados por región, 2014-2040 <sup>[19]</sup>.

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**



**Figura 7.** Requerimiento de capacidad global por tipo de proceso, 2014 - 2040 [19].

**2.2. Hidrotratamiento (HDT)**

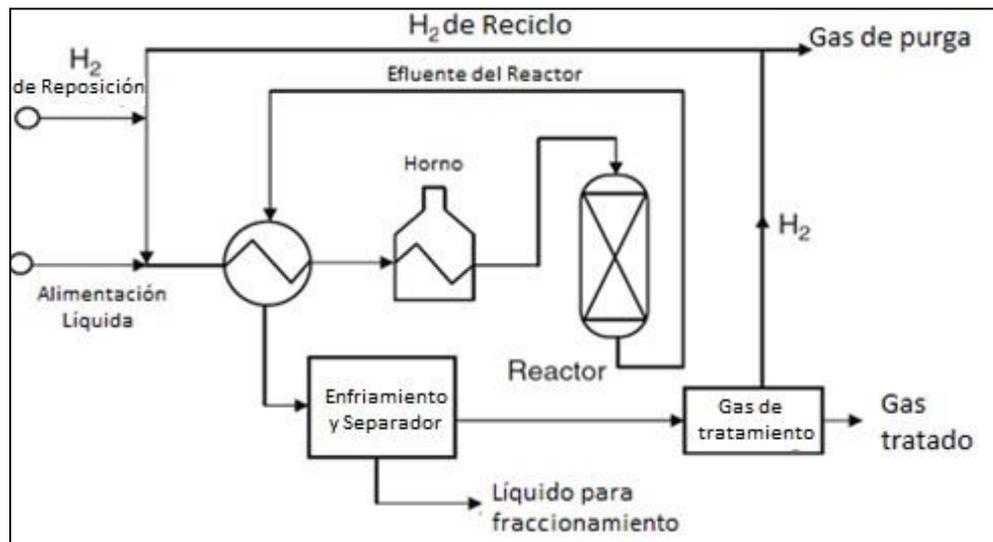
Los procesos de tratamiento involucran reacciones químicas que extraen los heteroátomos y otros compuestos contenidos en las corrientes de hidrocarburo, sin afectar el peso molecular promedio, con el fin de obtener un producto con las especificaciones requeridas.

El proceso más utilizado es la hidrogenación catalítica o hidrotratamiento, el cual consiste en pasar una corriente de hidrógeno frente al fluido refinado en presencia de un catalizador bajo condiciones de operación de alta presión (200 -1450 psi) y temperatura (300 - 700 K) [2], generando así una corriente con mejores características de uso. Debido a que existe una gran variedad de heteroátomos en los hidrocarburos, puede ocurrir más de una reacción química, por lo que, de acuerdo al tratamiento a emplear, se designan diferentes términos, por ejemplo, para la eliminación de azufre, el hidrotratamiento toma el nombre de hidrodeshulfuración, en la eliminación de nitrógeno, hidrodeshnitrogenación, en reacciones de isomerización, hidroisomerización, etc.

En la figura 8 se muestra un diagrama de flujo general indicando los principales elementos en una unidad de hidrotratamiento. La alimentación es mezclada con una

## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de $H_2S$ ”

corriente de hidrógeno de reposición y reciclo e introducida a un intercambiador de calor donde la temperatura se eleva inicialmente con efecto del efluente de reactor y luego es aumentada en un horno hasta lograr la temperatura de reacción. La alimentación pasa a ser hidroprocesada en el reactor de lecho fijo, pasando hacia el intercambiador de calor hasta llegar al separador gas - líquido. El número de reactores puede variar dependiendo de las condiciones y rendimiento esperado para la conversión final.



**Figura 8.** Diagrama en flujo para una unidad de hidrotratamiento [2].

Aunque generalmente se emplea un catalizador en un lecho fijo, se pueden empacar secuencialmente diferentes catalizadores dependiendo de sus funciones y de los requerimientos de la unidad.

### 2.2.1. Variables de Proceso de HDT

Las variables más importantes a tomar en cuenta son las relacionadas con la carga de alimentación, así como las condiciones físicas de operación y las propiedades del catalizador.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 2.2.1.1. Propiedades de la alimentación

De acuerdo a las características de la alimentación se establecen las condiciones de operación y se selecciona el catalizador adecuado al proceso de hidrotratamiento. Las propiedades de mayor importancia son el punto de ebullición, composición y el origen y composición de la carga.

### 2.2.1.2. Condiciones de operación

Según las propiedades de la carga y el objetivo del proceso se establecen las condiciones de operación, entre las cuales normalmente se fijan las siguientes:

a.- Temperatura: se considera la variable más importante para controlar el nivel de progreso de las reacciones, pues en HDT la mayoría de estas son exotérmicas observándose un inevitable incremento en la temperatura del reactor.

Por lo general, un aumento de temperatura favorece la hidrosulfuración, sin embargo, hay que tomar en cuenta el origen de la alimentación, pues dependiendo de las características de esta, pueden ocurrir las reacciones de recombinación entre las olefinas y el H<sub>2</sub>S generando especies mercaptánicas que incrementan el contenido de azufre en el producto.

b.- Relación H<sub>2</sub>/carga: hace referencia al flujo volumétrico de hidrógeno dividido entre el flujo volumétrico de hidrocarburo que se alimenta a la unidad de hidrotratamiento. Es necesario proporcionar suficiente hidrógeno para cumplir con la cantidad requerida para la reacción y a su vez esté presente el exceso necesario para cumplir con la mínima presión parcial necesaria a la salida del reactor.

c.- Velocidad espacial: la velocidad espacial (LSHV) se define como la cantidad de hidrocarburo alimentado que entra en contacto con el catalizador en un período de tiempo determinado. Teniendo que el recíproco de ésta es proporcional al tiempo de residencia de carga en el reactor. Este parámetro se determina con la ecuación (1).



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

$$LSHV = \frac{\text{Volumen de hidrocarburo alimentado por hora } \left(\frac{v}{h}\right)}{\text{volumen del catalizador } (v)} \quad (1)$$

Incluso puede definirse como el flujo másico de carga procesada por volumen de catalizador (WSHV).

d.- Presión parcial de hidrógeno: es definida como la presión total aportada por el hidrógeno presente en el sistema, siendo función de la presión total del reactor y de la concentración de hidrógeno dentro del mismo.

La presión parcial de hidrógeno debe ser mayor a la de hidrocarburo alimentado, esto con el fin de poder obtener concentraciones equivalentes de los mismos sobre la superficie del catalizador ocurriendo así la reacción catalítica.

En la tabla 4 se muestran los valores típicos para cada una de estas variables.

**Tabla 4.** Condiciones de operación para procesos de Hidrotratamiento (HDT)

<b>Condiciones de Operación</b>	<b>Hidrotratamiento<sup>[2]</sup></b>
Presión de H <sub>2</sub> (MPa)	25-50
Relación H <sub>2</sub> /HC (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	36 - 48
Temperatura (°C)	360-400
LHSV (h <sup>-1</sup> )	0,5 - 2,25

### 2.2.1.3. Propiedades del catalizador

Entre las características del catalizador se destacan su composición, tamaño y forma de poro, así como de partícula y superficie.

### 2.2.2. Catalizadores para reacciones de HDT

Los catalizadores para hidrotratamiento constan de un componente activo y un promotor distribuidos uniformemente sobre un soporte. El componente activo por lo



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

general es sulfuro de molibdeno (Mo) o tungsteno (W), y el precursor, níquel (Ni) o cobalto (Co) aunque también pueden emplearse otros metales correspondientes al mismo grupo en la tabla periódica. La activación del catalizador se realiza mediante sulfuración del mismo antes de la reacción o *in-situ*. Aunque el soporte mayormente utilizado es alúmina se ha encontrado que soportes de zeolitas son más tolerantes al azufre que otros [13]. Sin embargo, las propiedades y tipo de catalizador dependen de los objetivos del proceso, en la tabla 5 se mencionan algunas de las propiedades.

**Tabla 5.** Propiedades físicas de catalizadores para reacciones de hidrotratamiento.

<b>PROPIEDAD</b>	<b>LÍMITES TÍPICOS</b>	
	<b>Menor</b>	<b>MAYOR</b>
<b>ÁREA SUPERFICIAL (M<sup>2</sup>/G)</b>	150	<b>250</b>
<b>VOLUMEN DE PORO (ML/G)</b>	0,5	<b>1,0</b>
<b>DIÁMETRO DE PORO (Å)</b>	75	<b>250</b>
<b>DENSIDAD APARENTE (KG/M<sup>3</sup>)</b>	490	<b>980</b>
<b>CO O NI (COMO ÓXIDOS) %P/P</b>	3	<b>8</b>
<b>MO O W (COMO ÓXIDOS) %P/P</b>	10	<b>30</b>
<b>LONGITUD PROMEDIO (M)</b>	4,92	<b>14,76</b>
<b>RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (PSI)</b>	4	<b>20</b>

### 2.2.2.1 Naturaleza de los sitios activos en catalizadores de HDT

Para poder entenderlas propiedades del catalizador bajo reacciones de HDT, es necesario conocer la estructura y química de los llamados “sitios activos”, ya que es en estos donde la catálisis tiene lugar, bajo condiciones reales de reacción, la naturaleza de las especies activas del catalizador tiende a ser dispersa y amorfa, involucrando incluso diferentes tipos de fases, lo cual dificulta observar la estructura de los sitios mediante el uso de las técnicas de caracterización empleadas actualmente, por lo cual se han propuesto diferentes modelos con el fin de describir el estado activo del catalizador de HDT.

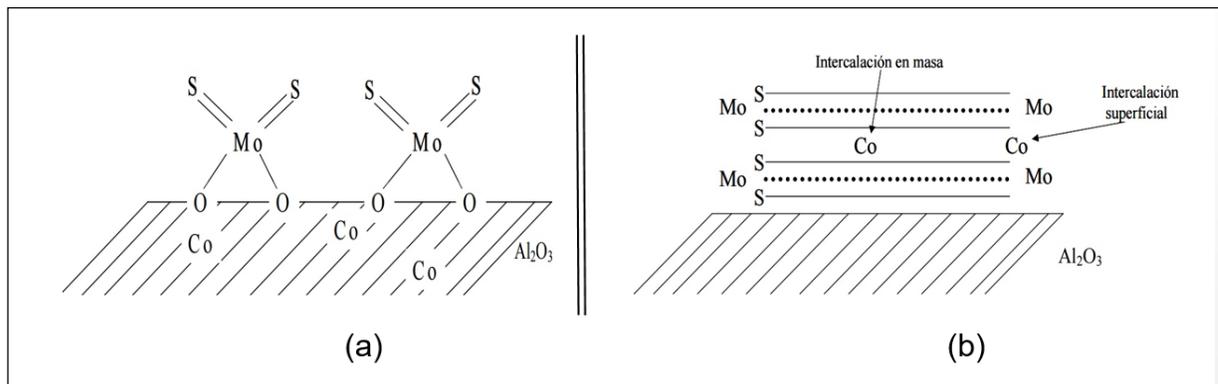


## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

El primer modelo fue el de la *Monocapa*, desarrollado por Schuit y col. [20, 21] el cual propuso que las especies de molibdeno se enlazan a la superficie de alúmina formando una monocapa luego de ser calcinado, estableciendo que la interacción molibdeno-alúmina ocurre vía enlaces de oxígeno como resultado de la reacción con los  $\text{OH}^-$  superficiales. Además, asumía que el cobalto se encontraba en las posiciones tetraédricas de la superficie de la alúmina, sustituyendo a los iones  $\text{Al}^{3+}$ , lo cual proporcionaba el efecto promotor al cobalto al aumentar la estabilidad de la capa de molibdeno. Según este modelo, los iones sulfuro reemplazan a los iones durante la reacción de sulfuración (ver figura 9).

Un segundo modelo llamado de *Intercalación*. En su propuesta inicial Voorhoeve y Stuiver [22, 23], indicaron que el catalizador contenía  $\text{MoS}_2$  depositado directamente sobre la superficie de la alúmina. Teniendo una estructura laminar del  $\text{MoS}_2$ , en la que cada lamina comprende un plano de átomos de Mo entre dos hexágonos empacando iones sulfuro, y adicionalmente los iones cobalto ocupan posiciones de intercalación octaédrica entre las láminas unidas por fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, este modelo fue modificado asumiendo que la intercalación está restringida a los ángulos de la superficie de la red de  $\text{MoS}_2$ , se modificó el modelo a de *pseudo-intercalación*, ya que la intercalación del Co o Ni en cristales ideales de  $\text{MoS}_2$  no era energéticamente favorable. Con esta segunda propuesta, puede explicarse porque son necesarias altas relaciones Co/Mo para lograr el máximo de actividad catalítica considerando tamaño de  $\text{MoS}_2$  muy pequeños, ya que la presencia de átomos promotores como Co, aumenta la concentración de  $\text{Mo}^{3+}$  en la superficie (ver figura 9).

“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de  $H_2S$ ”



**Figura 9.** Representación para los modelos: a) Monocapa y b) Intercalación y pseudo-intercalación.

Los modelos con mayor aceptación en la actualidad son el *Modelo de Sinergia de Contacto* y el de *Co-Mo-S*.

El Modelo de Sinergia de Contacto propuesto por Delmon [24 - 26], supone que el efecto promotor del Co en fase de sulfuro ( $Co_9S_8$ ) es necesario para la producción de hidrógeno que migra hacia la fase  $MoS_2$  por medio de *spillover*, donde se puede crear nuevos centros catalíticos, mejorando así la actividad intrínseca del  $MoS_2$  (ver figura 10).

El modelo de *Co-Mo-S*, desarrollado por Topsøe [27 - 29], demostró que la actividad catalítica en HDS está dada por la presencia de estructuras  $CoMoS$ , dadas porque los átomos de cobalto pueden localizarse en los bordes de las nanoestructuras de  $MoS_2$ . Luego de ocurrir la reacción con hidrógeno, esta estructura origina vacancias aniónicas o sitios no coordinados, los cuales son responsables de la actividad catalítica. Aunque estos sitios no coordinados están presentes tanto en  $Mo/Al_2O_3$  como en  $CoMo/Al_2O_3$ , su concentración y fuerza es mayor para este último, lo que genera una fuerte adsorción y retención de moléculas básicas, (ver figura 10). Sin embargo, la estructura  $CoMoS$  no es estequiométrica respecto a la relación  $Co/Mo$ , y no puede ser definida una celda unidad desde el punto de vista cristalográfico.

“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

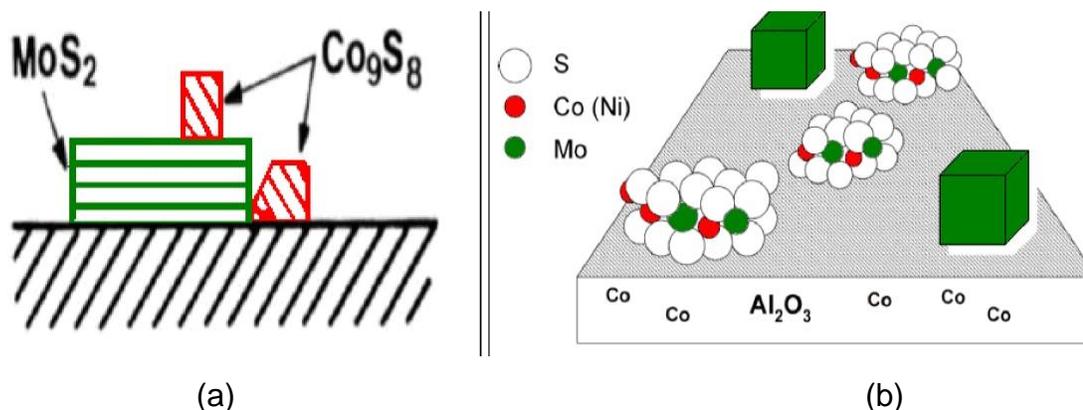


Figura 10. Representación para los Modelos: a) Sinergia de Contacto y b) Co-Mo-S.

### 2.3. Hidrodesulfuración (HDS)

Como se ha mencionado, el azufre es uno de los principales contaminantes presente en el crudo, pues además de causar daños físicos al motor vehicular y producir SO<sub>x</sub> como gas de combustión, representa un veneno para convertidores catalíticos causando contaminación indirecta al generar compuestos orgánicos volátiles no quemados (COV), CO y material particulado, he aquí la importancia de reducir su contenido en el producto destilado. Las reacciones de hidrodesulfuración en el rango de destilación correspondiente a la nafta se pueden clasificar de la siguiente manera <sup>[30]</sup>:

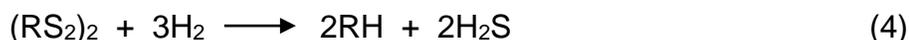
a. Mercaptanos:



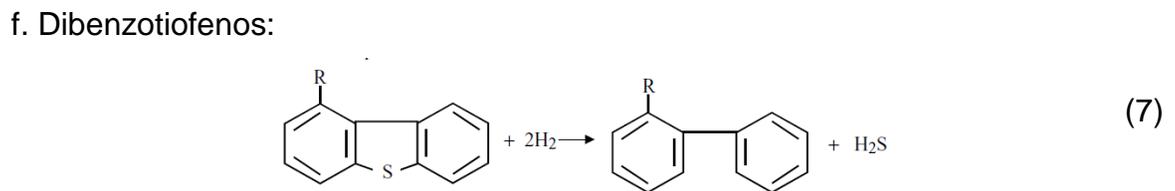
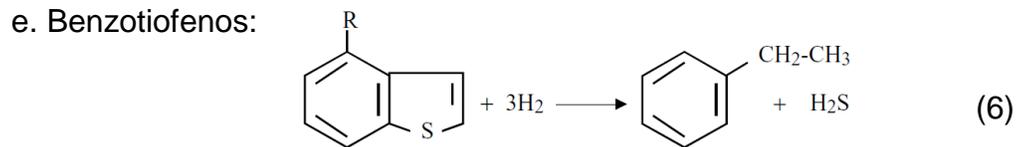
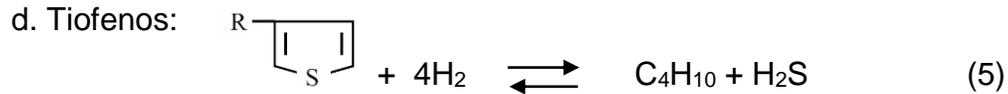
b. Sulfuros:



c. Disulfuros:



“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fósforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”



De acuerdo al tipo de molécula reaccionante, el orden de reactividad se muestra en la figura 11, en la cual se puede ver que los mercaptanos son más reactivos logrando mayor facilidad de hidrodesulfuración respecto a los dibenzotiofenos, en los cuales al estar polisustituidos por otros grupos funcionales se hace más difícil su eliminación.

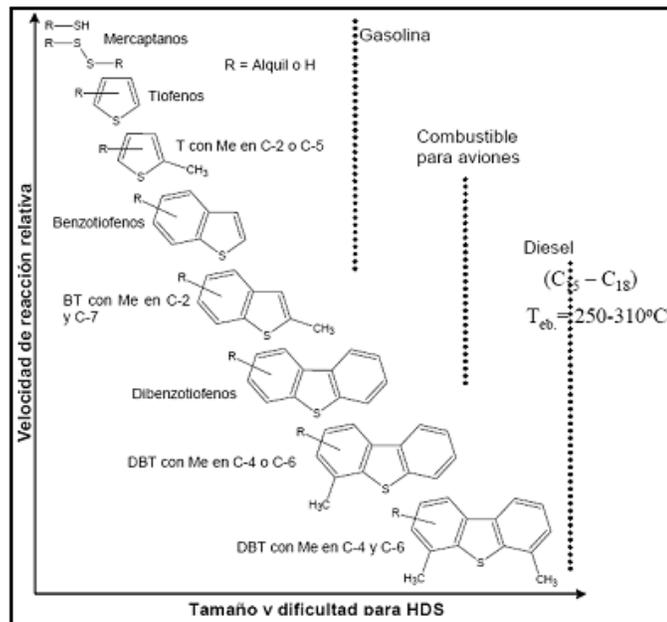


Figura 11. Reactividad de compuestos azufrados ante reacciones de HDT [31].



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 2.3.1. Hidrodesulfuración Selectiva de la nafta de FCC (SHDS)

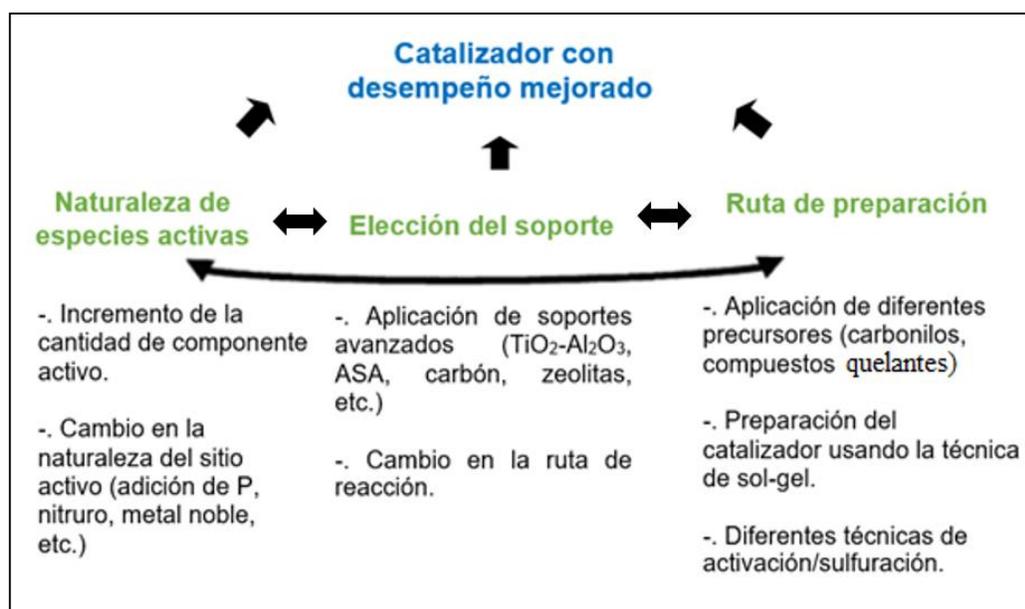
Siendo la nafta proveniente del proceso de FCC la de mayor contribución de azufre al pool de gasolina, debido a que la corriente procesada es obtenida del destilado de vacío proveniente de la fracción más pesada del petróleo, la hidrodesulfuración de la misma es de vital importancia, de igual modo, esta corriente posee un alto contenido de olefinas que contribuyen al octanaje del producto final. Los procesos de HDS involucran reacciones paralelas de hidrogenación que disminuye el número de olefinas presentes, así como la calidad de la detonación del producto destilado. El proceso de hidrodesulfuración selectiva (SHDS) tiene como objetivo generar un destilado con un contenido de azufre ultra-bajo mientras mantiene un porcentaje alto de olefinas presentes, por lo cual es necesario aumentar la selectividad ante la hidrodesulfuración. Los factores que intervienen en la selectividad son: las propiedades específicas del catalizador (especies activas, soporte); condiciones de reacción (temperatura, presión parcial de H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S), naturaleza y composición de las especies azufradas y de las olefinas contenidas en la corriente de alimentación.

Aunque es posible lograr hidrodesulfuración profunda incrementando severamente las condiciones de proceso, esto trae como consecuencia reacciones colaterales no deseadas, como por ejemplo saturación de olefinas, incremento en la formación de coque, así como sintetización de la fase activa del catalizador, además tales condiciones están delimitadas por el diseño de las unidades de proceso. Por lo que es necesario mejorar la selectividad del catalizador como vía de optimización del proceso, la figura 12 muestra diferentes enfoques de cómo pueden relacionarse los pasos de síntesis para mejorar el desempeño del catalizador.

Siendo los catalizadores de CoMo, NiMo o NiCoMo soportado sobre alúmina modificados o no, los de mayor uso para HDT, cabe destacar que las condiciones de operación influyen sobre la elección entre ellos, por ejemplo, los catalizadores NiMo a altas presiones y bajas temperaturas tienen mayor desempeño en reacciones de

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

hidrodesulfuración respecto a los de CoMo, sin embargo bajo tales condiciones posee mayor capacidad hidrogenante favoreciendo las reacciones de hidrogenación respecto a las de desulfuración. Los catalizadores en base a NiMo son adecuados para corrientes con bajos niveles de azufre (<100 ppm) en condiciones de alta presión y baja temperatura, mientras que los de CoMo son preferibles para flujos con niveles de azufre entre 100 - 500 ppm a bajas presiones y altas temperaturas. Además, hay que tomar en cuenta otras reacciones que causan inconvenientes en el proceso SHDS, estas son las de recombinación de H<sub>2</sub>S y olefinas que generan especies mercaptano (reacción 8), en el último paso del proceso, pues estas incrementan la concentración de azufre en el producto final <sup>[30]</sup>.



**Figura 12.**Enfoques para la mejora del desempeño del catalizador de HDT <sup>[30]</sup>.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 2.3.2. Tecnologías para la hidrodesulfuración selectiva de nafta de FCC

Se han desarrollado procesos tecnológicos de SHDS que combinan la posibilidad de obtener gasolina con bajo contenido de azufre a la vez que se mantiene el número de octano.

Las tecnologías se clasifican de acuerdo a su forma de operación de la siguiente manera:

- a.- Destilación catalítica: CDHydro y CDHDS. CDTech.
- b.- HDS selectivo: SCANfining, Prime G<sup>+</sup>, Selectfining<sup>TM</sup>
- c.- HDS con Recuperación de octanaje: OCTGain<sup>®</sup>, ISAL<sup>®</sup>

Aunque tales procesos son post-tratamiento de la corriente de FCC, por lo general se incluye una unidad de hidrogenación selectiva previa a la unidad de HDS con el propósito de hidrogenar las diolefinas presentes en esta corriente ya que estas son inestables y fácilmente polimerizables a gomas, lo cual provoca pérdida de carga en el lecho del reactor de HDS y caídas de presión prematuras. Igualmente se desea asegurar la vida útil del catalizador previniendo su desactivación.

#### 2.3.2.1. Destilación catalítica (CDTech). Proceso CDTH

Tecnología propuesta por *CDTech company*, el proceso de destilación catalítica consta de dos etapas: CDHydro y CDHDS en las cuales ocurre la hidrogenación e hidrodesulfuración respectivamente, basándose en el principio de separación de fracciones según los diferentes puntos de ebullición. Las naftas livianas, medianas y pesadas son desulfuradas bajo condiciones óptimas, logrando la mínima saturación de olefinas, manteniendo así el octanaje.

Durante el proceso, la corriente proveniente del FCC alimenta la columna de CDHydro donde los mercaptanos reaccionan con el exceso de diolefinas generando compuestos azufrados de mayor peso molecular, los cuales poseen mayor punto de



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

ebullición, y el remanente de diolefinas es hidrogenado para obtener olefinas. Posteriormente la corriente de fondo de la columna es introducida a CDHDS donde la nafta es desulfurizada usando un catalizador en dos lechos, de forma tal que las fracciones ligeras que contienen las olefinas y azufrados más reactivos son desulfuradas a temperaturas relativamente bajas en el tope de la columna, mientras que fracciones más pesadas con el contenido de especies azufradas de mayor punto de ebullición son desulfuradas a altas temperaturas en el fondo de la columna <sup>[7]</sup> (ver figura 13).

El catalizador empleado para el proceso *CDTech* es el mismo que para HDT, sin embargo, las temperaturas y presiones usadas son menores, lo cual minimiza la pérdida de rendimiento y octanos en el destilado. Además, la destilación catalítica garantiza la vida útil del catalizador pues el fraccionamiento previo elimina los precursores de coque en la zona del catalizador y evita el contacto con el lecho catalítico <sup>[6]</sup>. Por otra parte, dependiendo de las propiedades de la nafta de FCC y de las especificaciones del destilado, pueden emplearse catalizadores de hidrotratamiento con diferentes funciones.

Algunas de las razones comerciales por las cuales el proceso ha sido puesto en práctica son: bajo costo de capital, mayor conversión y mayor tiempo de vida del catalizador.

“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

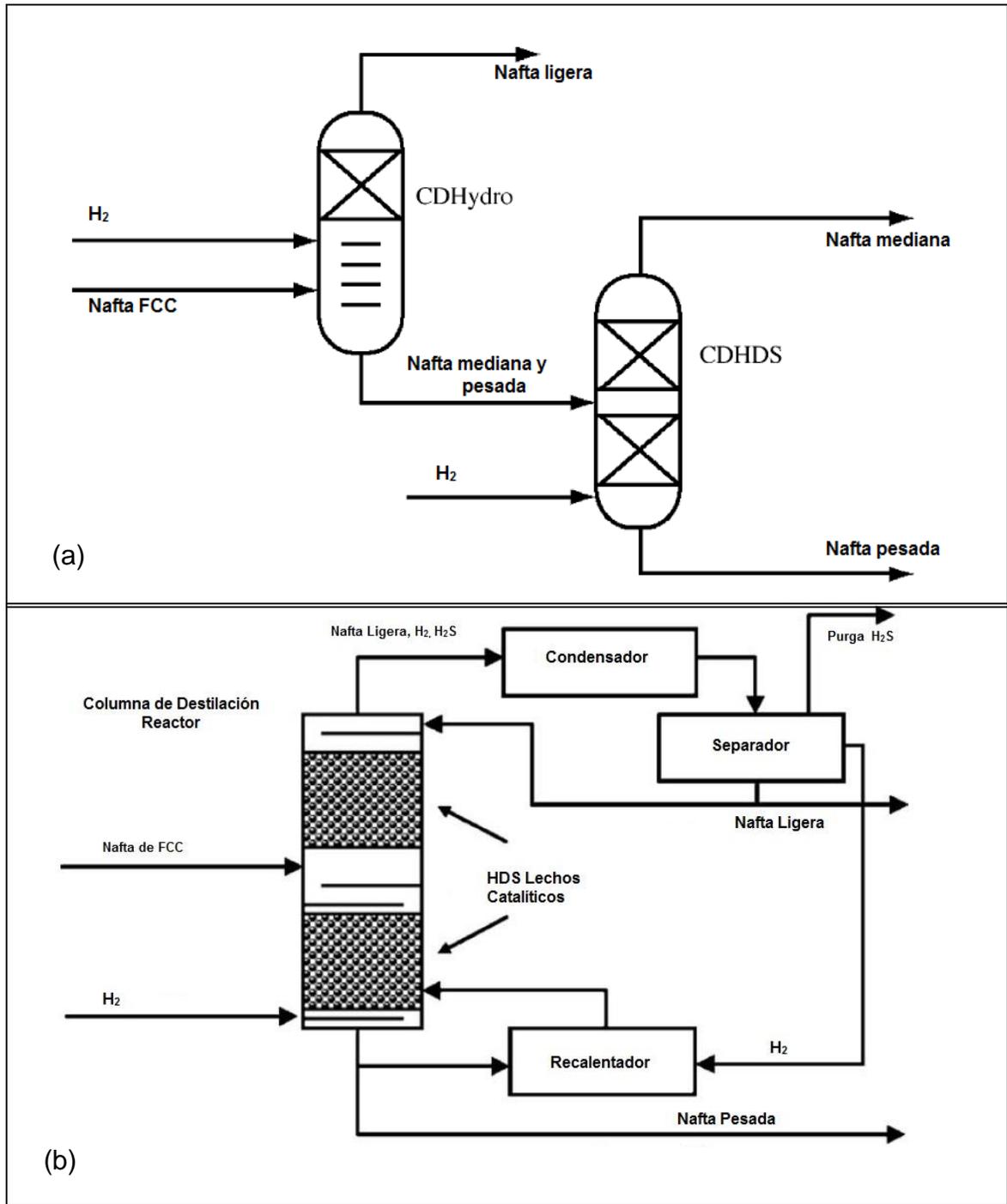


Figura 13.(a) Esquema de proceso CDTech . (b) Esquema de proceso CDHDS.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 2.3.2.2. Proceso SCANfining®

Desarrollado por Exxon y Akzo, el proceso está basado en el desarrollo de un catalizador de hidrodesulfuración selectivo, así como en la optimización de las condiciones de operación. Teniendo como ventaja una disminución en la saturación del número de olefinas por lo cual la pérdida de octanaje se minimiza, además puede ser usado para amplios cortes de nafta teniendo altos rendimientos en el producto, incluso se puede disminuir el consumo de hidrógeno al permitir eliminar la torre de destilación de la corriente de FCC, lo cual se traduce en bajos costos de inversión y operación.

El proceso consiste en hacer pasar la nafta proveniente del FCC mezclada con el gas de reciclo y calentada, hacia el reactor de pretratamiento con el fin de lograr la saturación de diolefinas, pasando luego hacia el reactor de HDS en presencia del catalizador selectivo en el que el azufre es convertido a H<sub>2</sub>S bajo condiciones de hidrodesulfuración mientras se reduce la saturación de olefinas. Finalmente, la nafta desulfurada es enfriada y fraccionada (ver figura 14) [6].

El catalizador empleado en el proceso es de tipo CoMo con bajo contenido metálico y alta dispersión, por lo cual posee alta selectividad para reacciones de hidrodesulfuración sobre las de hidrogenación (HDS/HyDO). Incluso tal selectividad puede aumentarse al envenenar selectivamente los sitios activos para hidrogenación.

Actualmente se han desarrollado configuraciones del proceso que permiten a las refinerías obtener la tecnología de acuerdo a sus necesidades y costos, tales configuraciones se muestran en la figura 15 [8].

“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

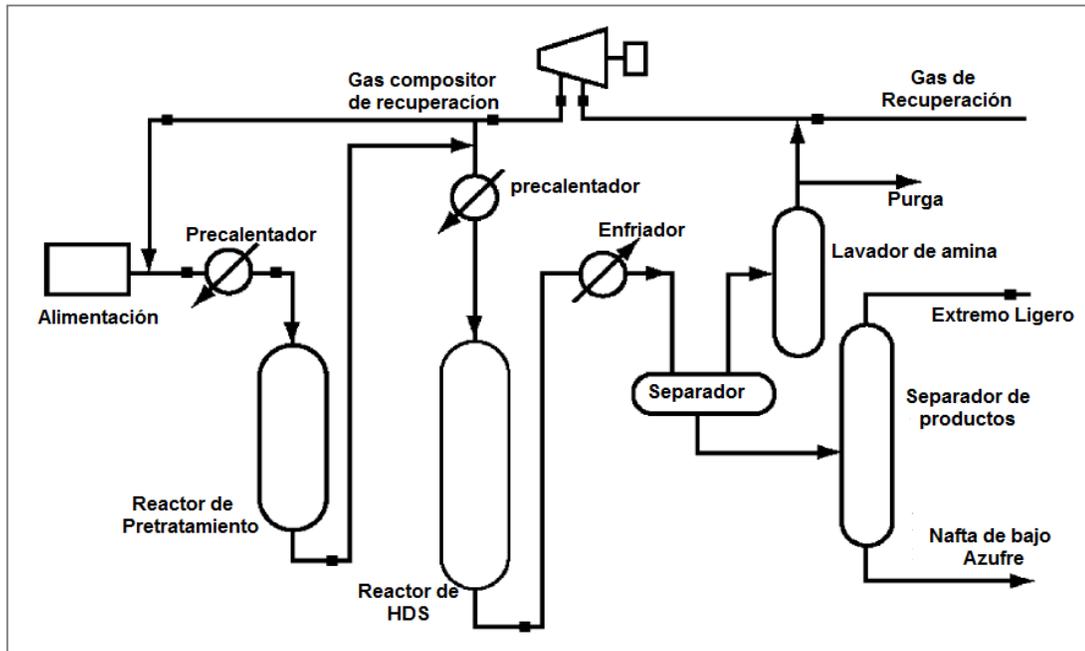


Figura 14. Diagrama de proceso SCANfining ®.

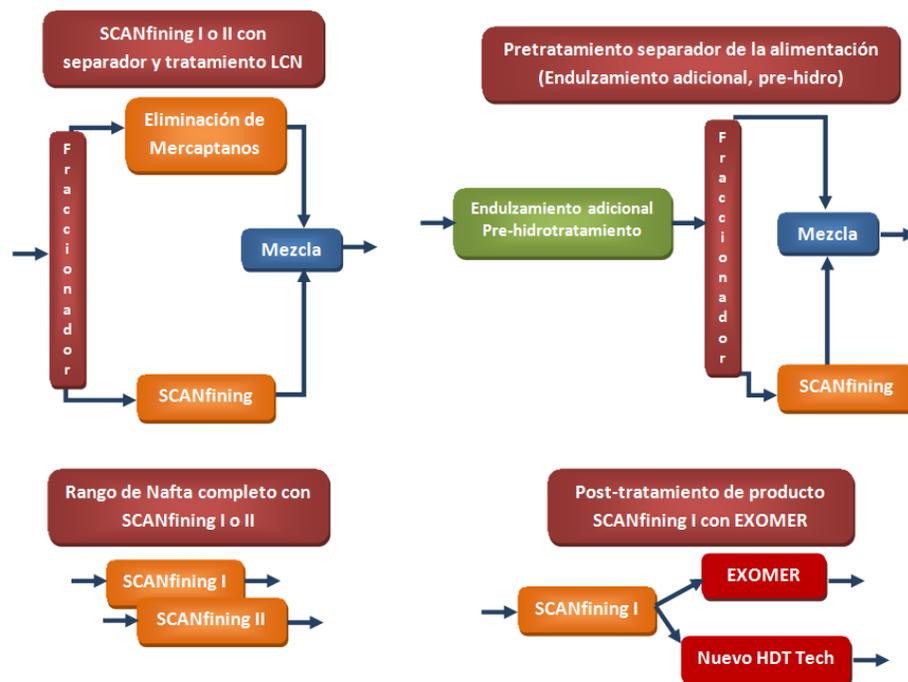


Figura 15. Posibles configuraciones para el proceso de SCANfining ®.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

Se puede involucrar una unidad de pre-tratamiento Sweeten *Plus* (endulzamiento) en la cual los mercaptanos son oxidados a difulfuros con mayor punto de ebullición usando tratamiento cáustico convencional *sweetener*. Otra opción, es una unidad de post-tratamiento usando el proceso EXOMER™ desarrollado por ExxonMobil y Merichem, el mismo consiste en extraer los mercaptanos en todo el rango de la corriente, ya que los productos de recombinación con alto peso molecular provenientes del proceso SCANfining, no pueden ser removidos con extracción cáustica convencional.

Se han desarrollado dos versiones del proceso SCANfining. La primera, SCANfining I, opera en un rango de ~1500 ppm S en la alimentación para reducir a 30 ppm de S en el producto, para lograr obtener 10 ppm S en el producto es necesario introducir la alimentación con un menor contenido de azufre o bien agregar una unidad de tratamiento adicional como la EXOMER. La segunda, SCANfining II se basa en SHDS empleando una versión mejorada del catalizador selectivo para SCANfining convencional, el cual presenta mayor actividad y selectividad.

### 2.3.2.3. Proceso Prime G+

Desarrollado por el Instituto Francés de Petróleo (IFP), basado en mantener el número de olefinas como estrategia para la recuperación de octanos. Consiste en emplear un sistema catalítico dual que permite la desulfuración, evitando reacciones de polimerización bajo condiciones medias de operación y velocidades espaciales relativamente altas <sup>[6]</sup>.

El esquema del proceso consta de una unidad de hidrogenación selectiva (SHU) donde se eliminan las olefinas y mercaptanos livianos, un fraccionador que separa las naftas ligera, mediana y pesada (LCN, MCN y HCN), y una unidad de SHDS para el tratamiento de MCN y HCN mediante un sistema catalítico con dos reactores (ver figura 16). La primera unidad del proceso (SHU) desea eliminar todas las diolefinas, ya que generan caída de presión por la formación de gomas reduciendo la velocidad de



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

circulación del catalizador en la unidad de HDS, a su vez, el catalizador empleado debería mantener el número de octanos y disminuir el consumo de hidrógeno. En esta unidad del proceso, se llevan a cabo las siguientes reacciones:

a.- Hydrogenación selectiva de diolefinas. Reacción que asegura la protección del catalizador usado en la unidad de HDS. Al ajustar el catalizador y elegir las condiciones adecuadas, ocurre la hidrogenación selectiva de diolefinas con una limitada saturación total. Por lo general, el contenido de diolefinas en la nafta de FCC está entre 0,5 y 2% en peso.

b.- Isomerización del doble enlace de olefinas. Reacción que transforma las olefinas de la nafta de FCC en su equilibrio termodinámico de acuerdo a la temperatura del reactor SHU. Generando olefinas ramificadas de mayor octanaje, y limitando la saturación de las mismas en la unidad de HDS.

c.- Conversión de mercaptanos y sulfuros livianos en compuestos órgano-azufrados de mayor peso: mediante reacción de azufre con compuestos olefínicos, el objetivo es formar compuestos tiofénicos y pasarlos a la fracción media-pesada para posterior hidrotatamiento en la unidad HDS.

La corriente de fondo (HCN) de la primera unidad, pasa a la sección principal del Prime G<sup>+</sup>, en la cual se aplica HDS profundo empleando un sistema dual de catalizadores bajo condiciones óptimas, teniendo saturación de olefinas limitada, sin pérdida de aromáticos, produciendo gasolina con un contenido de azufre ultra-bajo y máxima retención de octanos.

El sistema catalítico permite obtener una nafta dulce, ya que minimiza las reacciones de recombinación que generan mercaptanos, previniendo las reacciones de craqueo, se logra obtener cerca del 100 % de producto líquido.

## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

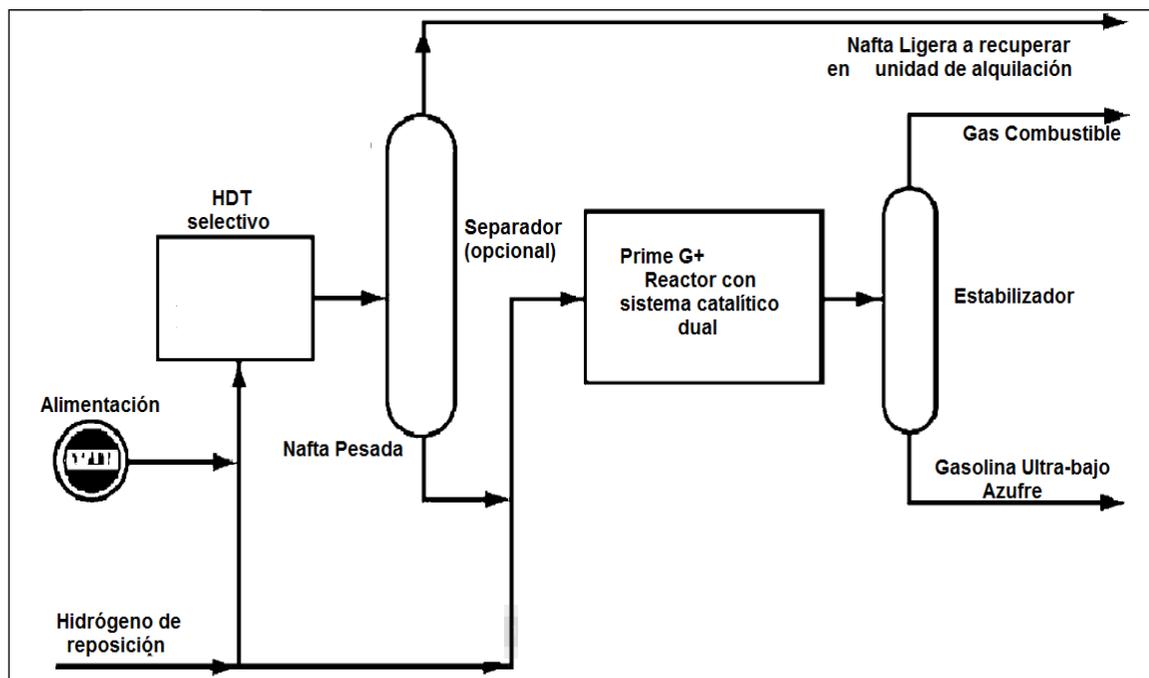


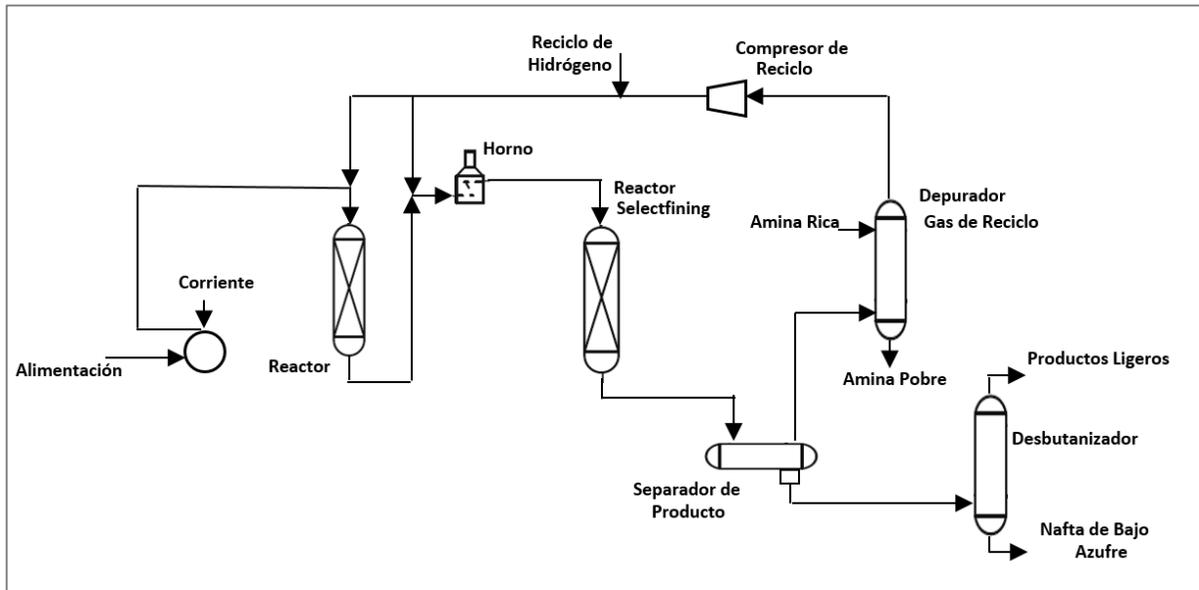
Figura 16. Diagrama de proceso Prime G<sup>+</sup>.

### 2.3.2.4. Proceso Selectfining™

Desarrollado por UOP-Intevap, se fundamenta en controlar las propiedades del catalizador así como las condiciones de operación para promover la selectividad del mismo, manteniendo el esquema típico de una unidad de HDT. Involucra además el buen entendimiento de la cinética de las reacciones de hidrogenación y desulfuración bajo determinadas condiciones de proceso.

El proceso consiste en hacer pasar la alimentación por un reactor de guarda en el cual son hidrogenadas selectivamente las diolefinas con el fin de evitar la formación de gomas, tal reactor opera a baja temperatura y presión con altos flujos de alimentación. Posteriormente la corriente es calentada e introducida al reactor de HDT en el cual la pérdida de octanaje es mínima. El producto es separado y fraccionado obteniendo destilados de nafta ligera (ver figura 17) [9].

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**



**Figura 17.** Diagrama de proceso Selectfining™.

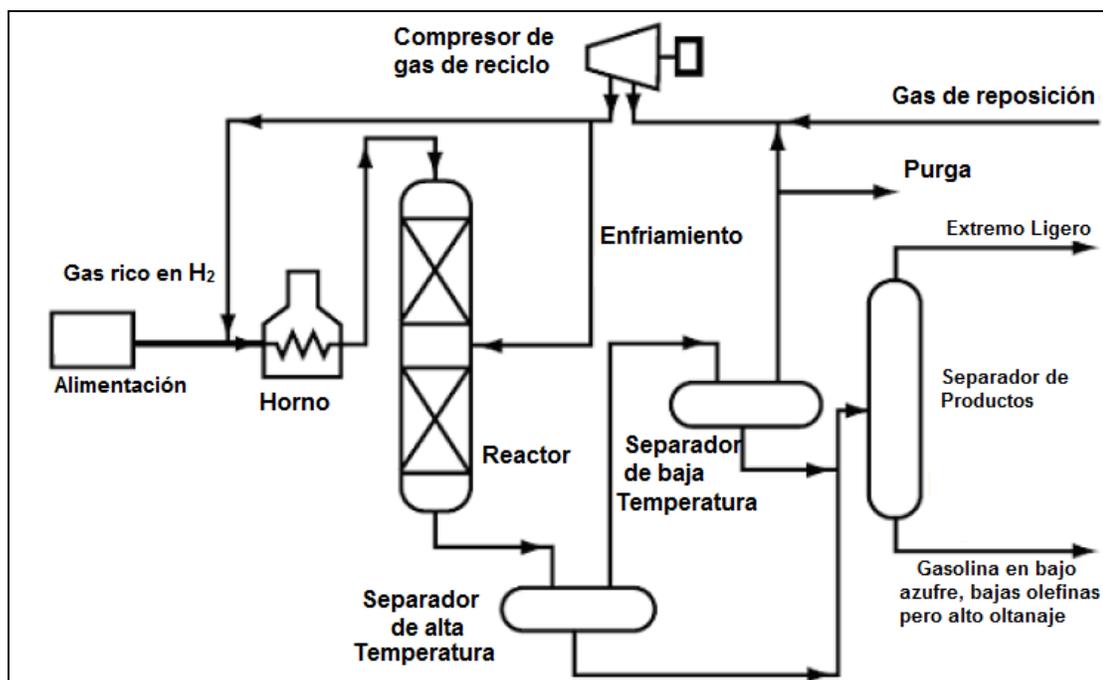
El catalizador es diseñado tomando en cuenta el acoplamiento de la porosidad del soporte y las propiedades superficiales óptimas con la función metálica apropiada. De igual manera se toma en cuenta la difusividad relativa de ciertos componentes de la alimentación y su afinidad para los sitios catalíticamente activos.

### 2.3.2.5. Proceso OCTGain®

Proceso desarrollado en 1991 por Mobil, actualmente Exxon Mobil, consiste en la eliminación de azufre y saturación de olefinas para luego recuperar el octanaje mediante isomerización. Teniendo un esquema de proceso similar al de HDT, el flujo de alimentación y el reciclo de hidrógeno son mezclados y precalentados antes de entrar al reactor (ver figura 18). La diferencia se basa en que el reactor es un lecho fijo multiempacado con sistema de enfriamiento y opera a presión relativa, de modo tal que en el primer lecho ocurre la remoción del azufre por la formación de H<sub>2</sub>S, así como la saturación de olefinas, y en el segundo lecho las reacciones de isomerización y alquilación de parafinas, paso en el que se compensa la saturación de olefinas. Luego el

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

efluente del reactor es enfriado y separado. El gas se combina con las corrientes de reciclo y reposición, y el líquido es enviado a la recuperación de productos livianos y nafta desulfurizada [6].



**Figura 18.** Diagrama de proceso OCTGain®.

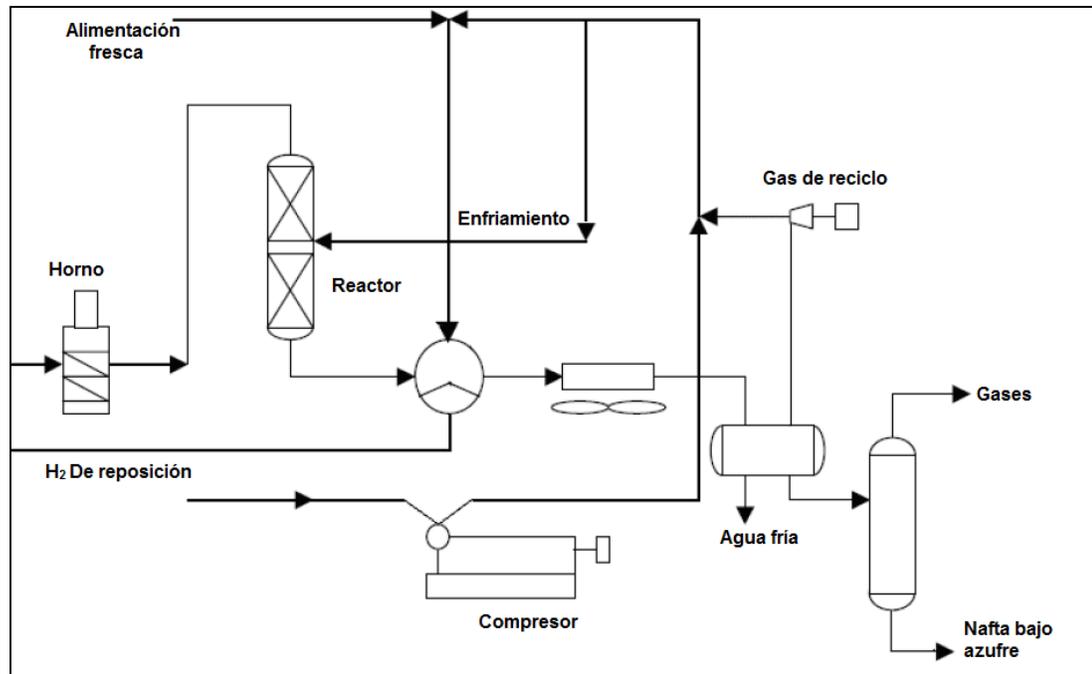
Por tener condiciones más severas para la desulfuración y recuperación de octanos, este proceso es ideal para refinerías con crudos de alto contenido de azufre, pues garantiza cumplir con las especificaciones requeridas, sin embargo, aunque el proceso es económicamente factible, requiere de altos costos de operación en cuanto a presiones moderadas y alto consumo de hidrógeno.

### 2.3.2.6. Proceso ISAL®

Desarrollado por Intevp-UOP, esta tecnología consiste en la combinación de unidades de hidrotratamiento convencional con la reconfiguración selectiva de componentes catalíticos para producir gasolina de calidad con un alto octanaje. El

## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de $H_2S$ ”

proceso sigue el mismo principio que el *OCTGain*® similar al del hidrotratamiento clásico (ver figura 19), con la diferencia en las condiciones de operación y de que en el sistema catalítico se emplean catalizadores bifuncionales a base de zeolitas, las cuales por sus propiedades ácidas favorece reacciones de craqueo, hidrocaqueo e isomerización [10].



**Figura 19.** Diagrama de proceso ISAL®.

La tecnología ISAL opera para un amplio intervalo de desulfuración de naftas, pues puede tratar nafta de destilación, de coker y de FCC, mientras que el *OCTGain*® solo opera para naftas medianas y pesadas. Teniendo como resultado reducción de azufre y olefinas, mientras que el contenido de aromáticos no se ve alterado, el octanaje se puede mantener o aumentar, y el producto generado posee alto rendimiento.

### 2.4. Hidroisomerización

La hidroisomerización se realiza con el fin de recuperar el octanaje perdido por las reacciones de hidrogenación en los procesos de hidrotratamiento, este consiste en hacer

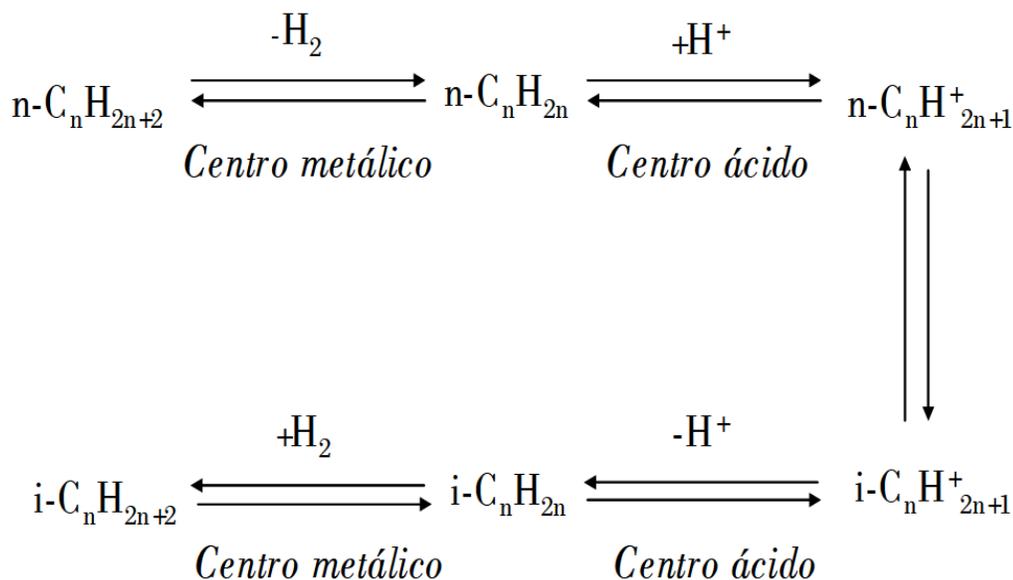


“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

reaccionar la corriente de la nafta con hidrógeno a alta presión en presencia de un catalizador, para convertir las parafinas lineales en parafinas ramificadas, logrando así el aumento en el número de octano. La presencia de hidrógeno en el medio de reacción se hace con el fin de disminuir las reacciones de craqueo.

2.4.1. Mecanismo de hidroisomerización de alcanos.

En la figura 20 se muestra el mecanismo de isomerización de alcanos utilizando de catalizadores bifuncionales [32].



**Figura 20.** Mecanismo para la reacción de isomerización de alcanos en presencia de un catalizador bifuncional.

Como primer paso ocurre la formación de un alqueno ( $n-C_nH_{2n}$ ) por la deshidrogenación del alcano ( $n-C_nH_{2n+2}$ ) sobre un centro metálico. El alqueno formado es protonado en un centro ácido formando un ion carbenio ( $n-C_nH^+_{2n+1}$ ), el cual sufrirá reacciones de isomerización de esqueleto ( $i-C_nH^+_{2n+1}$ ) o de craqueo dependiendo de la acidez del catalizador. La hidrogenación de los alquenos generados ( $i-C_nH_{2n}$ ) en los centros metálicos produce los diferentes productos de reacción ( $i-C_nH_{2n+2}$ ).



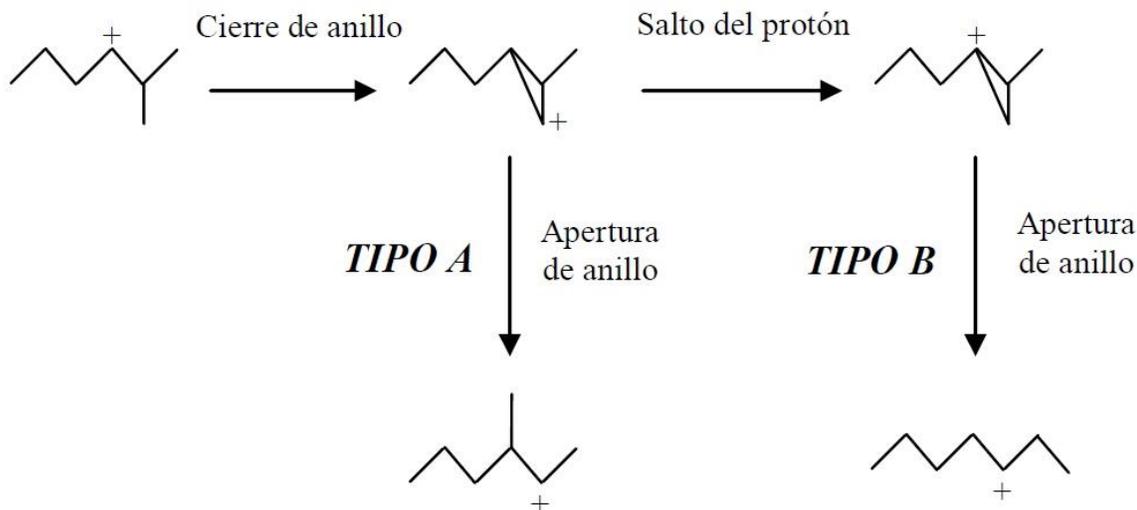
**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

Adicionalmente se ha establecido que la isomerización transcurre a través de sucesivos intermediarios mono, di y triramificados, siguiendo uno de los siguientes mecanismos según se muestran en la figura 21.

- i) Isomerización tipo A: Desplazamiento del metilo. No ocurre modificación del número de ramificaciones en el reactivo. Procede a través de la ciclación del ion carbenio en una estructura ciclopropánica seguida por la reapertura del anillo.
- ii) Isomerización tipo B: genera un cambio en el grado de ramificación. Se produce cuando ocurre una migración protónica de esquina a esquina del anillo ciclopropánico antes de la ruptura de la estructura. Para poder generar la ramificación a una cadena lineal, el salto del protón implica un desplazamiento de la carga positiva hacia un átomo de carbono de una esquina sin sustituyentes alquilos, lo cual requiere superar una alta barrera de energía, por lo tanto, la isomerización tipo A es más favorable respecto a la de tipo B <sup>[32]</sup>.

Este mecanismo unimolecular es ideal debido a que la actividad hidrogenante - deshidrogenante del catalizador es la suficiente para equilibrar la acidez de la zeolita, teniendo que la isomerización de los iones alquilcarbenio representa el paso limitante de la velocidad del proceso de reacción. La cinética de reacción es de primer orden negativa respecto al hidrogeno.

“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”



**Figura 21.** Mecanismos de isomerización tipo A y B.

Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, una vez formado el ion carbenio ( $n\text{-C}_n\text{H}^{+}_{2n+1}$ ), este puede sufrir reacciones de craqueo, en las cuales se generan especies de menor peso molecular, los mecanismos por los cuales pueden ocurrir estas reacciones son vía  $\beta$ -escisión A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> y C que se muestran en la figura 22.

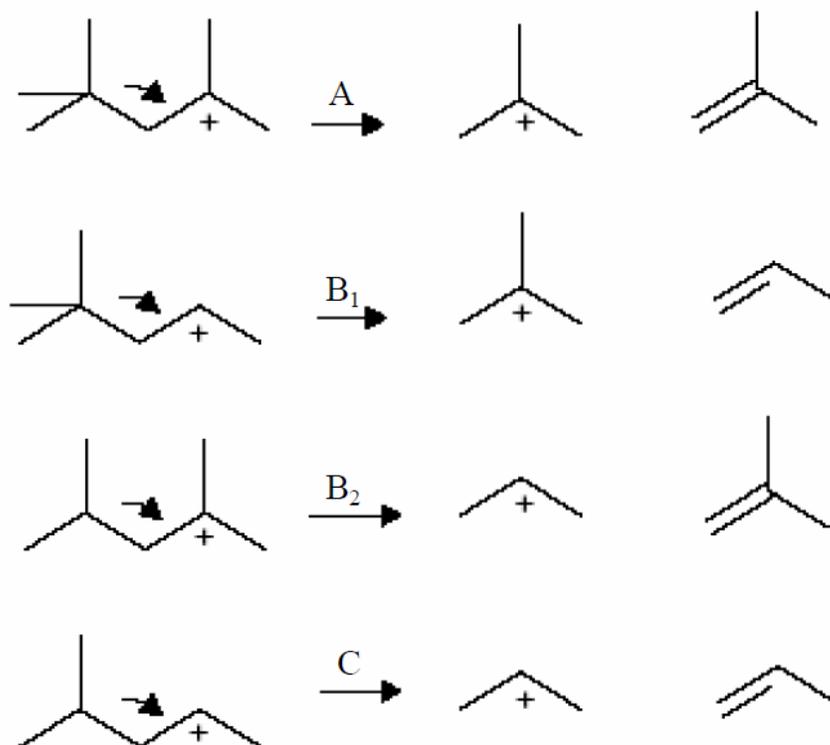
El número mínimo de átomos de carbono del carbocatión susceptible a estos tipos de  $\beta$ -escisión son de 8 para el tipo A, de 7 para B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> y de 6 para C, ya que estas reacciones implican la migración de dos electrones del enlace C-C en la posición  $\beta$  de átomo de carbono con carga positiva al enlace C-C en la posición  $\alpha$ . Luego de la ruptura, el enlace C-C en la posición  $\alpha$  se transforma en insaturado, mientras que el átomo de carbono inicialmente en la posición  $\gamma$  termina como deficiente de electrones de un ión alquilcarbenio más pequeño. Lo que difiere en estos mecanismos es la posición de las cadenas laterales con respecto al átomo cargado.

Las velocidades relativas de isomerización y craqueo de los iones carbenio se dan en el siguiente orden:



“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

Por lo cual es necesario controlar las condiciones del proceso con el fin de favorecer la isomerización respecto al craqueo según sea el requerimiento



**Figura 22.** Mecanismos de  $\beta$ -escisión en reacciones de hidrocraqueo.

En vista de la presencia de diferentes condiciones para los procesos de hidroconversión en la tabla 6 se muestran las condiciones típicas para el proceso de isomerización respecto al hidrocraqueo convencional e hidrocraqueo moderado para el cual las condiciones de operación son menos severas siendo similares a las de hidrodesulfuración (HDS).



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

**Tabla 6.** Condiciones de operación típicas para los procesos de isomerización e hidrocrqueo (moderado y convencional) [2].

<b>Condiciones de Operación</b>	<b>Isomerización</b>	<b>Hidrocrqueo Moderado</b>	<b>Hidrocrqueo</b>
Conversión (%)	55 - 60	20 - 70	70 - 100
Presión de H <sub>2</sub> (MPa)	3,4 – 5,0	3,5 – 7,0	8,5 – 14,0
Flujo de H <sub>2</sub> (L/min)	≤ 300	300 - 1000	1000 - 2000
Temperatura (°C)	100 - 300	350 - 440	350 - 450
LHSV (h <sup>-1</sup> )	0,4 - 7,0	0,3 – 1,5	0,5 – 2,0
			<b>Catalizador</b>
Transferencia de H	Pt	Ni/Mo	Ni/Mo
Metal	Pt	Co/Mo	Ni/W Pd
Soporte	Alúmina; Zeolita	Alúmina	Si – Al
Craqueo (Acidez)	-	Si – Al	Zeolita

En la figura 23 se muestra la ubicación de estas unidades de Hidroconversión dentro de la refinería, notando que la isomerización es realizada principalmente en una unidad donde la alimentación es proveniente del corte más ligero de gasolina resultante del primer paso de destilación mientras que para el hidrocrqueo la alimentación es proveniente de un segundo proceso de destilación del residuo del primer paso.





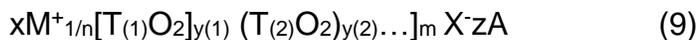
## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 2.4.2. Catalizadores para reacciones de hidroisomerización

Es necesario que el catalizador a emplear sea bifuncional, es decir, posea una función ácida la cual posibilita la formación de iones carbenio y promueva las reacciones de isomerización por activación de los enlaces C-C y C-H, y una función metálica hidrogenante-deshidrogenante que mediante la deshidrogenación de alcanos genera alquenos precursores de los iones carbenio, y promueve la hidrogenación de los restos insaturados que se han formado [33]. El catalizador utilizado típicamente está constituido por platino soportado sobre una zeolita, aunque también son empleados otros metales como paladio, níquel, e incluso un catalizador de hidrotratamiento convencional a base de cobalto-níquel o molibdeno-tungsteno.

#### 2.4.2.1. Función ácida: las zeolitas

Según La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), “Una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados que contienen cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupados por moléculas de agua y cationes. La estructura puede estar interrumpida por grupos OH- o F- que ocupan los vértices de los tetraedros los cuales no son compartidos por tetraedros adyacentes. Los canales son lo suficientemente largos para permitir el paso de especies huéspedes” [34]. La fórmula química para escribir la celda unitaria de la zeolita es la siguiente:



Donde:

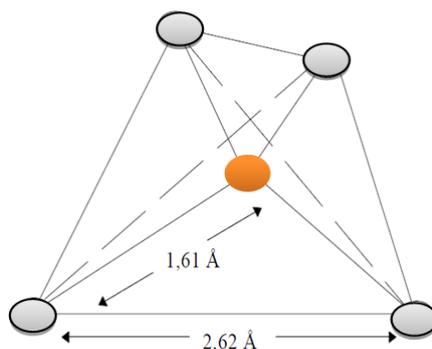
M es el catión de valencia con  $x > 0$ .

T con T<sub>(1)</sub>, T<sub>(2)</sub>, ..., son los elementos del esqueleto cristalino.

A son moléculas diversas como agua o pares iónicos con  $z > 0$ .

## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

La unidad básica que compone a una zeolita es el tetraedro (TO<sub>4</sub>) como se observa en la figura 24, siendo T átomos de Aluminio y/o Silicio.



**Figura 24.** Tetraedro de AlO<sub>4</sub> o SiO<sub>4</sub>.

Posteriormente tales tetraedros se unen dando formación a unidades secundarias de construcción (USC o SBU por sus siglas en inglés), que van desde simples poliedros como cubos o prismas hexagonales hasta unidades más complejas como cubos octaédricos, que al combinarse de diversas maneras originan diferentes estructuras cristalinas de zeolitas, de acuerdo a las condiciones de síntesis se originan distintos sistemas de poros y cavidades que forman las redes cristalinas generando así las 231 redes zeolíticas conocidas hasta ahora <sup>[35]</sup>, y que se presentan en la tabla 7. Las zeolitas son nombradas con un código de tres letras impuesto por la Comisión Estructural de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA). Tales códigos están basados en el nombre de la zeolita o en el tipo del material, por ejemplo, MOR de Mordenita, BEA de Zeolita tipo Beta, MFI o ZSM-5 por *Zeolita Secony Mobil-cinco*.



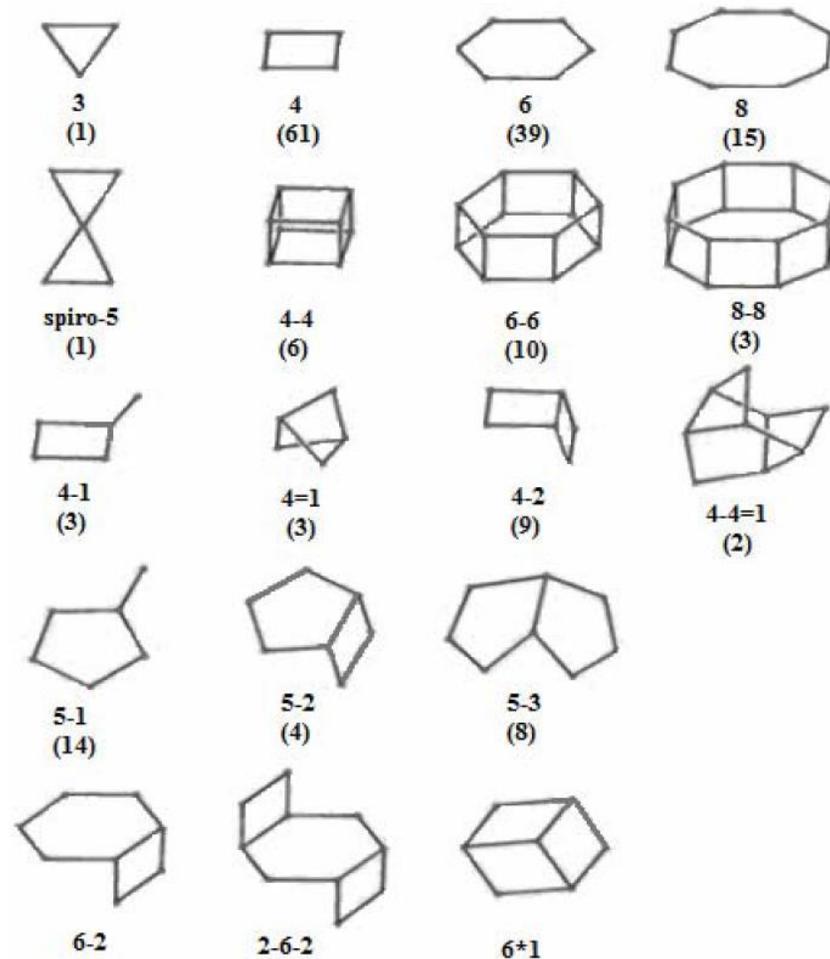
“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

**Tabla 7.** Clasificación de las Estructuras Zeolíticas de acuerdo a la IZA.

<u>ABW</u>	<u>ACO</u>	<u>AEI</u>	<u>AEL</u>	<u>AEN</u>	<u>AET</u>	<u>AFG</u>	<u>AFI</u>	<u>AFN</u>	<u>AFO</u>	<u>AFR</u>	<u>AFS</u>
<u>AFT</u>	<u>AFV</u>	<u>AFX</u>	<u>AFY</u>	<u>AHT</u>	<u>ANA</u>	<u>APC</u>	<u>APD</u>	<u>AST</u>	<u>ASV</u>	<u>ATN</u>	<u>ATO</u>
<u>ATS</u>	<u>ATT</u>	<u>ATV</u>	<u>AVL</u>	<u>AWO</u>	<u>AWW</u>	<u>BCT</u>	<u>*BEA</u>	<u>BEC</u>	<u>BIK</u>	<u>BOF</u>	<u>BOG</u>
<u>BOZ</u>	<u>BPH</u>	<u>BRE</u>	<u>BSV</u>	<u>CAN</u>	<u>CAS</u>	<u>CDO</u>	<u>CFI</u>	<u>CGF</u>	<u>CGS</u>	<u>CHA</u>	<u>-CHI</u>
<u>-CLO</u>	<u>CON</u>	<u>CSV</u>	<u>CZP</u>	<u>DAC</u>	<u>DDR</u>	<u>DFO</u>	<u>DFT</u>	<u>DOH</u>	<u>DON</u>	<u>EAB</u>	<u>EDI</u>
<u>EEL</u>	<u>EMT</u>	<u>EON</u>	<u>EPI</u>	<u>ERI</u>	<u>ESV</u>	<u>ETR</u>	<u>EUO</u>	<u>*-EWT</u>	<u>EZT</u>	<u>FAR</u>	<u>FAU</u>
<u>FER</u>	<u>FRA</u>	<u>GIS</u>	<u>GIU</u>	<u>GME</u>	<u>GON</u>	<u>GOO</u>	<u>HEU</u>	<u>IFO</u>	<u>IFR</u>	<u>-IFU</u>	<u>IFW</u>
<u>IFY</u>	<u>IHW</u>	<u>IMF</u>	<u>IRN</u>	<u>IRR</u>	<u>-IRY</u>	<u>ISV</u>	<u>ITE</u>	<u>ITG</u>	<u>ITH</u>	<u>*-ITN</u>	<u>ITR</u>
<u>ITT</u>	<u>-ITV</u>	<u>ITW</u>	<u>IWR</u>	<u>IWS</u>	<u>IWV</u>	<u>IWW</u>	<u>JBW</u>	<u>JNT</u>	<u>JOZ</u>	<u>JRY</u>	<u>JSN</u>
<u>JSR</u>	<u>JST</u>	<u>JSW</u>	<u>KFI</u>	<u>LAU</u>	<u>LEV</u>	<u>LIO</u>	<u>-LIT</u>	<u>LOS</u>	<u>LOV</u>	<u>LTA</u>	<u>LTF</u>
<u>LTJ</u>	<u>LTL</u>	<u>LTN</u>	<u>MAR</u>	<u>MAZ</u>	<u>MEI</u>	<u>MEL</u>	<u>MEP</u>	<u>MER</u>	<u>MFI</u>	<u>MFS</u>	<u>MON</u>
<u>MOR</u>	<u>MOZ</u>	<u>*MRE</u>	<u>MSE</u>	<u>MSO</u>	<u>MTF</u>	<u>MTN</u>	<u>MTT</u>	<u>MTW</u>	<u>MVY</u>	<u>MWF</u>	<u>MWW</u>
<u>NAB</u>	<u>NAT</u>	<u>NES</u>	<u>NON</u>	<u>NPO</u>	<u>NPT</u>	<u>NSI</u>	<u>OBW</u>	<u>OFF</u>	<u>OKO</u>	<u>OSI</u>	<u>OSO</u>
<u>OWE</u>	<u>-PAR</u>	<u>PAU</u>	<u>PCR</u>	<u>PHI</u>	<u>PON</u>	<u>POS</u>	<u>PSI</u>	<u>PUN</u>	<u>RHO</u>	<u>-RON</u>	<u>RRO</u>
<u>RSN</u>	<u>RTE</u>	<u>RTH</u>	<u>RUT</u>	<u>RWR</u>	<u>RWY</u>	<u>SAF</u>	<u>SAO</u>	<u>SAS</u>	<u>SAT</u>	<u>SAV</u>	<u>SBE</u>
<u>SBN</u>	<u>SBS</u>	<u>SBT</u>	<u>SEW</u>	<u>SFE</u>	<u>SFF</u>	<u>SFG</u>	<u>SFH</u>	<u>SFN</u>	<u>SFO</u>	<u>SFS</u>	<u>*SFV</u>
<u>SFW</u>	<u>SGT</u>	<u>SIV</u>	<u>SOD</u>	<u>SOF</u>	<u>SOS</u>	<u>SSF</u>	<u>*-SSO</u>	<u>SSY</u>	<u>STF</u>	<u>STI</u>	<u>*STO</u>
<u>STT</u>	<u>STW</u>	<u>-SVR</u>	<u>SVV</u>	<u>SZR</u>	<u>TER</u>	<u>THO</u>	<u>TOL</u>	<u>TON</u>	<u>TSC</u>	<u>TUN</u>	<u>UEI</u>
<u>UFI</u>	<u>UOS</u>	<u>UOV</u>	<u>UOZ</u>	<u>USI</u>	<u>UTL</u>	<u>UWY</u>	<u>VET</u>	<u>VFI</u>	<u>VNI</u>	<u>VSV</u>	<u>WEI</u>
<u>-WEN</u>	<u>YUG</u>	<u>ZON</u>									

En 1968 Meier propuso 18 USC para describir las estructuras zeolíticas, estas se pueden observar en la figura 24. Gran parte de las zeolitas conocidas pueden construirse a partir de una única USC, tal como es el caso de la ZSM-5 (MFI), Ferrerita (FER) y Mordenita (MOR) que requieren única y exclusivamente de la unida pentasil (5-1). Por otro lado, se tienen casos como el de la Faujasita (FAU) que puede originarse indistintamente a partir de unidades como 4, 6, 8 o 6-6 [36]. Los vértices que forman la unidad representa la posición que ocupa cada átomo tetraédrico, para fines prácticos no se muestran los átomos de oxígeno. El número entre paréntesis indica las veces que está presente tal unidad en la estructura zeolítica.

“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”



**Figura 25.** Unidades Secundarias de Construcción (USC) para la formación de estructuras cristalinas de zeolitas.

Dependiendo del número de átomos de oxígeno que componen el anillo de entrada, el tamaño de poro de la estructura cristalina varía de pequeño, mediano, grande a extragrande, siendo el número de átomos de oxígeno de 8, 10, 12 y 18 respectivamente.

La composición química del material zeolítico es característico de cada zeolita y del método como se obtiene, dando así a una gran variedad de estructuras posibles con diferentes propiedades entre las cuales destacan las siguientes <sup>[35]</sup>:



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

a.- Estabilidad térmica e hidrotérmica desde 200 °C hasta más de 1000 °C.

b.- De acuerdo al esqueleto cristalino:

Selectividad Catalítica: por su geometría o forma posee selectividad ante reactantes, estados de transición y/o productos, actuando así como tamiz molecular, ya que el diámetro de poro varía entre 0,2 y 1,2 nm y su superficie interna está entre 500-1000 m<sup>2</sup>/g

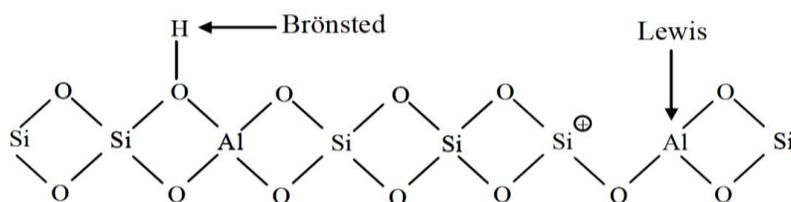
Selectividad de Adsorción: mediante fuerzas de electrostática puede adsorber iones o moléculas polares hasta un valor máximo de 0,35 cm<sup>3</sup>/g, permitiendo introducir metales con alta dispersión.

c.- Pueden generarse sitios catalíticamente activos de acuerdo a su capacidad de intercambio iónico de 0 a 600 mmol/100 g mediante incorporación de cationes multivalentes o impregnación de metales.

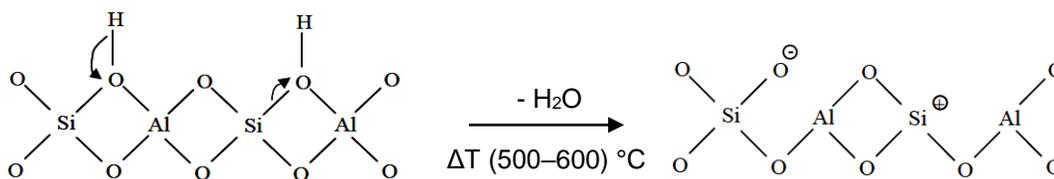
d.- Presentan alta acidez lo cual le confiere una actividad catalítica resistente a la desactivación.

La acidez en el material zeolítico está localizada sobre los centros ácidos Brönsted y Lewis según se puede observar en la figura 26, en la cual los átomos trivalentes de aluminio generan deficiencia de carga en la red cristalina. Normalmente esta deficiencia de carga es compensada por un catión, el cual si es un protón (H<sup>+</sup>) entonces los centros activos son ácidos de Brönsted. Por otro lado, los centros Lewis corresponden a átomos de aluminio de los grupos AlO<sub>3</sub> aceptores de electrones. Estos centros ácidos también pueden ser generados por deshidroxilación de los centros Brönsted a altas temperaturas tal como se muestra en la figura 27 [32].

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**



**Figura 26.** Centros ácidos Brønsted y Lewis.



**Figura 27.** Centros ácidos Lewis generados por deshidroxilación de centros Brønsted.

Cabe destacar que no todos los centros ácidos son catalíticamente activos, pues depende del entorno químico que le rodea, lo cual está estrechamente relacionado con la relación Si/Al. Al aumentar esta relación el número de átomos de aluminio es menor, disminuyendo así la presencia de tetraedros de  $\text{AlO}_4^-$  cercanos entre sí en la red cristalina, lo cual evita la interacción entre ellos produciendo así una disminución en la acidez de los mismos.

#### 2.4.2.2. Función metálica

Los elementos metálicos que cumplen con la función hidrogenante – deshidrogenante requerida para este tipo de catalizador, son los pertenecientes al grupo de metales de transición con orbitales *d* o *f* incompletos. Siendo utilizados metales del grupo 10 (Pt, Pd, Ni) o bien mezclas de óxidos o sulfuros del grupo 6 (Mo, W) con los de grupos 8, 9, 10 (Fe, Co, Ni), actuando estos últimos como promotores. Teniendo que los metales como Fe, Co y Ni son más resistentes al envenenamiento ante especies azufradas y oxigenadas, pero menos activos catalíticamente respecto al Pt y Pd [32].



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

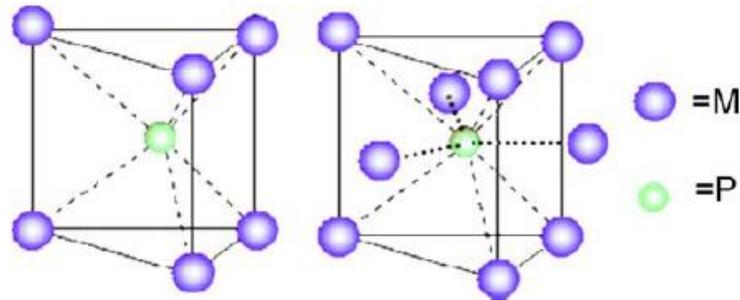
En vista de obtener un catalizador que cumpla cada vez más con los requerimientos de generar combustible limpio, se ha estudiado la formación de fases a bases de fosfuros, carburos y nitruros con elementos metálicos de grupos 8, 9, 10 (Fe, Co, Ni) de los cuales los fosfuros presentan atractivas propiedades para hidrotratamiento en cuanto a estabilidad y resistencia al azufre.

### *Fosfuros metálicos.*

Los fosfuros son materiales intersticiales, donde el fósforo se encuentra en el centro de la estructura cristalina. Sus propiedades físicas y químicas de los fosfuros son parecidas a las de los carburos y nitruros, sin embargo, difiriendo significativamente en su estructura cristalina hace que los fosfuros metálicos sean de mayor interés para ser usados como fase activa en catalizadores de hidrotratamiento.

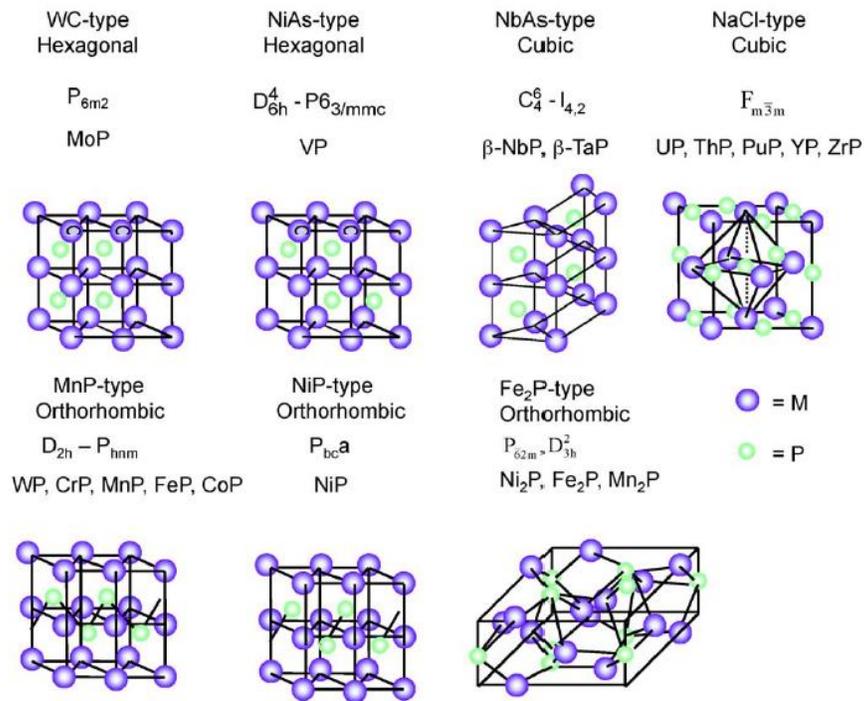
En los carburos y nitruros, los átomos de carbono y nitrógeno se ubican en los espacios intersticiales entre los átomos del metal formando enrejados relativamente simples, teniendo que el radio atómico del fosforo (0,109 nm) es sustancialmente mayor al del carbono (0,0171 nm) y del nitrógeno (0,065 nm), el fósforo no logra encajar en los espacios octaédricos formados por el empaqueo del metal. Por esta razón, tal como sucede con los sulfuros, la configuración espacial es tal que los átomos del metal rodean al átomo no metálico generando una orientación con forma prisma triangular, sin embargo, si la composición del metal es aumentada la orientación es distribuida de forma tetraédrica según se puede observar en la figura 28.

“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fósforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”



**Figura 28.** Estructuras prisma triangular (a) y tetraédrica (b) para fosfuros metálicos.

Las distintas disposiciones de estas unidades de construcción dan origen a diferentes estructuras cristalinas tal como se muestra en la figura 29.



**Figura 29.** Estructuras cristalinas para Fosfuros de metales de transición.

Es importante destacar que los fosfuros, a diferencia de los sulfuros, no forman estructuras en capas, y por lo tanto permiten un mayor acceso a los sitios de las esquinas y los bordes activos en la superficie cristalina [37].



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

En cuanto a su actividad catalítica se ha encontrado un orden de reactividad correspondiente a Fe<sub>2</sub>P < CoP < MoP < WP < Ni<sub>2</sub>P en HDS de dibenzotiofeno (3000 ppm S) simultánea con HDN de quinona (2000 ppm N) a 643 K y 3.1 MPa, [38].

### 2.5. Caracterización de los sólidos catalíticos a emplear

Las técnicas utilizadas en esta investigación fueron las siguientes:

#### 2.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Por medio de esta técnica se busca identificar el sólido sintetizado, así como la presencia de otras fases cristalinas mediante la obtención de un patrón de Rayos X característico de cada sustancia permitiendo identificarla en su estado puro o como componente de una mezcla.

El patrón es obtenido mediante la técnica del polvo, la cual consiste en triturar finamente el sólido en un mortero de ágata colocándolo posteriormente en un porta muestra a través del cual se hace pasar un haz que incide en varias direcciones de acuerdo a la simetría de agrupación de los átomos dando lugar al fenómeno de difracción generando el difractograma respectivo [39]. El patrón puede ser interpretado según la ubicación de los átomos en el cristal aplicando la Ley de Bragg la cual considera el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura sobre los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto dado por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

Donde:

$\lambda$  = Longitud de la onda de los rayos X.

$n$  = Orden de reflexión.

$\theta$  = Ángulo de difracción.

$d$  = Distancia entre los planos.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de $H_2S$ ”

Para identificar el sólido, se comparan los patrones de difracción de rayos X de las muestras con los patrones de difracción reportados en la bibliografía mediante la observación de los ángulos  $2\theta$  de las líneas de difracción <sup>[40]</sup>.

### 2.5.2. *Propiedades Texturales*

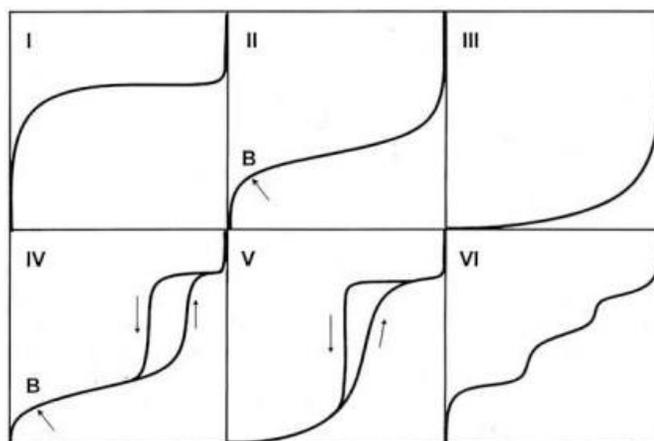
La estructura del catalizador es definida por la distribución espacial de los átomos o iones que constituyen el sólido mientras que la textura está dada por la geometría de los espacios vacíos en las partículas del catalizador y determina su porosidad.

La caracterización textural es fundamental para comprender el comportamiento cinético del catalizador, entre los parámetros más importantes se encuentran los siguientes: Área específica (S), Volumen específico de poros ( $V_p$ ) y distribución del tamaño de poros ( $D_p$ ). Estos parámetros son determinados mediante el uso de tratamientos matemáticos contenidos por los modelos BET (Brunauer, Emmett, Teller) y BJH (Barret, Joyner y Halenda) a partir de la isoterma de equilibrio de adsorción, la cual es una función que relaciona, a temperatura constante, la cantidad adsorbida de una sustancia en equilibrio con su presión o concentración en la fase gaseosa.

Las isotermas de adsorción se clasifican según Brunauer en la figura 30. Las isotermas del tipo I son características de sólidos microporosos con superficie externa pequeña. La cantidad adsorbida tiende a un valor límite cuando  $P/P_o$  tiende a 1, dependiendo del volumen de microporos. Esta isoterma también representa la adsorción química, caso en que el valor límite corresponde a una monocapa adsorbida. En las isotermas tipo II y III, la cantidad adsorbida tiende a infinito  $P/P_o$  tiende a 1, correspondiendo a la adsorción de multicapas sobrepuestas, y ocurre en sólidos porosos y macroporosos. Las isotermas del tipo IV y V, corresponde respectivamente a las isotermas II y III cuando el sólido presenta mesoporos (2 - 50 nm), cuando ocurre el fenómeno de condensación capilar. La cantidad adsorbida tiende a un valor máximo finito, correspondiendo al llenado completo del capilar con el gas adsorbido en el estado

## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

líquido. Las isothermas del tipo VI, ocurre en superficies uniformes no porosas, y representan una adsorción capa a capa. La altura del peldaño corresponde a la capacidad de la monocapa en cada capa adsorbida. Las isothermas del tipo III y V son poco frecuentes. El fenómeno de Histéresis en las isothermas de adsorción física está asociado a la condensación capilar en las estructuras mesoporosas, obteniendo entonces que la curva de adsorción no coincide con la curva de desorción, debido a que no hay reversibilidad tal como se puede observar para las isothermas del tipo IV y V <sup>[41]</sup>.



**Figura 30.** Tipos de Isothermas de adsorción.

### *Método de B.E.T.*

Haciendo uso del método de BET se puede obtener información sobre la presencia de fases extrañas, tamaño de poro y selectividad de la superficie. Además, permite predecir la topología estructural de sólidos con estructura desconocida, así como también es posible obtener otras propiedades texturales tales como porosidad, volumen de poros y distribución del tamaño de poros.

La caracterización se realiza determinando la cantidad de gas que adsorbe la muestra generando una monocapa de moléculas mediante fisorción. La capacidad de adsorción está asociada a la cristalinidad, así como a la presencia o ausencia de



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

partículas extrañas que impiden el acceso al adsorbato, el cual es nitrógeno seco a la temperatura de nitrógeno líquido [41].

El área específica es calculada mediante la siguiente ecuación:

$$S = \frac{n_m \times N \times \sigma}{g} \quad (11)$$

Donde:

S: Área Específica.

$n_m$ : número de moles absorbidos en la monocapa calculado empleando la ecuación de gas ideal una vez determinado el volumen de la monocapa ( $V_m$ ) a partir de la isoterma de adsorción a través de la relación de BET, preferiblemente en el rango de mayor linealidad,  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ .

$\sigma$ : Es la superficie cubierta por una molécula adsorbida (0,162 nm para el N).

N: Número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$ )

g: Peso del catalizador en gramos.

*2.5.3. Determinación de acidez mediante Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (TPD-NH<sub>3</sub>).*

Con el fin de determinar la fuerza de los sitios ácidos entre débiles, medios y fuertes (puesto que la técnica no distingue los sitios Bronsted de los Lewis), los cuales generalmente se expresa como el número o mmol de estos por unidad de peso o por unidad de área de la superficie del sólido, la técnica de desorción a temperatura programada se basa en medir la cantidad de base, en este caso amoníaco (NH<sub>3</sub>), que reacciona con el sólido ácido. La misma consiste en saturar el sólido con el adsorbato a una temperatura fija, procediendo a aumentar la temperatura de forma uniforme hasta un límite de 550 °C la cual se mantiene por un espacio de tiempo registrando el perfil de desorción como la cantidad desorbida en función de la temperatura con el fin de obtener los máximos de desorción respectivos [42].



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 3. Antecedentes

---

Aunque se han estudiado ampliamente los sólidos zeolíticos como soportes para catalizadores de hidroisomerización utilizando diferentes fases metálicas, se mencionarán solo aquellos trabajos en los cuales se relaciona algún aspecto con la presente investigación. Empezando por el trabajo de **Lugstein y col.** <sup>[43]</sup>, los autores emplearon catalizadores de níquel contenido sobre zeolitas ZSM-5, MOR y BETA para los cuales el método de incorporación de la fase metálica fue mediante intercambio iónico con solución amoniacal de Cloruro de Níquel (NiCl<sub>2</sub>) y activado al vacío a una temperatura de 500 °C para ZSM-5 y BETA y de 530 °C para MOR. Evaluando el efecto ante las reacciones de hidroisomerización y de hidrocraqueo en n-octano, obteniendo una disminución de la actividad de ZSM-5 >> BETA ≈ MOR, mientras que la selectividad de hidroisomerización fue más alta para Ni/BETA y más baja para Ni/ZSM-5 las cuales se explican por la accesibilidad a los sitios ácidos estimada mediante adsorción de moléculas sondas seguido por espectroscopia de infrarrojo (IR) y por una simulación del espacio disponible en los poros de las zeolitas utilizadas.

En este sentido, **Galperin y col.** <sup>[11]</sup>, realizaron la hidroisomerización de n-decano (n-C<sub>10</sub>) en presencia de azufre empleando una corriente de 1000 ppm de H<sub>2</sub>S con el fin de estudiar la propiedad bifuncional del catalizador usando Pt/MAPSO-31. Los resultados obtenidos mostraron que el azufre suprime la función metálica del catalizador, modificando así el equilibrio metal-ácido que se requiere para un alto rendimiento. Por lo tanto, catalizadores con alta selectividad de isomerización en presencia de azufre deberían tener una función metálica fuerte, ya que, al tener mayor proximidad entre los sitios metálicos y ácidos, así como una dispersión metálica alta se proporciona un catalizador con selectividad de isomerización del 90 %, siendo similar a la selectividad del mismo catalizador en ausencia de azufre.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

Los mismos autores realizaron la hidroisomerización de n-decano en presencia de azufre y nitrógeno utilizando 1000 ppm de H<sub>2</sub>S y 700 ppm de nitrógeno como terbutilamina (TBA) respectivamente empleando catalizadores bifuncionales de platino (Pt) soportado sobre zeolitas (MAPSO-31, SAPO-11, SAPO-34, SAPO-41, SAPO-5, ZSM-5) o sílice-alúmina amorfa <sup>[12]</sup>. Encontrando nuevamente que el azufre suprime la actividad del catalizador afectando el equilibrio ácido-metal, pero esto puede ser solucionado al realizar la reacción en presencia de nitrógeno, pues se puede controlar la reacción de isomerización. La selectividad de catalizadores de Pt ligeramente ácidos (SAPO-11, SAPO-41, MAPSO-31) era similar a cuando se hace la reacción sin la presencia del azufre. Asumiendo que la presencia de nitrógeno neutraliza los sitios ácidos fuertes disminuyendo así la acidez y actividad del catalizador. Para compensar la pérdida de actividad, la temperatura de reacción debe ser aumentada de manera significativa, ya que a temperaturas altas los sitios ácidos débiles son lo suficientemente activos para proporcionar alta conversión de n-parafina. Además, la actividad del metal es significativamente superior con el aumento de la temperatura estableciendo el equilibrio adecuado entre los sitios débiles y la función metálica, resultando en una alta selectividad de isomerización.

Por otro lado, **Patrigeon y col.** <sup>[44]</sup>, estudiaron diferentes soportes entre ellos zeolitas Beta y Faujasita cargados con 1 % de platino en la hidroisomerización de n-heptano con el fin de determinar la influencia de la porosidad y la acidez sobre las selectividades en la obtención de productos. Observaron que las zeolitas estudiadas presentan diferentes actividades hacia la conversión de n-heptano pero selectividades similares. Se consideró que la acidez parece ser un parámetro menos importante que la porosidad en la isomerización de n-heptano. Sin embargo, predominan las reacciones de craqueo a isómeros ramificados respecto a la isomerización de n-heptano.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

Otros soportes de interés catalítico fueron ensayados por **Roldán y col.** [45] quienes evaluaron la actividad diferentes catalizadores de platino al 0,5% en peso soportado sobre zeolitas Beta, Mordenita, Ferrierita y ZSM-5 en la hidroisomerización de h-hexano, ciclohexano y n-heptano. En las que el catalizador de Pt/BETA proporcionó mejores resultados en la conversión de C<sub>6</sub> y C<sub>7</sub> con alta selectividad a isómeros. Teniendo que la distribución de productos mono y multiramificados con diferente número de átomos de carbono está influenciada por el tamaño de poro de cada catalizador. Observaron, además, sitios metálicos insuficientes en proporción a los sitios ácidos, por lo que las reacciones de craqueo se vieron favorecidas respecto a las de isomerización. En conclusión, sugieren que la conversión es un parámetro dependiente de la acidez mientras que la selectividad es controlada por la distribución de poros, sin embargo, la selectividad depende del nivel de conversión alcanzado, pero en una conversión dada es inútil controlar la selectividad modificando las propiedades ácidas ya que la selectividad de la zeolita dependerá de las condiciones de reacción.

Es de considerar el trabajo de **Tian y col.** [46], donde se trabajó con un nuevo tipo de catalizador bifuncional de fosforo de níquel (Ni<sub>2</sub>P) soportado sobre una zeolita tipo SAPO-11 (Ni<sub>2</sub>P/ SAPO-11) para la reacción de hidroisomerización de n-dodecano. Se investigaron los efectos de la relación Ni/P y el contenido de níquel en el rendimiento del catalizador. Se realizó una comparación con un catalizador Ni/SAPO-11, en la cual se observó que el catalizador de NiP/ SAPO-11 posee mayor selectividad de isomerización respecto al Ni/SAPO-11, debido a su inferior actividad de hidrogenólisis. Al disminuir la relación Ni/P la conversión de n-dodecano decrece, mientras que para una relación de Ni/P de 1, la selectividad a isododecano alcanza su máximo.

Además, **Zhang y col.** [47], primeramente, sintetizaron nano-láminas de Mordenita (NS-MOR) como soporte con gran área externa y estructura de micro-mesoporo, para el cual fueron incorporadas las especies de níquel y fósforo obteniendo el catalizador Ni<sub>2</sub>P/NS-MOR el cual presentó mayor actividad de hidrodesulfuración de 4,6-



## **“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

dimetildibenzotiofeno así como una mejor estabilidad bajo condiciones de HDS respecto a un catalizador de Ni<sub>2</sub>P/Sílice. Este efecto es generado por las propiedades superficiales, así como de la estructura micro-mesoporosa del soporte, ya que la gran área superficial rica en sitios ácidos facilita la formación de Ni<sub>2</sub>P altamente disperso y activo, mientras que la estructura de microporos de la NS-HMOR permite la inmovilización de los grupos Ni<sub>2</sub>P y previene su agregación. Tales características son generalmente importantes para la preparación de fosforo metálico muy activo y estable en catalizadores.

Como se ha podido observar, se han empleado diversos catalizadores para reacciones de isomerización, sin embargo, aquel que se ha empleado bajo condiciones de hidrodesulfuración la fase metálica es a base de platino, obteniendo que su vida útil disminuye al entrar en contacto con el azufre y que para tener altos rendimientos en la isomerización es necesario aumentar las condiciones de reacción <sup>[11, 12]</sup>. Por lo cual, la presente investigación busca obtener un catalizador que permita alcanzar alta selectividad y rendimiento de isomerización respecto a otras reacciones colaterales manteniendo condiciones de operación óptimas, empleando para ello fases activas a base de fosforo de níquel soportado sobre una zeolita.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

---

### 4. Objetivos

#### 4.1. Objetivo General

Determinar el efecto del tipo de soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel en la reacción de hidroisomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S.

#### 4.2. Objetivos Específicos

- Comparar el desempeño de diferentes tipos de zeolitas en la actividad de hidroisomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S.
- Describir el comportamiento catalítico del fosforo de níquel sobre diferentes soportes en la actividad de hidroisomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S.



## **5. Metodología experimental**

---

Los experimentos y análisis respectivos a este trabajo de investigación se llevaron a cabo en laboratorios de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización (RIIE) de PDVSA-INTEVEP, Los Teques Edo Miranda.

### **5.1. Preparación de los materiales en base a fosfuros de níquel soportado**

Se dispuso de las siguientes zeolitas: Beta (BEA), ZSM-5 (MFI), Faujacita (FAU), Ferrierita (FER) y Ofretita (OFF) previamente sintetizadas, proporcionadas por PDVSA-Intevep en forma sódica. Las cuales para ser empleadas como soportes catalíticos en las reacciones de isomerización se requirió aumentar la acidez.

Para ello se les realizó intercambio iónico mediante reflujo empleando un sistema convencional. Se colocaron 10g del sólido en un balón de 250mL con 100mL de una solución 1,5 M de nitrato de amonio [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 98%, Sigma-Aldrich] a una temperatura de 60°C por cuatro (4) horas en constante agitación magnética. Una vez filtrado, el sólido se procedió a calcinar a 500°C durante cuatro (4) horas con una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

Una vez obtenidas las zeolitas en su forma protónica, con el fin de dar mayor dureza y maleabilidad al material estas se mezclaron con bohemita [preparada en PDVSA-Intevep] al 30 %p/p y se extrudaron utilizando una prensa manual. Considerando que la bohemita fue preparada a partir de gibbsita la cual tiene la siguiente composición química: 65,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,017 % de SiO<sub>2</sub>; 0,013 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,34 % de Na<sub>2</sub>O; 34,2 % LOI (1000 °C). El polvo de Gibbsita consiste en agregados con una densidad de 2,42 g/cm<sup>3</sup>.

Los extrudados obtenidos se dejaron secar por 12 horas a temperatura ambiente y se calcinaron a 500 °C durante cuatro (4) horas con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Los sólidos obtenidos se tamizaron a un tamaño de partícula de 500-600 μm.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 5.1.1 Síntesis del fosforo de níquel

La incorporación de la fase activa de fosforo de níquel (Ni<sub>2</sub>P) para cada uno de los sólidos se llevó a cabo según se muestra a continuación:

Se prepararon las soluciones de níquel (Ni) y fósforo (P) al 15 % en Ni, con una relación 2:1 de Ni:P empleando nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 99,99 %, Sigma-Aldrich] y fosfato ácido de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 99,99 %, Sigma-Aldrich] respectivamente en el volumen de agua equivalente al volumen de poro en base seca, determinado por la pérdida de humedad en una termobalanza marca AND modelo Mx-50. Las cantidades empleadas para cada uno de los sólidos se muestran en la tabla 8, mientras que los cálculos teóricos respectivos se encuentran en el Anexo 10.1.

**Tabla 8.** Cantidades de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> utilizadas en la incorporación de Ni y P respectivamente para cada uno de los sólidos zeolíticos utilizados.

SÓLIDO	Vol H <sub>2</sub> O (mL)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (g)
BEA	0,66	1,070	0,985
FAU	1,24	0,861	0,788
FER	0,95	1,231	1,173
MFI	0,70	0,981	0,875
MOR	0,90	0,892	0,781
OFF	0,82	1,097	0,996

Se realizó la impregnación por humedad incipiente primeramente con la solución de Ni, y luego de dejar secar se impregnó con la solución de P la cual fue previamente acidificada con ácido nítrico concentrado [HNO<sub>3</sub> 65 %, Merck] con el fin de mantener el pH y evitar la precipitación de la sal.

Se secaron los catalizadores a 120 °C durante 12 horas y se calcinaron a 500 °C por 4 horas con una rampa de 2 °C/min. Posteriormente se realizó la reducción a temperatura programada (TPR) en atmósfera de hidrógeno (H<sub>2</sub>-Ar 10 %) del Ni y P para la formación del Ni<sub>2</sub>P soportado, siguiendo el procedimiento descrito en la literatura <sup>[46]</sup>.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

Se hizo uso de un equipo marca modelo Autochem II 2920 de la casa Micromeritics, en el cual el sólido fue calentado bajo un flujo de 320 mL/min de H<sub>2</sub> a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 250 °C, y seguido a 1 °C/min hasta una temperatura de 650 °C, mantenida por 3 horas. Finalmente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente haciendo pasar un flujo de Argón de 99,99 % a 10 mL/min.

### 5.2. Caracterización fisicoquímica de los sólidos catalíticos preparados

Las técnicas de caracterización de los sólidos se realizaron a la zeolita empleada como soporte y al catalizador, zeolita con la fase activa (Ni<sub>2</sub>P).

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

Se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas en el catalizador, haciendo uso de un difractómetro PANalytical X'PertPro operando a una  $\lambda_{Cu K\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$  con un barrido de 5-60°/2 $\theta$  para la fase cristalina de las zeolitas y de 5-80°/2 $\theta$  para la fase del fosforo de níquel.

La cristalinidad de las zeolitas se determinó mediante la comparación de las áreas y/o intensidades de las determinadas reflexiones en el difractograma obtenido en cada zeolita respecto a una muestra patrón la cual es considerada como pura y cristalina. Se siguió el mismo método para la identificación de la fase de Ni<sub>2</sub>P mediante el software *HighScore Plus* de la marca PANalytical, utilizando la base de datos del *International Centre for Diffraction Data (ICDD) pdf+4 2015*.

#### 5.2.2. Determinación de propiedades texturales por adsorción de nitrógeno

Los sólidos preparados fueron analizados en un equipo de la casa Micromeritics, modelo Tristar 3000. En el cual se obtuvieron las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura de -196 °C (temperatura del nitrógeno líquido) usando los tratamientos



## **“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

matemáticos contenidos en el modelo de BET (Braunauer - Emmer y Teller), se determinaron las propiedades texturales que involucran el área específica (AE), volumen total de poros (Vp) y la distribución de los diámetros de poro (Dp).

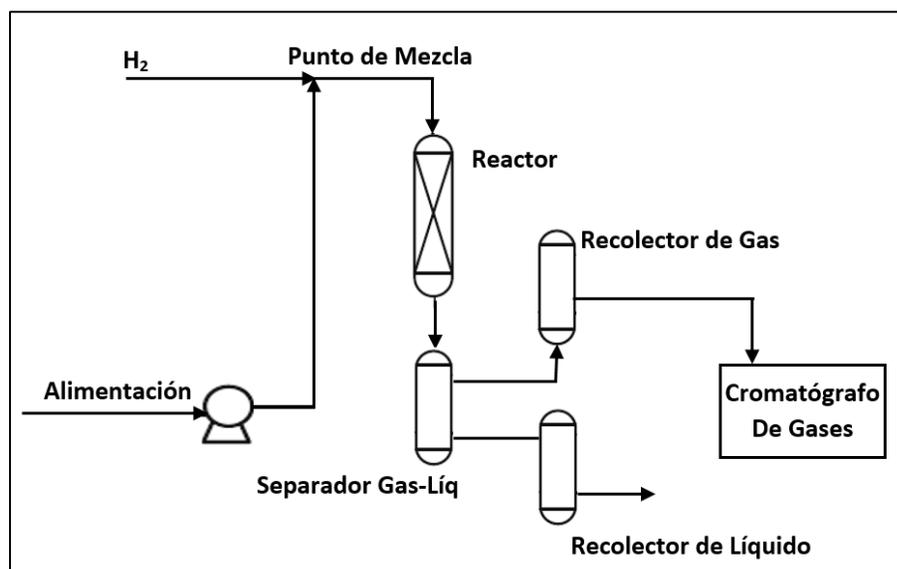
### *5.2.3. Determinación de acidez mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD)*

Haciendo uso de un equipo Micromeritics Autochem II 2920, se obtuvieron los perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada para cada uno de los sólidos determinando la densidad y fuerza de los sitios ácidos entre débiles, medios y fuertes, al haberlos tratado previamente durante 30 minutos con una corriente de argón como gas inerte a una velocidad de calentamiento de 15 °C/min hasta 550 °C, se dejó enfriar a 200 °C donde fue saturado con amoníaco al 15 % en argón durante 15 min. Por último, se realizó la desorción calentando el sólido nuevamente hasta 550 °C en una corriente de argón a 15 °C/min manteniendo la temperatura final durante 30 minutos. La cantidad de amoníaco desorbida fue determinada haciendo uso de un detector de conductividad térmica (TCD), a partir de curva de calibración se obtuvieron los mmoles de amónico desorbidos, expresando la acidez como mmoles NH<sub>3</sub>/g<sub>cat</sub>.

### 5.3. Pruebas de actividad de los sólidos catalíticos

#### 5.3.1. Descripción de la planta a utilizar

La planta que fue utilizada consta de un sistema de alimentación mediante una bomba de jeringa de un solo pistón marca Teledyne ISCO. La carga compuesta por 10 %p/p n-octano [Merck 99,0 %], 0,1 %p/p dimetil disulfuro [DMDS, Sigma Aldrich 99,99 %] y 89,9 %p/p tolueno [Merck, 99,9 %], fue mezclada con una corriente de hidrógeno e introducida al reactor en el que se encuentra el lecho catalítico. Seguidamente se dispone de un condensador como unidad de separación gas-líquido de donde sale el producto y es recolectado respectivamente para ser analizado por cromatografía de gases. En la figura 31 se muestra un esquema de la misma.



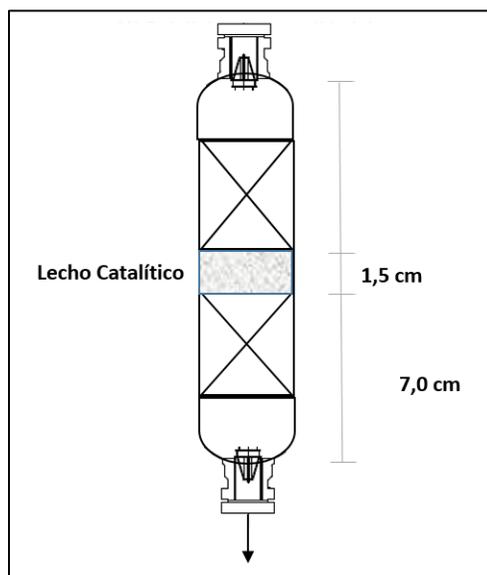
**Figura 31.** Diagrama de flujo para la planta de pruebas estandarizadas de actividad catalítica.

#### 5.3.2. Descripción del reactor y preparación del lecho catalítico

El reactor utilizado fue elaborado en acero inoxidable con dimensiones de 1,0 cm de diámetro interno, 7,0 cm de largo y 0,4 cm de espesor en el cual el lecho catalítico

## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

correspondió a 1,5 cm conformado por 1 cm<sup>3</sup> del catalizador y 1 cm<sup>3</sup> de carburo de silicio (SiC) según se describe en la figura 32. La incorporación del mismo se realizó colocando inicialmente lana de vidrio y perlas de cerámica, luego se agregó de forma uniforme la mezcla del catalizador con el SiC, tapando con lana de vidrio y rellenando con perlas de cerámica la totalidad del volumen del reactor. Considerando que el SiC se emplea para la transferencia de calor y las perlas para efectos de transferencia de masa (difusividad).



**Figura 32.** Diagrama del Reactor empleado en el sistema.

### 5.3.3. Condiciones de operación y arranque de la planta

Las condiciones de temperatura y presión para las pruebas fueron de 320 °C y 300 psi respectivamente, empleándose una velocidad espacial en líquido de 2 h<sup>-1</sup>. Inicialmente se hizo pasar una corriente de hidrógeno a 10 mL/min colocando la rampa de calentamiento a 2 °C/min hasta alcanzar la temperatura de operación, sin embargo, la alimentación fue introducida al haber alcanzado los 150 °C haciendo uso de la bomba Teledyne ISCO a 2 mL/min dejando en operación durante 4 horas, tiempo en que luego se inició la toma de muestras a intervalos de una hora, para un total de tres medidas.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 5.3.4. Análisis de los productos obtenidos

Los productos obtenidos en cada toma de muestra se analizaron mediante cromatografía de gases, técnica que consiste en hacer pasar la muestra por una columna cromatográfica en la cual ocurre la separación de los componentes presentes en la misma de acuerdo al orden de elución y retención de estos al ser arrastrados por un gas inerte. Por medio de esta técnica se puede adquirir tanto información cualitativa como cuantitativa de la muestra a analizar mediante la obtención del cromatograma respectivo, puesto que el tiempo de retención es característico de cada componente y la altura y anchura de pico indica cuanto de él está presente <sup>[40]</sup>.

#### 5.3.4.1 Producto gaseoso

Haciendo uso del método empleado para el análisis de los gases de refinería se identificaron componentes presentes con menos de seis (6) átomos de carbono, así como el hidrogeno (H<sub>2</sub>), oxígeno (O<sub>2</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) y dióxido de azufre (H<sub>2</sub>S), mediante un cromatógrafo marca Agilent Technologies modelo 6890N GC conectado en continuo a la planta, el cual consta de dos detectores, un TCD y un FID, del cual las condiciones de operación se muestran en la tabla 9. Se hacía pasar la corriente gaseosa proveniente del separador gas-líquido mediante un cambio de válvula, se esperaban unos dos minutos para asegurar el llenado del “loop” y se procedía a realizar el análisis obteniendo el cromatograma correspondiente.

**Tabla 9.** Condiciones de operación en el cromatógrafo para análisis de gases de refinería.

Parámetro	Valor
Software de adquisición de la data	HP-Chemstation
Inyección	Manual
Horno	40°C (4min) - 80°C (7min) a 10°C/min 80°C – 165°C a 20°C/min (2min)
Volumen del “loop” bucle 1 (al TCD)	500µL
Volumen del “loop” bucle 2 (al FID)	5µL
Columnas 1 y 2	Capilares 20m x 0,32mm 15m x 0,32mm



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

Columnas 3, 4, 5, y 6	Micro-empacadas 9' x 1/16" (4 y 5) 7' x 1/16" 18'' x 1/16"
Detectores	TCD, FID
Gas de arrastre	Helio (He) 99,99%

### 5.3.4.2 Producto líquido

En este caso el método de análisis corresponde a compuestos como parafinas, olefinas, naftalenos y aromáticos de no más de doce (12) átomos de carbono por lo que se define como análisis PONA. Para el mismo se recolectó el producto líquido proveniente del separador gas-líquido y se analizó en un cromatógrafo Agilent Technologies modelo 6890N con un detector FID, donde las condiciones de operación se muestran en la tabla 10, obteniendo de este modo los cromatogramas respectivos.

**Tabla 10.** Condiciones de operación en el cromatógrafo para análisis PONA.

Parámetro	Valor
Software de adquisición de la data	HP-Chemstation
Inyección	Manual
Horno	35°C – 60°C 0.5°C/min(10min) 60°C – 180°C 2°C/min (10min)
Columnas 1 y 2	Capilares 20m x 0,32mm 15m x 0,32mm
Detector	Ionización de llama (FID)
Volumen del loop	1µL
Gas de arrastre	Nitrógeno (N <sub>2</sub> ) 99,99%

### 5.3.5 Determinación de balances de masa y conversión global de productos.

Se realizaron los balances de masa respectivos de acuerdo al número de moles y en cuanto a la distribución de productos obtenidos y se determinó la conversión total en base a los moles de n-octano.



## 6. Resultados y Discusiones

### 6.1. Caracterización fisicoquímica de los sólidos catalíticos en base a fosfuros de níquel soportado

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

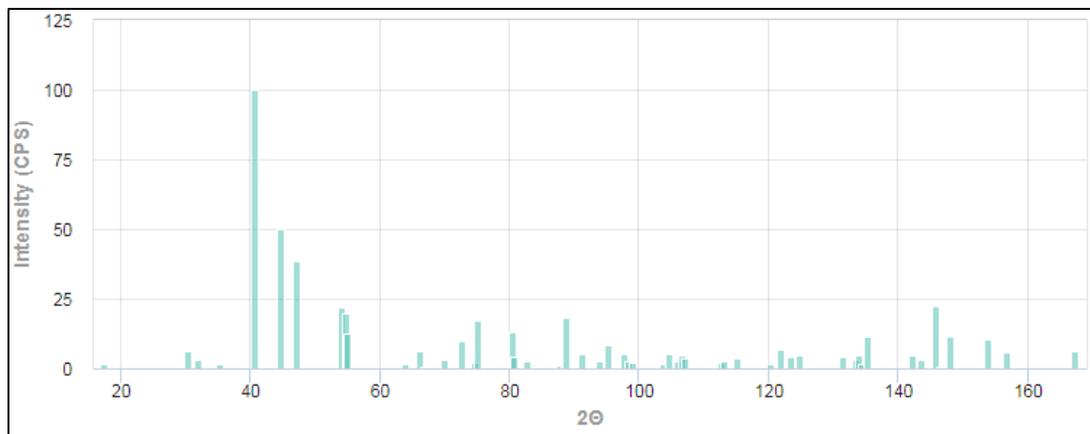
En la figura 34 se muestran los difractogramas obtenidos para cada uno de los sólidos, en las que el color rojo representa la fase identificada de la zeolita respectiva como soporte, mientras que en la indicada con color azul se muestra el catalizador con la fase del fosforo de níquel. Se identificaron las fases respectivas a las zeolitas Beta, Faujacita, Ferrierita, MFI o ZSM-5, Mordenita y Offetita de acuerdo la base de datos del *International Centre for Diffraction Data (ICDD) pdf+4 2015*, según se muestra en la tabla 11, en la que además se indican la fórmula química correspondiente al soporte zeolítico, así como la relación Si/Al obtenida.

**Tabla 11.** Códigos de las fichas de referencia de la base de datos del ICCD en la identificación de los sólidos zeolíticos.

<b>Soporte</b>	<b># ficha ICCD</b>	<b>Señales °2θ</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Relación Si/Al</b>
BETA	00-056-0467	7 ; 20-30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>	0,50
FAU	00-039-1380	5-40	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · 8H <sub>2</sub> O	8,50
FER	00-044-0104	5-32	Na <sub>0.22</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>29.9</sub> O <sub>64.45</sub> · 9.9 H <sub>2</sub> O	14,95
MFI	04-017-8707	7-40 ; 45-60	Na <sub>4.5</sub> Al <sub>4.5</sub> Si <sub>91.5</sub> O <sub>192</sub> · 28.4 (H <sub>2</sub> O)	20,33
MOR	04-017-1315	6-37 ; 44-53	Na <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>21</sub> O <sub>48</sub> · 9.2H <sub>2</sub> O	7,00
OFF	01-070-1427	7-36	KCa <sub>0.92</sub> Mg <sub>0.82</sub> (Si <sub>13.52</sub> Al <sub>4.48</sub> O <sub>36</sub> ) · 9.84 H <sub>2</sub> O	3,02

## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de $H_2S$ ”

La fase del  $Ni_2P$  se identificó mediante la ficha 04-003-1863 (figura 33) observándose con señales de mayor intensidad entre  $40$  y  $55^\circ/2\theta$  respecto a las señales emitidas por el soporte zeolítico, por lo cual se puede inducir que la misma estaba presente en mayor proporción.



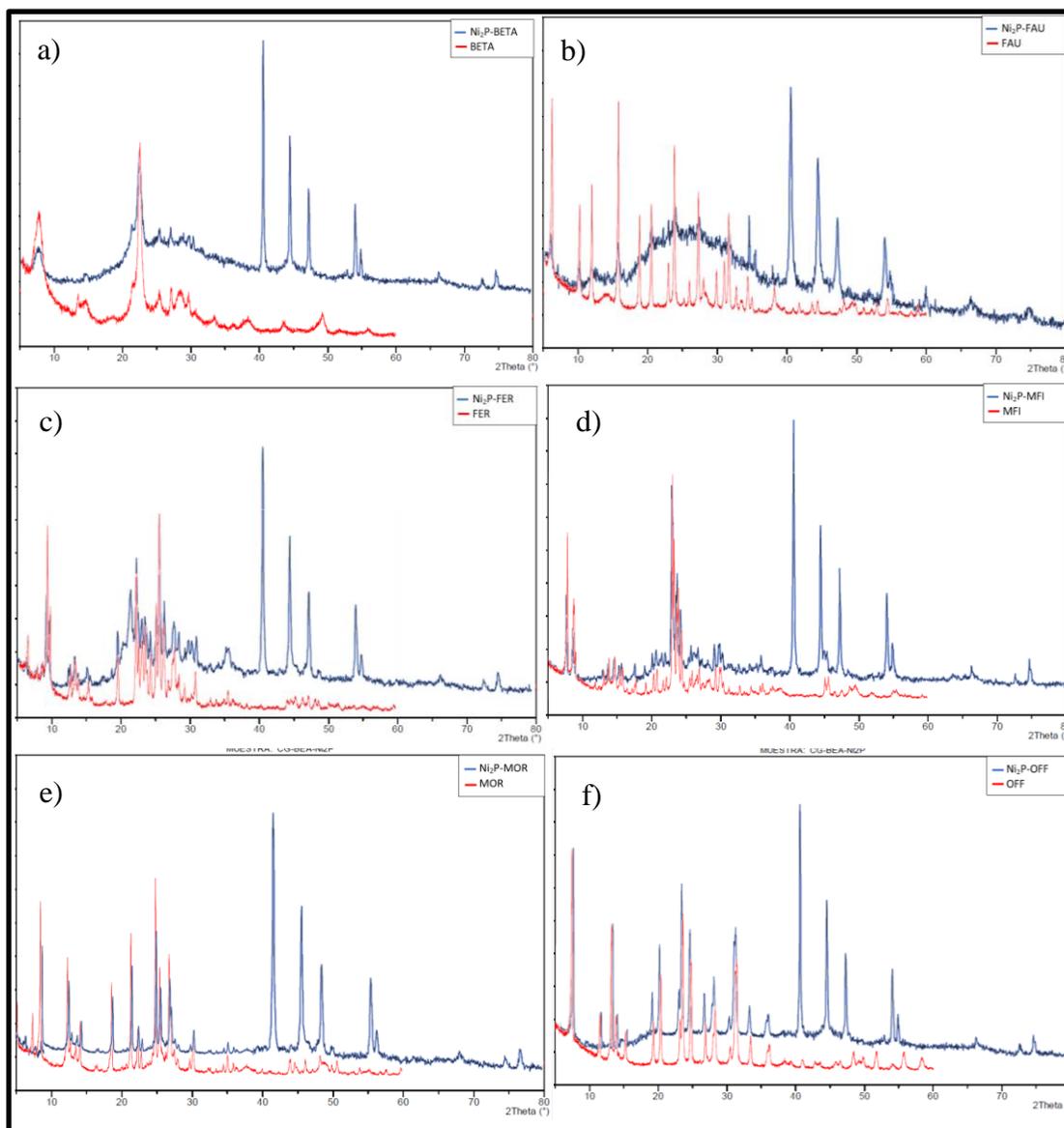
**Figura 33.** Ficha 04-003-1863 ICCD para la identificación de la fase de  $Ni_2P$ .

Para el catalizador  $Ni_2P$ -FAU se observó una pérdida en la cristalinidad del soporte, al no observarse una señal definida característica a la reportada para la zeolita según se observa en la figura 34 b), esto pudo deberse a la inestabilidad térmica del mismo ante la preparación de la fase del fosforo de níquel al ser sometido a las temperaturas utilizadas en la reducción a temperatura programada.

En cuanto a los catalizadores de  $Ni_2P$ -BETA y  $Ni_2P$ -FER, la pérdida de cristalinidad es menor al observar aun las señales correspondientes a las fases cristalinas de las zeolitas, sin embargo, con una menor definición e intensidad. Mientras que para los catalizadores de  $Ni_2P$ -MFI,  $Ni_2P$ -MOR Y  $Ni_2P$ -OFF la cristalinidad del soporte zeolítico se mantiene con mayor definición respecto a los casos anteriores, por lo que se puede decir que poseen mayor estabilidad térmica para ser tratados en la preparación de la fase de  $Ni_2P$  mediante reducción a temperatura programada.

## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

En general, el tratamiento térmico destruyó la fase cristalina de los soportes zeolíticos.



**Figura 34.** DRX obtenidos para los diferentes materiales catalíticos: a) BETA, Ni<sub>2</sub>P-BETA; b) FAU, Ni<sub>2</sub>P-FAU; c) FER, Ni<sub>2</sub>P-FER; d) MFI, Ni<sub>2</sub>P-MFI; e) MOR, Ni<sub>2</sub>P-MOR; f) OFF, Ni<sub>2</sub>P-OFF.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

### 6.1.2. Determinación de propiedades texturales por adsorción de N<sub>2</sub>

Se determinaron las propiedades texturales referentes al área BET (AE), volumen (Vp) y diámetro de poro (Dp) de las cuales los resultados obtenidos se muestran en la tabla 12, donde se indican además los valores teóricos reportados en la literatura.

**Tabla 12.** Propiedades texturales de cada uno de los soportes, determinadas mediante adsorción de N<sub>2</sub> así como los valores teóricos reportados en la literatura [48 – 53].

Soporte	AS (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	AS <sub>T</sub> * (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	Vp (cm <sup>3</sup> /g <sub>cat</sub> )	Aceciabilidad VP <sub>T</sub> * (%)	Dp (Å)
BETA	464	327	0,37	20,52	32
FAU	521	351	0,42	27,42	32
FER	319	255	0,28	10,01	35
MFI	275	295	0,21	9,81	31
MOR	225	391	0,24	12,27	43
OFF	320	318	0,26	15,09	32

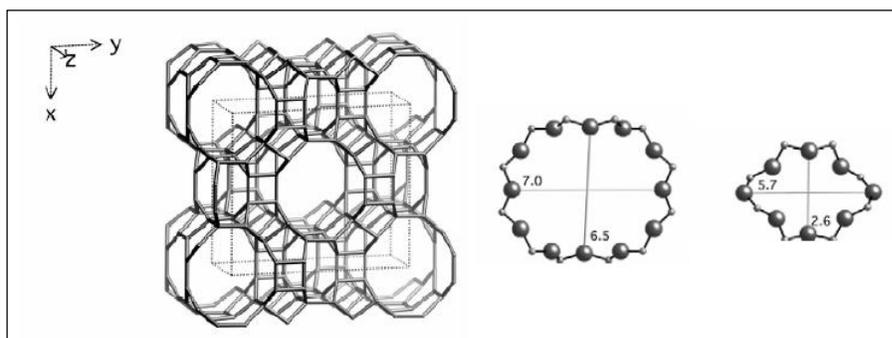
\* Los valores de área superficial específica se determinaron a partir del valor teórico reportado en m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> realizando la respectiva conversión a m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub> según se muestra en el anexo 10.2.

Los valores teóricos corresponden a la porción del volumen disponible dentro de la celda que puede ser ocupada por el centro de una molécula de agua (esférica) (radio = 1.4 Å). El volumen disponible es el volumen de la celda unitaria restante después de restar los volúmenes de la esfera atómica de van der Waals [48 - 53].

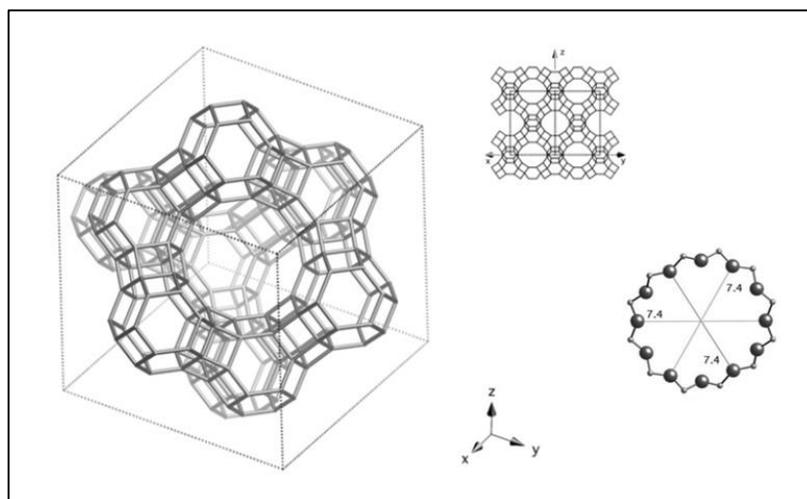
Se puede observar que la zeolita Faujacita posee mayor área superficial específica y mayor volumen de poro considerando, además, se obtuvo como el único soporte en el que se perdió la fase cristalina luego de incorporar el Ni<sub>2</sub>P. Mientras que el soporte con menor área específica fue la Mordenita, esta a su vez presentó un mayor diámetro de poro. Tomando ambos soportes con fines prácticos de comparación, pues aunque poseen una relación Si/Al cercana en orden de magnitud según se observa en la tabla 11, sus propiedades texturales difieren de tal modo que resultan en los extremos de los resultados obtenidos en cuanto a área superficial y diámetro de poro, diferencias que se explican tomando en cuenta el tipo de estructura cristalina, ya que la Mordenita de configuración ortorrómbica presenta dos canales unidimensionales en dirección [001], con tamaños diferentes: el primero formado por doce (12) átomos de oxígeno con un

## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de $H_2S$ ”

tamaño de  $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$ , los cuales intersectan con las llamadas cavidades laterales formadas por anillos de ocho (8) átomos de oxígeno con un tamaño de  $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$  según se observa en la figura 35 [54]. . Mientras que la Faujacita de configuración cúbica posee canales tridimensionales en dirección [111] formados por doce (12) átomos de oxígeno con un tamaño de  $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$  según se observa en la figura 36 [54].



**Figura 35.** Estructura zeolítica para el soporte de Mordenita.



**Figura 36.** Estructura zeolítica para el soporte de Faujacita.

En cuanto a los resultados de área superficial, estos varían de  $225$  a  $521 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ , considerando la relación Si/Al reportada en la tabla 11, se ha reportado que los soportes con menor cantidad de aluminio, es decir, mayor relación Si/Al, presentan menor área superficial específica debido a que se distorsiona la red porosa del material conllevando



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

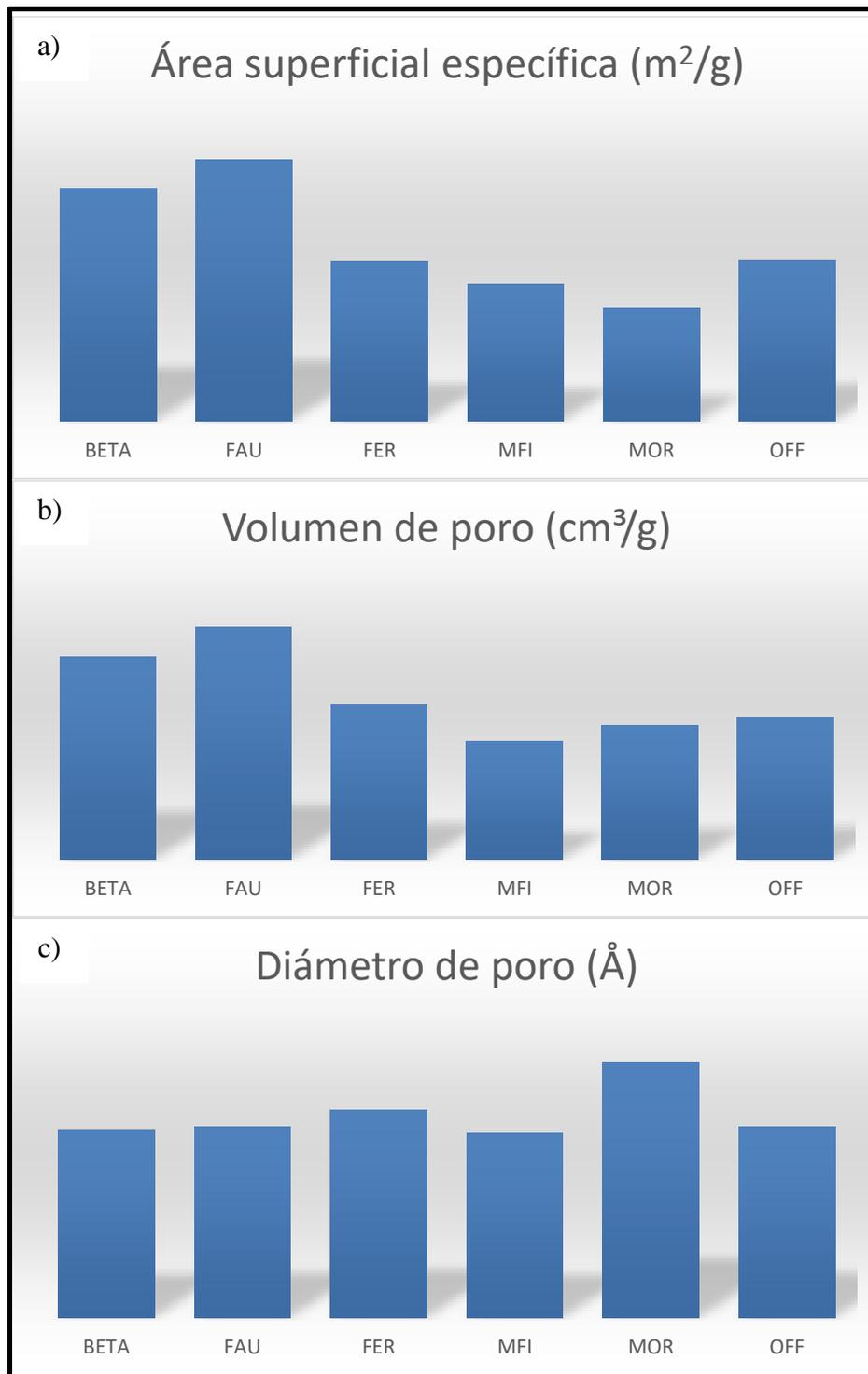
a la obtención de zeolitas con bajo orden estructural y poca área superficial <sup>[36]</sup>. Se observó que para el soporte MFI, con una relación Si/Al de 20,33 el área superficial fue de 275 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub> cercana en orden de magnitud al obtenido de forma teórica de 295 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>, siendo además el soporte con menor volumen y diámetro de poro.

En cuanto a la determinación del diámetro de poro, se observó que para los soportes BETA, FAU, MFI y OFF este se encontró entre 31 y 32 Å, mientras que para para la Ferrierita y Mordenita fue mayor, en el orden de 35 y 43 Å respectivamente, difiriendo así de forma significativa en cuanto a los anteriores.

Tomando en cuenta los resultados de difracción de rayos X obtenidos para la incorporación de la fase activa de Ni<sub>2</sub>P, uno de los soportes de mayor estabilidad térmica fue el de MFI, mientras que el de menor estabilidad el de Faujacita. Estos resultados pueden explicarse considerando la accesibilidad al volumen de poro representada en porcentaje en la tabla 12, en la que la Faujacita posee una accesibilidad del 27,42 % siendo la mayor de todas, se obtuvo que, al colocar la fase activa, esta quedó incorporada dentro de la estructura cristalina y no sobre la superficie, mientras que en la MFI la accesibilidad al volumen de poro es del 9,81 % correspondiendo al menor valor, se puede decir, que este en el soporte que posee mejores propiedades texturales para la incorporación de la fase activa de Ni<sub>2</sub>P.

Con el fin de obtener una mejor visualización de los resultados los mismos se expresaron de forma gráfica en la figura 37.

“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”



**Figura 37.** Representación de las propiedades texturales: a) Área BET (AE); b) Volumen de poro (Vp); c) Diámetro de poro (Dp).



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

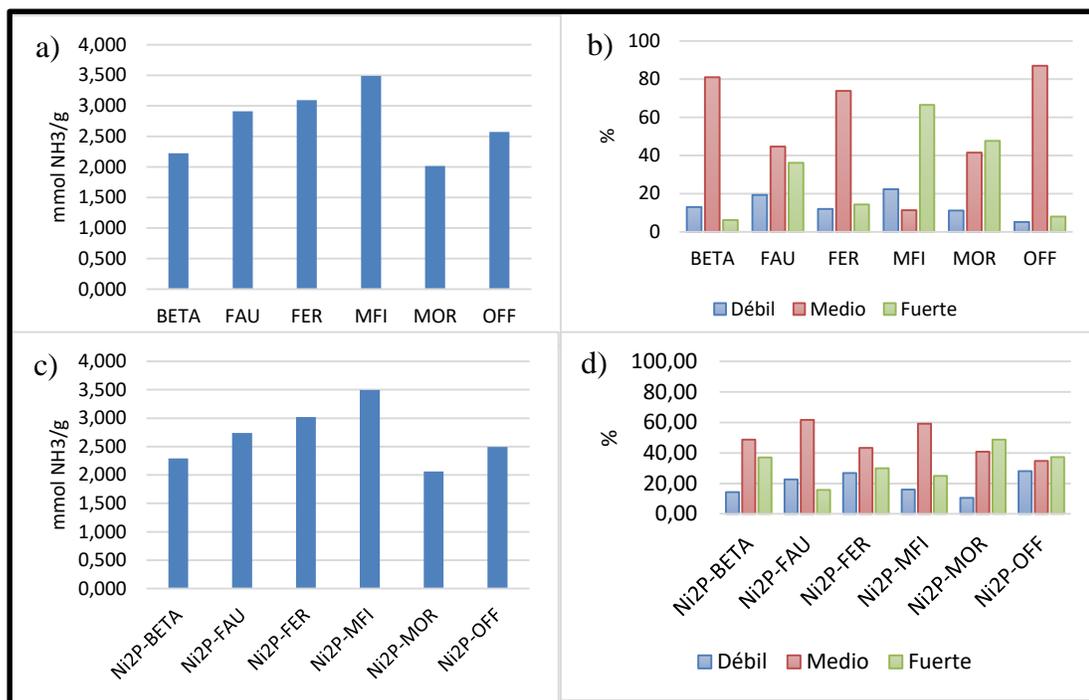
### 6.1.3. Determinación de acidez mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

Los resultados obtenidos en la determinación de la acidez para los soportes zeolíticos se muestran en la figura 38, de las que se pueden ordenar los mismos en orden creciente de acidez de la siguiente manera: MOR < BETA < OFF < FAU < FER < MFI, teniendo así al soporte de Mordenita como el menos ácido con una distribución de centros entre medios y fuertes al 41 % y 48 % respectivamente según se observa en la figura 38 b), mientras que en el soporte MFI la mayor contribución de acidez es dada por centros fuertes, con un 66 %.

Al determinar la acidez luego de incorporar la fase activa de Ni<sub>2</sub>P, se mantuvieron los mismos resultados, teniendo que Ni<sub>2</sub>P-MOR < Ni<sub>2</sub>P-BETA < Ni<sub>2</sub>P-OFF < Ni<sub>2</sub>P-FAU < Ni<sub>2</sub>P-FER < Ni<sub>2</sub>P-MFI, sin embargo, se observó una redistribución de los centros ácidos para todas las zeolitas exceptuando la Mordenita, en la que siendo soporte de menor acidez, la mayor contribución está dada por centros fuertes con un 49 % como se observa en la figura 38 d).

En cuanto a la redistribución mencionada, tomando el soporte de MFI como el de mayor acidez, lo cual es congruente con los resultados obtenidos en DRX para la relación de Si/Al y de área superficial BET, en el mismo se observó un mayor aporte por centros medios con un 59 %, con una disminución de centros fuertes a 25 %. Mientras en los soportes de BETA, FAU, FER y OFF, la redistribución va de centros medios a centros fuertes y débiles.

“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”



**Figura 38.** Representación de: a) Acidez total de las zeolitas como soportes; b) Distribución porcentual de los centros ácidos en las zeolitas como soportes; c) Acidez total de los sólidos soportados con la fase de Ni<sub>2</sub>P; d) Distribución porcentual de los centros ácidos en los sólidos soportados con la fase de Ni<sub>2</sub>P

De este modo, se obtuvo al soporte de Mordenita como uno de los de mayor estabilidad al no observar cambios significativos en cuanto a la determinación de acidez.

## 6.2. Pruebas de actividad de los sólidos catalíticos

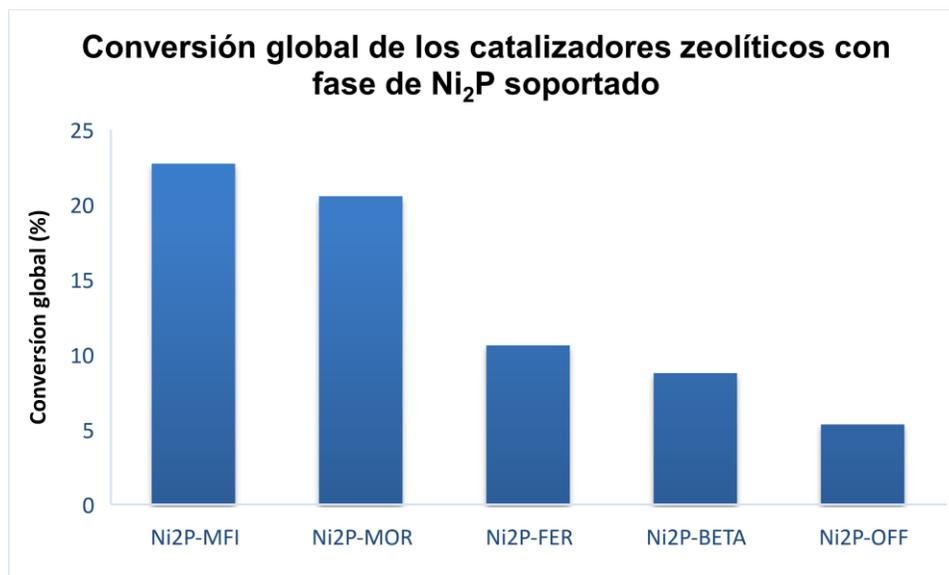
En la tabla 13 se muestra el balance de masas en función de moles de n-octano así como el porcentaje de conversión global del mismo para cada uno de los catalizadores en las pruebas realizadas, en las que la conversión mayor fue obtenida para el catalizador de Ni<sub>2</sub>P-MFI con un 23 %, mientras que para el de Ni<sub>2</sub>P-FAU fue del 0 %.

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

**Tabla 13.** Balance de masa de n-octano y porcentaje de conversión global para cada una de las pruebas realizadas.

<b>Catalizador</b>	$\eta_i$ <b>n-C<sub>8</sub></b>	$\eta_f$ <b>n-C<sub>8</sub></b>	<b>Moles conv</b>	<b>Moles prod_gas</b>	<b>Moles prod_líq</b>	<b>Conversión global (%)</b>
<i>Ni<sub>2</sub>P-BETA</i>	0,089	0,081	0,008	0,000	0,008	9
<i>Ni<sub>2</sub>P-FAU</i>	0,089	0,089	0,000	0,000	0,000	0
<i>Ni<sub>2</sub>P-FER</i>	0,090	0,080	0,010	0,001	0,009	11
<i>Ni<sub>2</sub>P-MFI</i>	0,092	0,071	0,021	0,002	0,019	23
<i>Ni<sub>2</sub>P-MOR</i>	0,097	0,077	0,020	0,001	0,019	21
<i>Ni<sub>2</sub>P-OFF</i>	0,096	0,091	0,005	0,000	0,005	5

En la figura 39 se representan de forma descendente los resultados obtenidos de conversión global en a que se observa el siguiente orden de reactividad Ni<sub>2</sub>P-MFI > Ni<sub>2</sub>P-MOR > Ni<sub>2</sub>P-FER > Ni<sub>2</sub>P-BETA > Ni<sub>2</sub>P-OFF.



**Figura 39.** Representación gráfica del porcentaje de conversión global de los catalizadores zeolíticos con fase de Ni<sub>2</sub>P soportado.

En la tabla 14 se pueden observar los balances de masa para la distribución de producto gaseoso y líquido respectivamente del catalizador Ni<sub>2</sub>P-MFI para la tercera



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

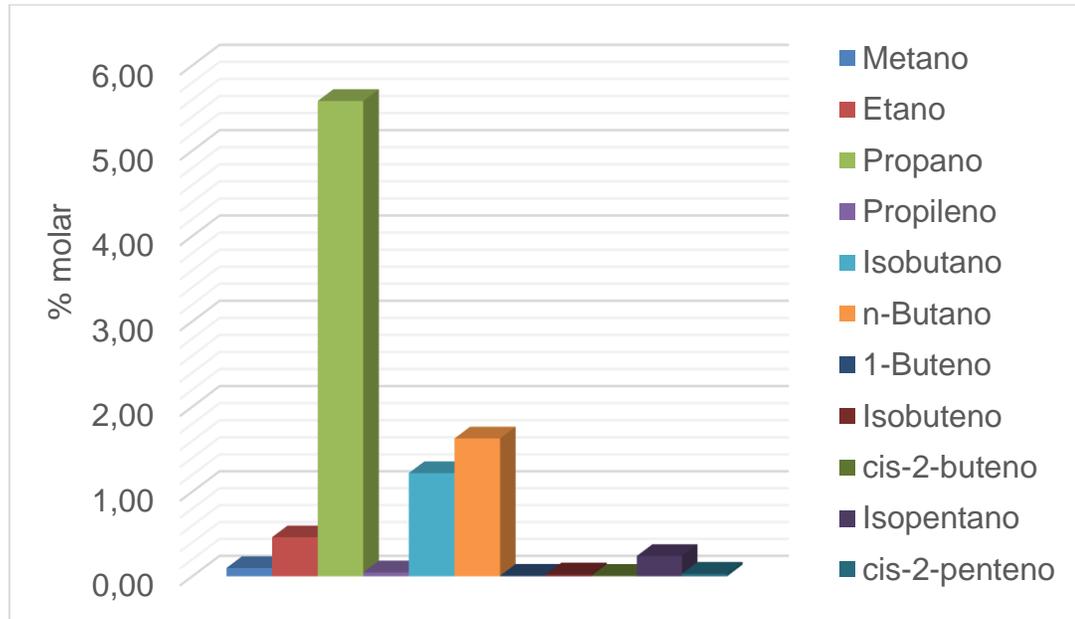
muestra tomada (para los balances de masa de todas las muestras tomadas, así como de los otros catalizadores evaluados, ver anexo 10.3), mientras que la distribución de productos obtenidos se muestra de forma gráfica en las figuras 40 y 41.

**Tabla 14.** Balance de masa para productos los productos obtenidos en la tercera muestra tomada de la prueba de actividad del Ni<sub>2</sub>P-MFI.

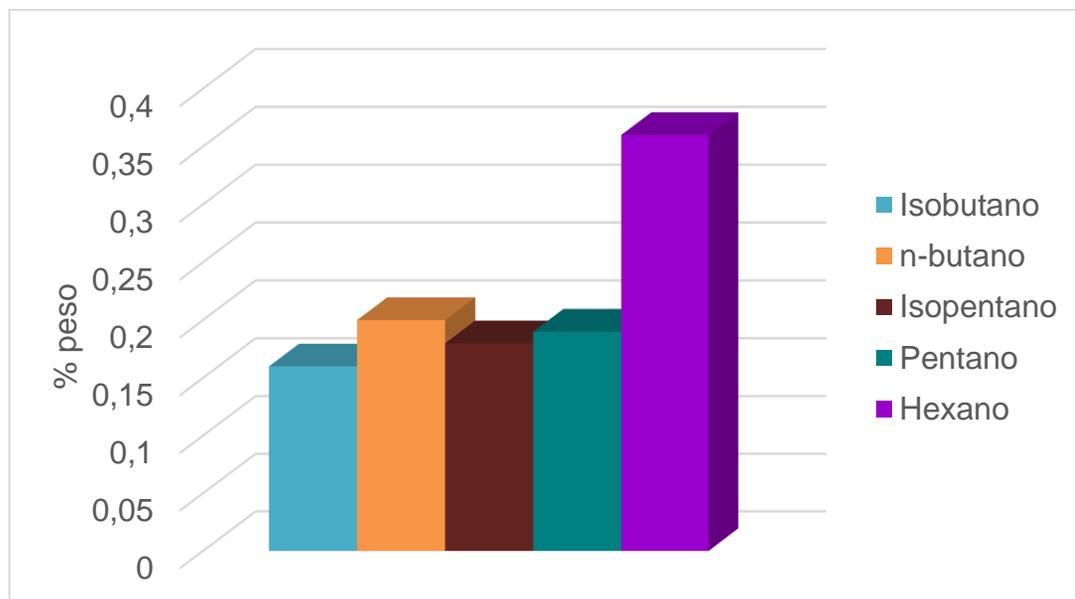
<b>PRODUDTO GASEOSO</b>			<b>PRODUCTO LÍQUIDO</b>		
<b>Componente</b>	<b>MUESTRA 3</b>		<b>Componente</b>	<b>MUESTRA 3</b>	
	<b>%Molar</b>	<b>Moles</b>		<b>%Peso</b>	<b>Moles</b>
<i>Metano</i>	0,10	1,8E-05	-	-	-
<i>Etano</i>	0,46	8,4E-05	-	-	-
<i>Etileno</i>	-	-	-	-	-
<i>H<sub>2</sub></i>	83,68	-	-	-	-
<i>Propano</i>	5,58	1,0E-03	-	-	-
<i>CO<sub>2</sub></i>	-	-	-	-	-
<i>Propileno</i>	0,05	8,5E-06	-	-	-
<i>O<sub>2</sub></i>	-	-	-	-	-
<i>Isobutano</i>	1,22	2,2E-04	<i>Isobutano</i>	0,16	0,0028
<i>n-Butano</i>	1,63	3,0E-04	<i>n-butano</i>	0,20	0,0034
<i>Acetileno</i>	-	-	-	-	-
<i>T-2-Buteno</i>	-	-	-	-	-
<i>1-Buteno</i>	0,01	1,3E-06	-	-	-
<i>1-Isobuteno</i>	0,02	4,0E-06	-	-	-
<i>C-2-Buteno</i>	0,01	1,1E-06	-	-	-
<i>N<sub>2</sub></i>	-	-	-	-	-
<i>Isopentano</i>	0,24	4,4E-05	<i>Isopentano</i>	0,18	0,0031
<i>n-Pentano</i>	-	-	<i>Pentano</i>	0,19	0,0033
<i>CO</i>	1,44	-	-	-	-
<i>1,3-Butadieno</i>	-	-	-	-	-
<i>T-2-Penteno</i>	-	-	-	-	-
<i>1-Penteno</i>	-	-	-	-	-
<i>C-2-Penteno</i>	0,03	5,6E-06	-	-	-
<i>C<sub>6+</sub></i>	-	-	<i>Hexano</i>	0,36	0,0062
-	-	-	<i>Heptano</i>	0,56	-
<i>Tolueno</i>	0,82	-	<i>Tolueno</i>	89,36	-
-	-	-	<i>3-etil-hexano</i>	0,12	-
<i>n-Octano</i>	0,03	-	<i>n-octano</i>	8,14	0,0713*
<i>H<sub>2</sub>S</i>	4,68	-	-	-	-
-	-	-	<i>Etil-benceno</i>	0,08	-
-	-	-	<i>m-xileno</i>	0,34	-
-	-	-	<i>p-xileno</i>	0,18	-
-	-	-	<i>o-xileno</i>	0,13	-
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>0,0017</b>	<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>0,0188</b>

\*El número de moles convertidos de n-octano no es incluido en la suma total de moles.

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**



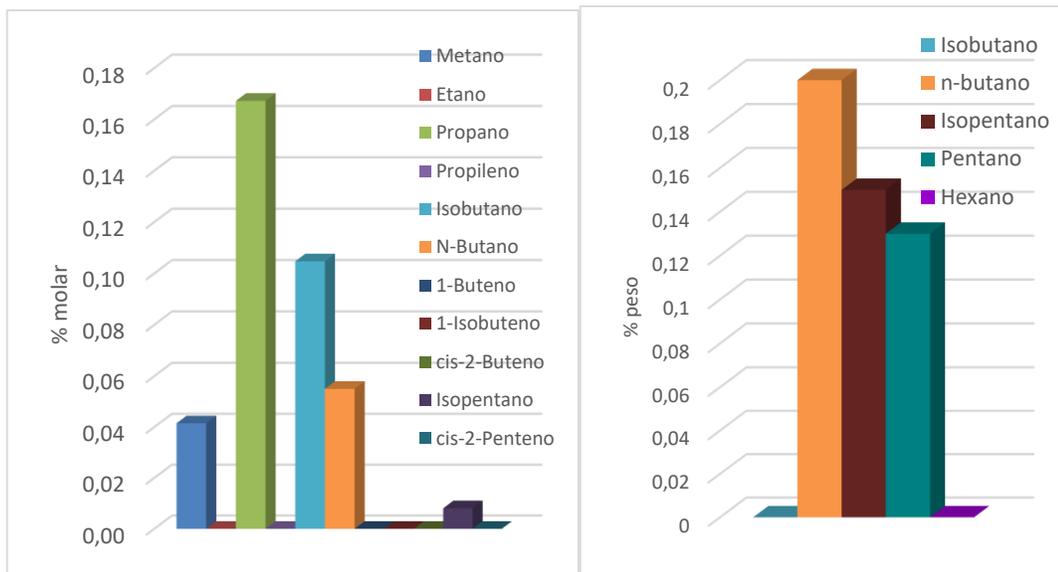
**Figura 40.** Distribución de productos gaseosos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni<sub>2</sub>P-MFI.



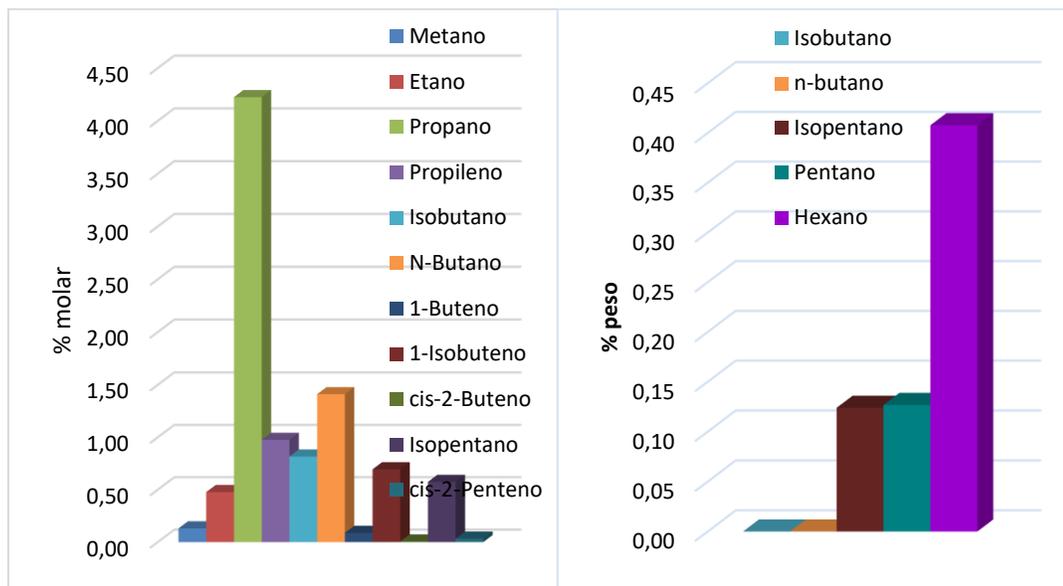
**Figura 41.** Distribución de productos líquidos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni<sub>2</sub>P-MFI.

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

A fines prácticos de comparación entre los soportes de los catalizadores empleados, en las figuras 42 a 45 se muestran la distribución de productos obtenidos en cada una de las pruebas realizadas.

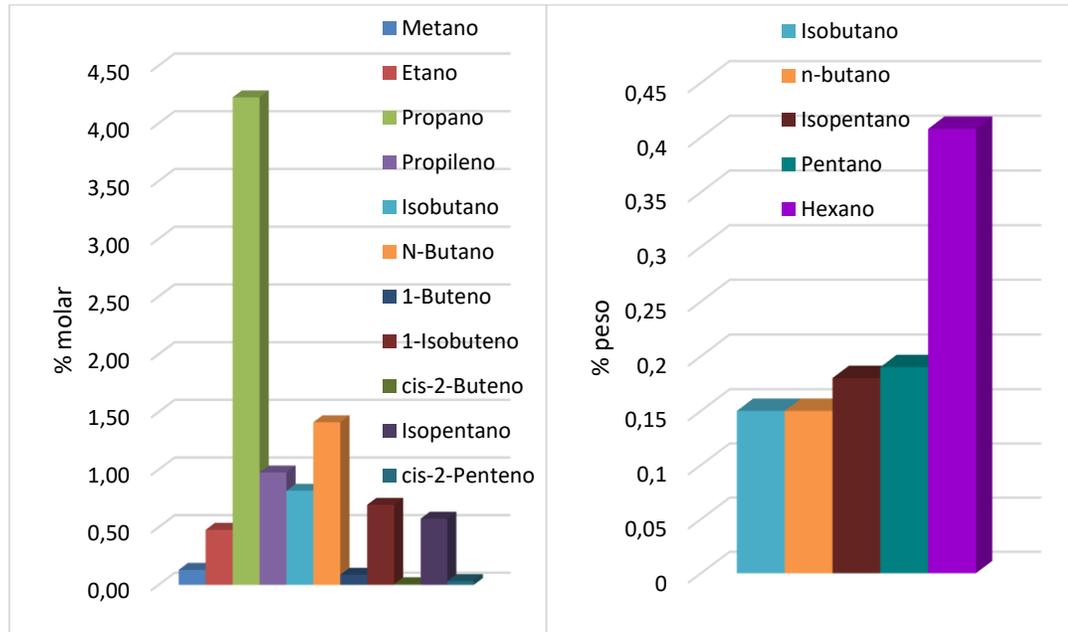


**Figura 42.** Distribución de productos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni<sub>2</sub>P-BETA: a) Producto gaseoso; b) Producto líquido.

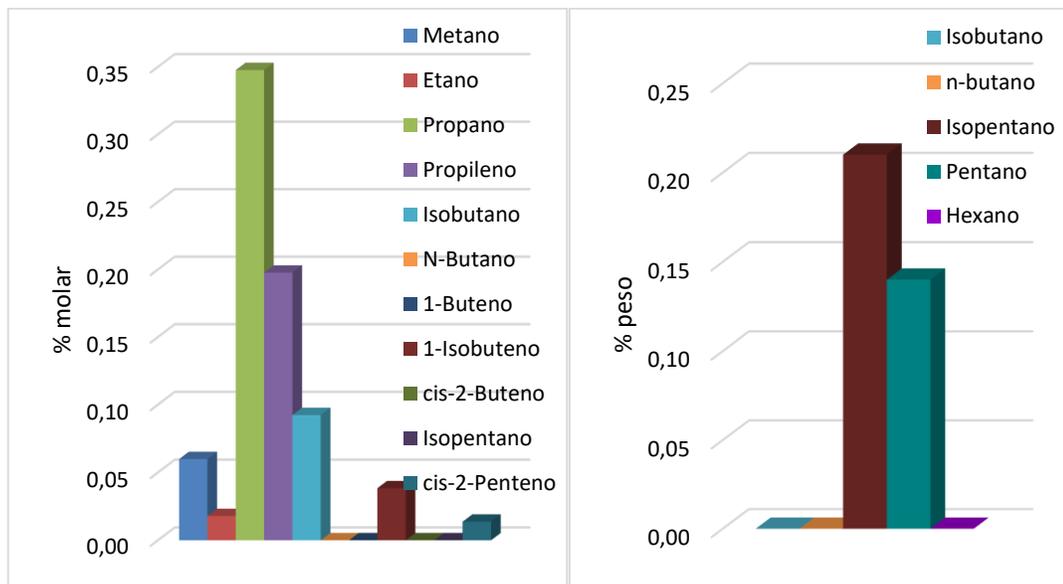


**Figura 43.** Distribución de productos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni<sub>2</sub>P-FER: a) Producto gaseoso; b) Producto líquido.

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**



**Figura 44.** Distribución de productos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni<sub>2</sub>P-MOR: a) Producto gaseoso; b) Producto líquido.



**Figura 45.** Distribución de productos para la tercera muestra tomada en la prueba de actividad del Ni<sub>2</sub>P-OFF: a) Producto gaseoso; b) Producto líquido.



## **“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

En general, no se obtuvieron evidencias de isomerización estructural del n-octano en ninguno de los catalizadores evaluados, la distribución de productos corresponde al craqueo del mismo, donde se observa una mayor proporción de propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) en el producto gaseoso, mientras que en el líquido la distribución se encuentra entre compuestos con 4, 5 y 6 átomos de carbono. Tales resultados se deben a que el porcentaje de níquel empleado fue muy alto respecto a los porcentajes utilizados eventualmente, ya que se ha encontrado que para porcentajes de Ni entre 2-4% la conversión de docecano es mayor al 70% con selectividades a isómeros de isododecano superiores al 65%, mientras que para el 15% en Ni la conversión de dodecano cae al 30% aumentando los productos de craqueo, considerando que el soporte empleado en este caso fue un silicoaluminofosfato SAPO-11 con área superficial de 122 m<sup>2</sup>/g y volumen de poro 0,21 cm<sup>3</sup>/g en el que la acidez de los sitios medios-fuertes disminuyó al incorporar el níquel, aumentando así la densidad de los sitios débiles disminuyendo la selectividad hacia productos de craqueo <sup>[46]</sup>.

Al haber obtenido porcentaje de conversión tan bajo, la eficiencia de los catalizadores utilizados no es óptima para ser empleados en reacciones de hidrotratamiento, en este caso, de hidroisomerización.



## **7. Conclusiones**

---

- El soporte de MFI presentó los mejores resultados en cuanto a propiedades texturales para la incorporación de la fase activa de Ni<sub>2</sub>P, al poseer menor área superficial específica y menor accesibilidad al volumen de poro respecto a los otros soportes utilizados. La fase cristalina de la zeolita Faujas fue destruida durante el tratamiento térmico de la preparación de la fase activa del fosforo de níquel, mientras que en los otros soportes de zeolitas Beta, Ferrierita y Ofrerita se observó una disminución en la cristalinidad de las mismas luego de la incorporación de la fase activa mediante reducción a temperatura programada (TPR). Mientras que, las zeolitas Mordenita y MFI o ZSM-5 presentaron mayor estabilidad térmica durante la incorporación de la fase activa del fosforo de níquel, ya que no se observó pérdida de la cristalinidad mediante los difractogramas respectivos. Teniendo que el soporte de Mordenita presentó mayor estabilidad al no observarse cambios significativos en la determinación de acidez luego de la incorporación de la fase activa de Ni<sub>2</sub>P, puesto que no se evidenció redistribución en la fuerza de los centros ácidos.
- Se obtuvo a los catalizadores de Ni<sub>2</sub>P-MFI y Ni<sub>2</sub>P-MOR como los de mayor reactividad con porcentajes de conversión del 23 y 21 % respectivamente, en los que se determinó además a los soportes utilizados como los más estables para la incorporación de la fase activa de fosforo de níquel.
- El mayor porcentaje de conversión de n-octano correspondió al 23% para el catalizador de Ni<sub>2</sub>P-MFI con una distribución de producto líquido menor al 0,50% en peso para compuestos con un número igual y/o menor a seis (6) átomos de carbono.



## “Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de $H_2S$ ”

### 8. Recomendaciones

---

- Realizar el perfil de reducción de una mezcla 2:1 y 1:1 de níquel-fósforo mediante reducción a temperatura programada (TPR) y así determinar la temperatura de reducción para la formación de la fase de fosforo de níquel ( $Ni_2P$ ).
- Evaluar la actividad de la fase activa de fosforo de níquel preparándola en proporciones menores al 15% sobre soportes de Mordenita y MFI.
- Realizar pruebas de estabilidad térmica, así como la determinación de cristalinidad a los soportes de zeolitas Beta y Ferrierita para ser evaluados con una fase activa de fosforo de níquel en proporciones menores al 15%.
- Evaluar la actividad de catalizadores de fosforo de níquel ( $Ni_2P$ ) soportado sobre zeolitas bajo condiciones estándar de hidrotratamiento sin la presencia de azufre como  $H_2S$ .
- Emplear soportes de silicoaluminofosfatos como el SAPO-11 con fase activa soportada de fosforo de níquel en proporciones de Ni menores al 15%, ya que se ha encontrado que tales soportes poseen menor área específica y una densidad de centros ácidos en proporción media.



## **9. Referencias Bibliográficas**

---

- [1] Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEC). *World Oil Outlook 2013* (WOO 2013). [www.opec.org](http://www.opec.org)
- [2] *Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier B.V. Cap 7. 2010.
- [3] Devenish G. *Changes to America's Gasoline Pool*. Baker & O'Brien Incorporated. Presentación septiembre 2016, pág. 8.
- [4] Pugliaresi y Pyziur. *Gasoline Blending*. An EPRINC Prime. Junio 2015, pág. 4.
- [5] ДеnMaтpо para *The International Council on Clean Transportation (ICCT)*. Introducción a la Refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre. Octubre 2011.
- [6] Brunet S. y col. *On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review*. Applied catalysis A: General 278. 2005. Págs.143-172.
- [7] Shen H. y col. *The Desulfurization of Fluid Catalytic Cracking Gasoline by Extractive Distillation*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2012. Págs. 34:187-196,
- [8] Kalyanaraman y col. *Scanfining™ technology: a proven option for producing ultra-low sulfur clean gasoline*. ExxonMobil, Research and Engineering. Presentación abril 2014.
- [9] Abdo, S.F. *Selectfining Technology for Selective Gasoline Desulfurization*. 20<sup>th</sup> Annual Saudi-Japan Symposium. Diciembre 2010.



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

- [10] Martínez, N. y col. *Gasoline pool sulfur reduction and octane control with ISAL®*. Visión tecnológica. Vol. 7 No 2, 2000.
- [11] Galperin L.B. y col. *Hydroisomerization of n-decane in the presence of sulfur: Effect of metal–acid balance and metal location*. Applied Catalysis A: General 219, 2001. Págs. 79-88.
- [12] Galperin L.B. y col. *Hydroisomerization of n-decane in the presence of sulfur and nitrogen compounds*. Applied Catalysis A: General 209, 2001. Págs. 257–268.
- [13] Jacobs, P.A., *Metal Clusters in Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis*, In: Gates, B.C (Ed.), 29. Elsevier, Amsterdam, 1986. Pág. 357.
- [14] Chevron Corporation. *Motor gasoline Technical Review*. 2009.
- [15] Sifontes N. Funcionalidad y optimización de las variables operacionales de un catalizador de hidroconversión de naftas. [Tesis] Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, 2000.
- [16] Covenin 3457-99
- [17] Tier 3, [Consultado el 18 abril 2016]. Disponible en:  
<http://transportpolicy.net/index.php?title=US: Fuels: Diesel and Gasoline>
- [18] Euro 5, EURO 5 2003/17/EC: [Consultado el 18 abril 2016]. Disponible en:  
<http://transportpolicy.net/index.php?title=EU: Fuels: Diesel and Gasoline>
- [19] OPEC. *World Oil Outlook 2015 (WOO 2015)*. www.opec.org
- [20] Lipsch, JM JG, Schuit. GCA, J; Cat 15, 1969, pág. 163.
- [21] Schuit, G.C.A.; Gates, B.C., Alche Journal 19, 1973. pág, 417.
- [22] Voorhoeve, R.J.H.; Stuijver, J.C.M., J Cat 23, 1971, pág. 228.



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

- [23] Voorhoeve, R.J.H., J ; Cat 23, 1971, Pág. 236.
- [24] Delmon, B. y col. *On Chemistry and Uses of Molybdenum*, Int.Conf. 1979.
- [25] Delmon, B.; Bull Soc. Chim Belg 88, (1979, pág. 979.
- [26] Pirotte, D., et al.; Bull Soc Chim Belg 90. (1981) 1239.
- [27] Töpsoe Henrik, *The rol of Co-Mo-S tipe structures in hydrotreating catalysis*. Applied Catalysis A: General 322, 2007, págs. 3-8.
- [28] Knudsen K.G., CopperB., TöpsoeH. Applied Catalysis A: General 189, 1997, pág. 205.
- [29] Gruia Adrian (retired). *Handbook of Petroleum Processing*. Hydrotreating Cap. 8.
- [30] Babich, I.V., Moulijn, J.A. *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review*. Fuel 82, 2003, págs. 607-631.
- [31] Song, C. *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catalysis Today 86, 2003, págs. 211-263.
- [32] Ramos, M<sup>a</sup> J. Hidroisomerización de n-octano con catalizadores zeolíticos de Paladio y Platino. [Tesis Doctoral]. Ciudad Real: Universidad de Castilla la Mancha, Facultad de Ciencias Químicas, 2005.
- [33] Baltanas, y col. *Ind. Eng. Res.* 28, 1989, pág. 899.
- [34] Valero C. Reducción Catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> sobre zeolitas del tipo MFI sustituidas isomórficamente con Fe. [Tesis doctoral]. Mérida: Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, 2008.
- [35] IZA. *Zeolite Framework Types*. [Consultado el 08 octubre 2018]. Disponible en: [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php)



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

- [36] Hidalgo E. Ma. Estudio de catalizadores aluminosilicatos zeolíticos preparados con diferentes agentes directores de síntesis y sus actividades catalíticas en reacciones de química fina. [Tesis]. Cumaná: Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, 2012.
- [37] Oyama T. y col. *Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review*. Catalysis Today 143, 2009, págs. 94–107.
- [38] Oyama T. *Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides*. Journal of Catalysis 216, 2003, págs. 343–352.
- [39] Calles M. Hidroisomerización de n-parafinas con catalizadores tipo zeolite. [Tesis Doctoral] Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas. Madrid, España, 1994.
- [40] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Principios de Análisis Instrumental. 6° Ed. 2008.
- [41] Isernia L. Área superficial y estructura porosa por fisisorción en sistemas gas-sólido. [Tesis Doctoral]. Mérida: Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, 2000.
- [42] Micromeritics. *Temperature Programmed Reducction (TPR) adn Temperature Programmed Desorption (TPD) Techniques*. Application Note Number 60.
- [43] Lugstein y col. *Hydroisomerization and cracking of n-octane and C8 isomers on Ni-containing zeolites*. Applied Catalysis A: General 176 (1999)119-128.
- [44] Patrigeon A. y col. *Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of n-heptane*. Catalysis Today 65, 2001, págs. 149–155.



**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

[45] Roldan R. y col. *Influence of acidity and pore geometry on the product distribution in the hydroisomerization of light paraffins on zeolites*. Applied Catalysis A: General 288, 2005, págs. 104–115.

[46] Tian S. y col. *Hydroisomerization of n-dodecane on a new kind of bifunctional catalyst: Nickel phosphide supported on SAPO-11 molecular sieve*. Fuel Processing Technology 122, 2014, págs.120–128.

[47] Zhang y col. *Ni<sub>2</sub>P clusters on zeolite nanosheet assemblies with high activity and good stability in the hydrodesulfurization of 4,6- dimethyldibenzothiophene*. Journal of Catalysis 338 (2016) 210–221.

[48] IZA. Framework Type \*BEA. [Consultado el 08 octubre 2018] disponible en: [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework\\_vol.php?STC=BEA](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_vol.php?STC=BEA)

[49] IZA. Framework Type FAU. [Consultado el 08 octubre 2018] disponible en: [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework\\_vol.php?STC=FAU](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_vol.php?STC=FAU)

[50] IZA. Framework Type FER. [Consultado el 08 octubre 2018] disponible en: [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework\\_vol.php?STC=FER](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_vol.php?STC=FER)

[51] IZA. Framework Type MFI. [Consultado el 08 octubre 2018] disponible en: [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework\\_vol.php?STC=MFI](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_vol.php?STC=MFI)

[52] IZA. Framework Type MOR. [Consultado el 08 octubre 2018] disponible en: [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework\\_vol.php?STC=MOR](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_vol.php?STC=MOR)

[53] IZA. Framework Type OFF. [Consultado el 08 octubre 2018] disponible en: [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework\\_vol.php?STC=OFF](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_vol.php?STC=OFF)

[54] Baerlocher Ch. y col. *Atlas of zeolite framework types*. IZA. Revisión, 6ta edición, 2007.



“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

## 10. Anexos

**10.1.** Cálculos correspondientes a la determinación de las sales de Ni y P a emplear en la incorporación de la fase activa de Ni<sub>2</sub>P.

**Tabla 15.** Datos empleados en los cálculos.

Dato	Valor
%Ni	15
Relación Ni:P	2:1
M: Ni (g/mol)	58,69
M: P (g/mol)	30,97
M: Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g/mol)	290,81
M:(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (g/mol)	132,06
g sólido	> 1
cc sólido	2,5

**Tabla 16.** Determinación de gramos teóricos de las sales de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

Soporte	Vr (mL)	Vol H <sub>2</sub> O (mL)	Cantidad de sólido (g)	Ni (g)	Gramos teóricos	
					Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (g)
BEA	0,46	0,66	1,426	0,21	1,060	0,963
FAU	1,08	1,24	1,145	0,17	0,851	0,773
FER	0,58	0,95	1,644	0,25	1,222	1,110
MFI	0,54	0,70	1,301	0,20	0,967	0,878
MOR	0,82	0,90	1,094	0,16	0,813	0,738
OFF	0,56	0,82	1,471	0,22	1,093	0,993

**10.2.** Conversión de área específica de m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> teórica a m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>.

Ecuación del factor de conversión de m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> a m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>.

$$AS_T\left(\frac{m^2}{g_{cat}}\right) = AS\left(\frac{m^2}{cm^3}\right) \times \frac{cm^3_{cat}}{g_{cat}} \quad (12)$$



“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

Ejemplo de cálculo para soporte BETA:

$$AS_T \left( \frac{m^2}{g_{cat}} \right) = 1868,08 \left( \frac{m^2}{cm^3} \right) \times \frac{2,50 \text{ cm}^3_{cat}}{1,426 \text{ g}_{cat}} = 327 \frac{m^2}{g_{cat}}$$

Los resultados obtenidos para los otros soportes se muestran en la tabla 17.

**Tabla 17.** Conversión de area específica a m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub> para 2,50 cm<sup>3</sup> de sólido.

Soporte	g <sub>cat</sub>	AS <sub>T</sub> (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	AS <sub>T</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )
BEA	1,426	1865,08	327
FAU	1,145	1608,34	351
FER	1,644	1675,85	255
MFI	1,301	1533,61	295
MOR	1,094	1711,21	391
OFF	1,471	1873,95	318

**10.3.** Determinación de la curva de calibración para la identificación de gases de refinería mediante cromatografía de gases.

Método de cálculo: Normalización de áreas con factor de respuesta <sup>[40]</sup>.

Ecuaciones:

$$\text{Factor de respuesta: } Fr_A = \frac{W_A}{A_A} \quad (13)$$

$$\text{Normalización: } \%A_A = \frac{A_A \times Fr_A}{\sum_n (A_n \times Fr_n)} \quad (14)$$

Dónde: Fr<sub>A</sub>: Factor de respuesta

W<sub>A</sub>: Composición del componente A

A<sub>A</sub>: Área del componente A

Ejemplo de cálculo:

Determinación del factor de respuesta para el n-Butano donde:

$$W_{n\text{-Butano}} = 1,990 \% \text{ molar}$$



“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”

$$Fr_{n-Butano} = \frac{W_{n-Butano}}{A_{n-Butano}} = \frac{1,990}{3191,019} = 6,24 \times 10^{-4}$$

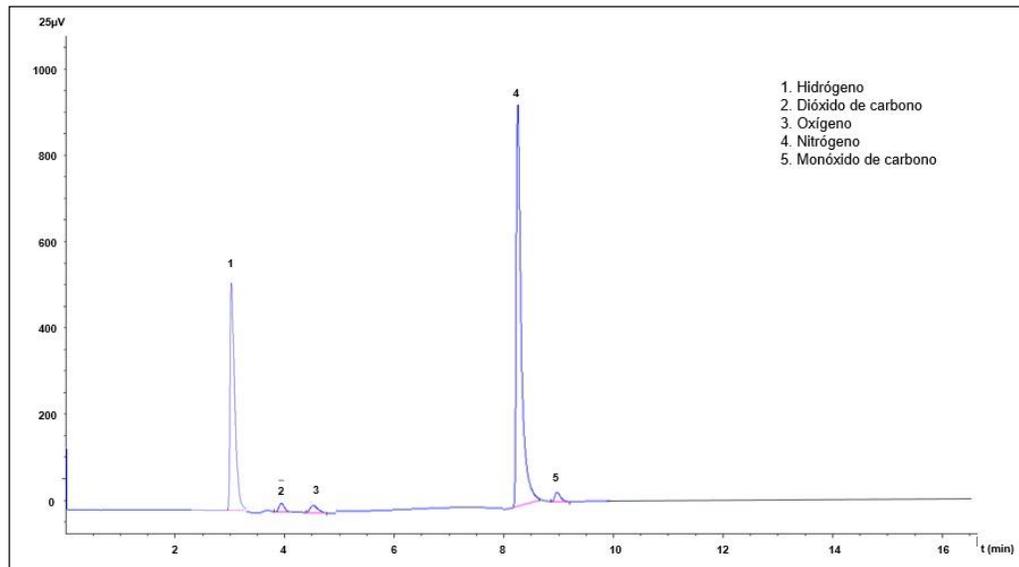
Los resultados obtenidos para los otros componentes del patrón de gases se muestran en la tabla 18.

**Tabla 18.** Curva de calibración para la determinación de gases de refinería.

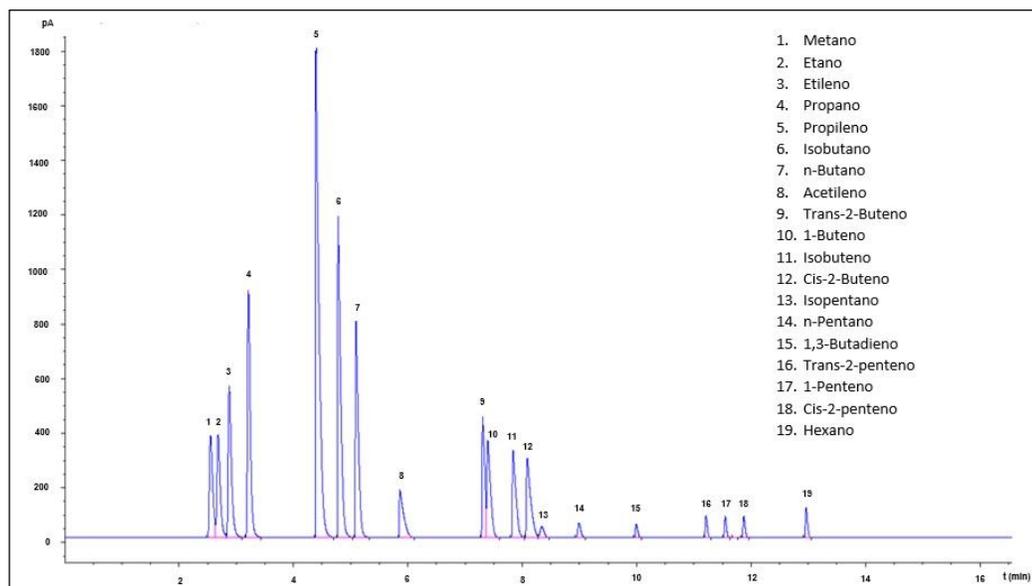
Componente	PM (g/mol)	%molar	tr (min)	Área (uA)	Factor de respuesta	NA con Fr
Metano	16,04	3,990	2,472	1603,269	0,002489	0,0399
Etano	30,07	2,000	2,601	1565,93	0,001277	0,0200
Etileno	28,05	2,990	2,782	2339,409	0,001278	0,0299
H <sub>2</sub>	1,00	1,990	3,069	8,373	0,237669	0,0199
Propano	44,10	2,990	3,116	3547,095	0,000843	0,0299
CO <sub>2</sub>	44,01	0,101	3,703	824,816	0,000122	0,0010
Propileno	42,08	6,990	4,233	8105,824	0,000862	0,0699
O <sub>2</sub>	15,99	0,173	4,483	806,066	0,000215	0,0017
Isobutano	58,12	2,990	4,659	4719,524	0,000634	0,0299
n-Butano	58,12	1,990	4,979	3191,019	0,000624	0,0199
Acetileno	26,03	1,010	5,666	961,93	0,001050	0,0101
trans-2-Buteno	56,10	1,010	6,186	2,839	0,355759	0,0101
1-Buteno	56,10	0,998	7,187	1582,155	0,000631	0,0100
1-Isobuteno	56,10	0,998	7,286	1617,173	0,000617	0,0100
cis-2-Buteno	56,10	0,020	7,977	1606,72	0,000012	0,0002
N <sub>2</sub>	14,00	68,060	8,240	1,754	38,802737	0,6806
Isopentano	72,15	0,100	8,283	206,538	0,000484	0,0010
n-Pentano	72,15	0,100	8,915	210,538	0,000475	0,0010
CO	28,01	1,000	9,096	911,778	0,001097	0,0100
1,3-Butadieno	54,09	0,100	9,890	151,049	0,000662	0,0010
trans-2-Penteno	70,13	0,100	11,139	210,367	0,000475	0,0010
1-Penteno	70,13	0,100	11,483	203,395	0,000492	0,0010
cis-2-Penteno	70,13	0,100	11,812	205,825	0,000486	0,0010
C <sub>6</sub> +	86,18	0,100	12,924	289,611	0,000345	0,0010
<b>TOTAL</b>		<b>100,000</b>			<b>39,412420</b>	<b>1</b>

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fósforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

**10.3. Cromatogramas obtenidos para la muestra patrón en la determinación de la curva de calibración en la identificación de gases de refinería.**



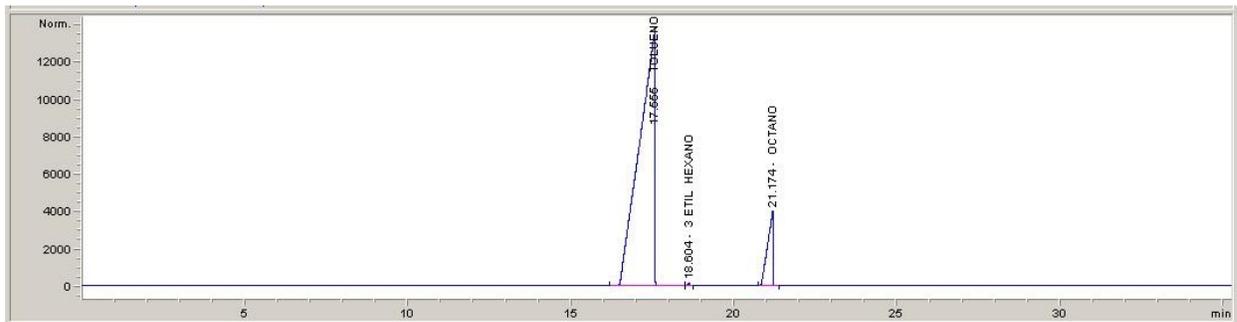
**Figura 46.** Cromatograma dado por la señal del TCD para la muestra patrón de gases de refinería.



**Figura 47.** Cromatograma dado por la señal del FID para la muestra patrón de gases de refinería.

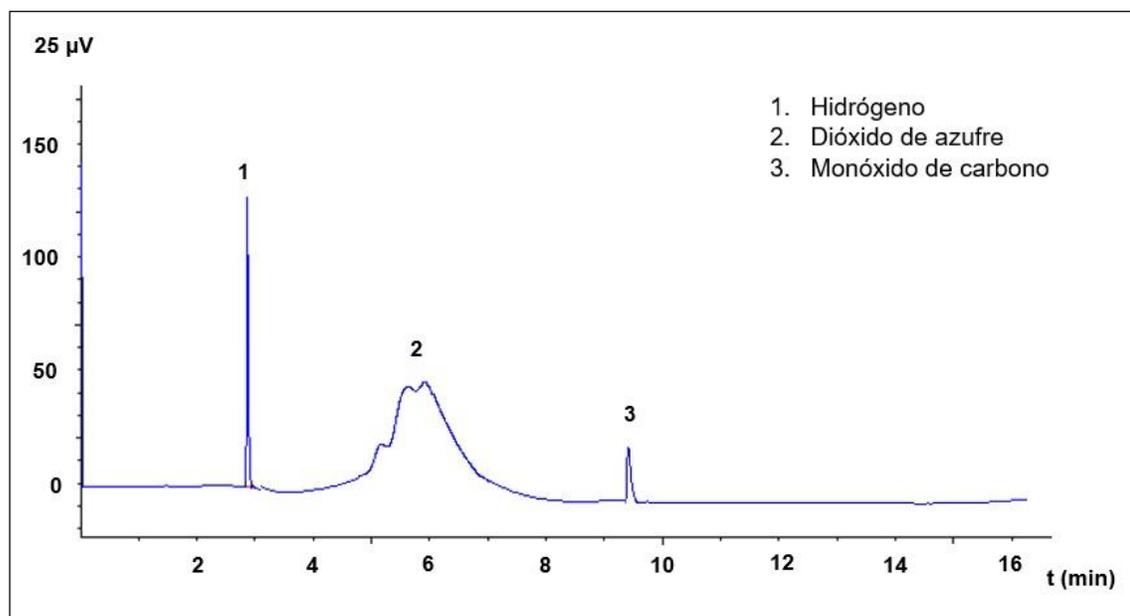
**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**

**10.6. Análisis PONA inicial de la alimentación utilizada.**



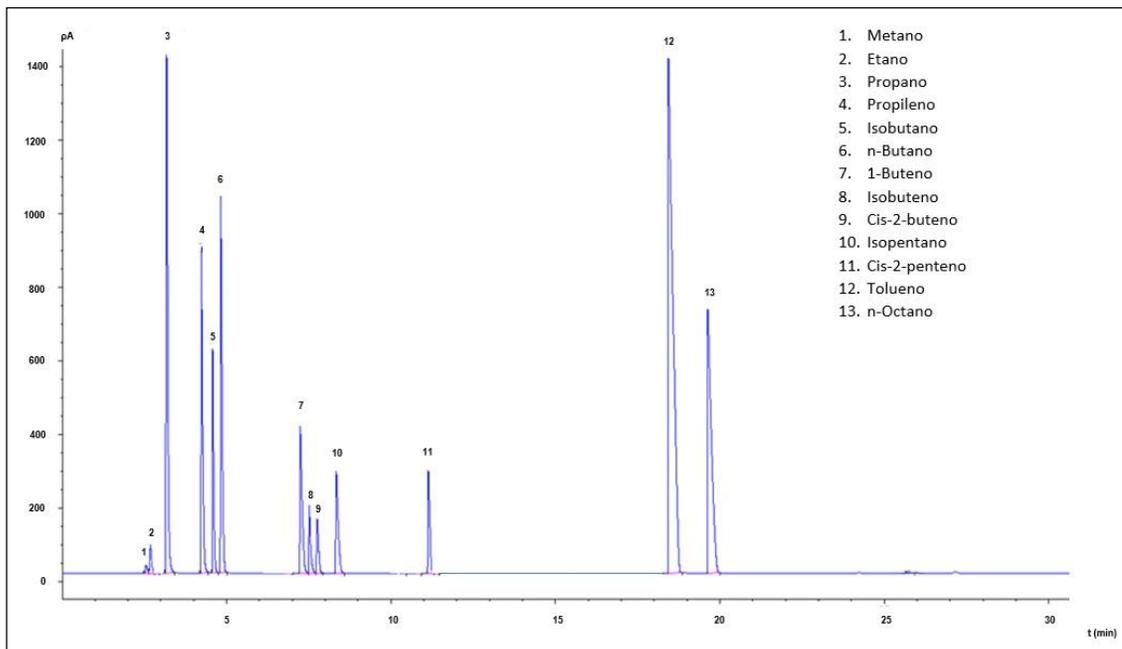
**Figura 48.** Cromatograma obtenido en el análisis inicial de la alimentación utilizada.

**10.7. Modelo de los cromatogramas obtenidos en la prueba de actividad del catalizador Ni<sub>2</sub>P-FER para las tomas de producto gaseoso.**



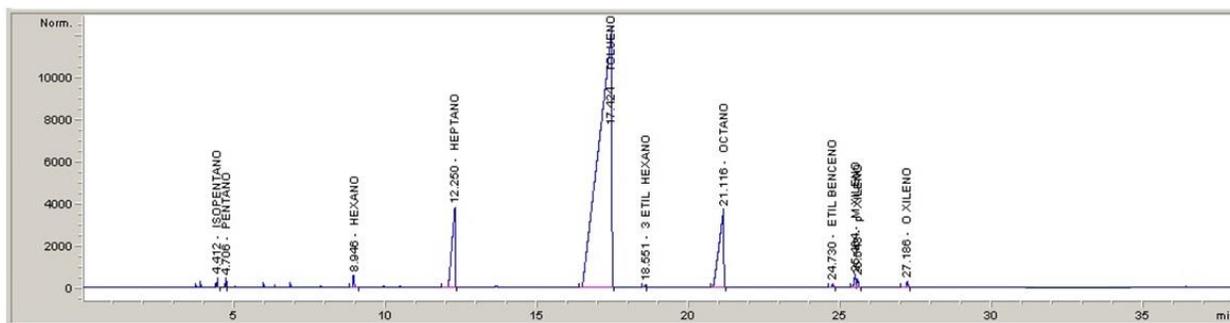
**Figura 49.** Cromatograma dado por la señal del TCD para la tercera toma de muestra en la prueba de actividad del catalizador Ni<sub>2</sub>P-FER.

**“Influencia del soporte zeolítico sobre la actividad del fosforo de níquel empleado en la reacción de isomerización de n-octano en presencia de H<sub>2</sub>S”**



**Figura 50.** Cromatograma dado por la señal del FID para la tercera toma de muestra en la prueba de actividad del catalizador Ni<sub>2</sub>P-FER.

**10.7. Modelo de los cromatogramas obtenidos en la prueba de actividad del catalizador Ni<sub>2</sub>P-FER para las tomas de producto líquido (análisis PONA)**



**Figura 51.** Cromatograma del análisis PONA para la tercera toma de muestra en la prueba de actividad del catalizador Ni<sub>2</sub>P-FER.

**10.4 Balances de masas para los catalizadores empleados en las pruebas de actividad catalítica.**

**Tabla 19.** Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-BETA.

Componente	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
	tr (min)	Área	%Molar	Moles*	tr (min)	Área	%Molar	Moles*	tr (min)	Área	%Molar	Moles*
Metano	2,54	16,76	0,04	<b>0,000003</b>	2,54	16,69	0,04	<b>0,000003</b>	2,54	16,67	0,04	<b>0,000003</b>
Etano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	2,91	396,95	94,34		2,87	396,25	94,18		2,87	399,48	94,94	
Propano	3,17	207,99	0,18	<b>0,000014</b>	3,17	201,82	0,17	<b>0,000014</b>	3,18	198,36	0,17	<b>0,000014</b>
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isobutano	4,58	177,12	0,11	<b>0,000009</b>	4,61	168,14	0,11	<b>0,000009</b>	4,62	165,29	0,10	<b>0,000008</b>
n-Butano	4,84	102,02	0,06	<b>0,000005</b>	4,87	92,05	0,06	<b>0,000005</b>	4,88	88,23	0,06	<b>0,000004</b>
Acetileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Isobuteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-Buteno	7,80	50,99	0,00	<b>0,000000</b>	7,87	43,66	0,00	<b>0,000000</b>	7,90	43,44	0,00	<b>0,000000</b>
N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isopentano	8,40	21,43	0,01	<b>0,000001</b>	8,49	17,20	0,01	<b>0,000001</b>	8,51	16,67	0,01	<b>0,000001</b>
n-Pentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	9,19	270,44	0,30		9,15	428,34	0,47		9,14	439,58	0,48	
1,3-Butadieno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>6</sub> +	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	18,74	3031,36	1,05		18,82	2503,93	0,86		18,86	1778,16	0,61	
n-Octano	19,73	203,12	0,07		19,86	258,60	0,09		19,93	228,84	0,08	
H <sub>2</sub> S	6,85	3533,31	3,84		6,75	3697,84	4,02		6,78	3229,82	3,51	
<b>TOTAL</b>			<b>100,00</b>	<b>0,000033</b>			<b>100,00</b>	<b>0,000032</b>			<b>100,00</b>	<b>0,000030</b>

\*Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 20.** Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-BETA.

Componente	PM (g/mol)	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
		tr (min)	Área	%Peso	Moles*	tr (min)	Área	%Peso	Moles*	tr (min)	Área	%Peso	Moles*
Isobutano	58,12	3,699	-	-	-	3,699				3,699			
Butano	58,12	3,86	656	0,21	<b>0,0036</b>	3,8	650	0,20	<b>0,0034</b>	3,76	652	0,20	<b>0,0034</b>
Isopentano	72,15	4,416	832	0,16	<b>0,0028</b>	4,42	826	0,16	<b>0,0028</b>	4,41	830	0,15	<b>0,0026</b>
Pentano	72,15	4,711	830	0,12	<b>0,0017</b>	4,71	833	0,12	<b>0,0017</b>	4,716	853	0,13	<b>0,0018</b>
Hexano	86,18	8,957	-	-	-	8,957	-	-	-	8,957	-	-	-
Heptano		12,77	-	-	-	12,77	-	-	-	12,77	-	-	-
Tolueno		17,434	357948	90,12	-	17,434	360796	90,12	-	17,42	358523	90,10	-
3-etil-hexano		18,565	519	0,12	-	18,465	512	0,12	-	18,5	521	0,12	
n-octano	114,23	21,124	385587	9,28	<i>0,0812</i>	21,114	384693	9,28	<i>0,0812</i>	21,116	3842166	9,30	<i>0,0814</i>
Etil-benceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m-xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
o-xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>TOTAL</b>				<b>100,00</b>	<b>0,0080</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0079</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0078</b>

\*Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 21.** Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-FAU.

Componente	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
	tr (min)	Área	%Molar	Moles*	tr (min)	Área	%Molar	Moles*	tr (min)	Área	%Molar	Moles*
Metano	2,54	205,83	0,51		2,5E+00	217,06	0,54		2,54	2,3E+02	0,57	
Etano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	2,85	399,17	94,87		2,9E+00	398,28	94,66		2,86	4,0E+02	94,61	
Propano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isobutano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Butano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Isobuteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isopentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Pentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	8,54	92,41	0,10		8,5E+00	84,60	0,09		8,57	9,5E+01	0,10	
1,3-Butadieno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>6+</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	18,45	1685,69	0,58		1,9E+01	1952,57	0,67		18,77	1,8E+03	0,63	
n-Octano	19,26	153,82	0,05		2,0E+01	163,88	0,06		19,76	1,6E+02	0,05	
H <sub>2</sub> S	6,05	3573,64	3,88		6,4E+00	3666,45	3,98		6,44	3,7E+03	4,04	
<b>TOTAL</b>			<b>100,00</b>				<b>100,00</b>				<b>100,00</b>	

\*Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 22.** Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-FAU.

Componente	PM (g/mol)	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
		tr (min)	Área	%Peso	Moles*	tr (min)	Área	%Peso	Moles*	tr (min)	Área	%Peso	Moles*
Isobutano	58,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butano	58,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isopentano	72,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentano	72,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexano	86,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	-	17,475	367562	89,68	-	17,491	353671	89,66	-	17,465	385367	89,69	-
3-etil-hexano	-	18,596	508	0,12	-	18,564	599	0,12	-	18,567	535	0,12	-
n-octano	114,23	21,164	413794	10,20	0,089	21,155	493494	10,22	0,089	21,182	497607	10,19	0,089
Etil-benceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m-xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
o-xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>TOTAL</b>				<b>100,00</b>	-			<b>100,00</b>				<b>100,00</b>	

\* Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 23.** Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-FER.

Componente	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles
Metano	2,54	35,74	0,09	<b>1E-05</b>	2,53740859	4,2E+01	0,10	<b>1E-05</b>	2,54	52,4788055	0,13	<b>2E-05</b>
Etano	2,67	313,96	0,40	<b>5E-05</b>	2,67142701	3,6E+02	0,46	<b>6E-05</b>	2,67	374,045334	0,48	<b>6E-05</b>
Etileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	2,91	343,29	81,59		2,85203576	3,4E+02	80,55		2,84	343,342957	81,60	
Propano	3,18	5502,54	4,64	<b>6E-04</b>	3,18196702	5,5E+03	4,61	<b>6E-04</b>	3,16	5012,17822	4,22	<b>5E-04</b>
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propileno	4,34	163,73	0,14	<b>2E-05</b>	4,32589054	1,1E+03	0,99	<b>1E-04</b>	4,22	1130,63049	0,97	<b>1E-04</b>
O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isobutano	4,62	1606,52	1,02	<b>1E-04</b>	4,62341452	1,1E+03	0,68	<b>8E-05</b>	4,56	1288,79541	0,82	<b>1E-04</b>
n-Butano	4,88	2237,76	1,40	<b>2E-04</b>	4,87770271	1,9E+03	1,19	<b>1E-04</b>	4,81	2262,8147	1,41	<b>2E-04</b>
Acetileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Buteno	7,02	40,99	0,03	<b>3E-06</b>	7,07197523	1,8E+02	0,11	<b>1E-05</b>	7,24	139,115112	0,09	<b>1E-05</b>
1-Isobuteno	7,56	79,35	0,05	<b>6E-06</b>	7,45492649	1,1E+03	0,70	<b>9E-05</b>	7,52	1125,90054	0,69	<b>9E-05</b>
C-2-Buteno	7,93	450,23	0,01	<b>7E-07</b>	7,89930296	3,8E+02	0,00	<b>6E-07</b>	7,75	464,281433	0,01	<b>7E-07</b>
N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isopentano	8,55	471,49	0,23	<b>3E-05</b>	8,49113655	9,7E+02	0,47	<b>6E-05</b>	8,32	1186,12219	0,57	<b>7E-05</b>
n-Pentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	9,74	4721,90	5,18		9,67539024	4,4E+03	4,88		9,64	3413,24829	3,74	
1,3-Butadieno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-Penteno	12,32	62,93	0,03	<b>4E-06</b>	12,3017063	5,1E+01	0,02	<b>3E-06</b>	12,16	67,1009598	0,03	<b>4E-06</b>
C <sub>6+</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	18,92	2025,73	0,70		18,0110607	2,1E+03	0,72		18,37	2014,71655	0,70	
n-Octano	19,97	134,93	0,05		18,5459805	1,8E+02	0,06		19,65	126,630859	0,04	
H <sub>2</sub> S	6,24	4112,79	4,47		6,19137639	4,1E+03	4,45		6,12	4124,52783	4,48	
<b>TOTAL</b>			<b>100,00</b>	<b>1E-03</b>			<b>100,00</b>	<b>1E-03</b>			<b>100,00</b>	<b>1E-03</b>

\*Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 24.** Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-FER.

Componente	PM (g/mol)	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
		t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*
Isobutano	58,12	3,699	-	-	-	2,699	-	-	-	3,699	-	-	-
Butano	58,12	3,852	-	-	-	3,852	-	-	-	3,86	-	-	-
Isopentano	72,15	4,415	579	0,13	<b>0,0018</b>	4,412	541	0,13	<b>0,0018</b>	4,4150	556	0,12	<b>0,0017</b>
Pentano	72,15	4,709	581	0,13	<b>0,0018</b>	4,706	554	0,13	<b>0,0018</b>	4,7090	532	0,13	<b>0,0018</b>
Hexano	86,18	8,955	1847	0,46	<b>0,0053</b>	8,946	1783	0,53	<b>0,0061</b>	8,9550	1892	0,41	<b>0,0047</b>
Heptano		12,267	28813	6,30	-	12,250	27124	6,45	-	12,277	29074	6,20	-
Tolueno		17,447	368091	82,54	-	17,424	361466	82,35	-	17,4340	35794	82,66	-
3-etil-hexano		18,567	535	0,12	-	18,551	538	0,12	-	18,564	518	0,12	-
n-octano	114,23	21,131	405648	9,10	<i>0,0797</i>	21,116	400002	9,08	<i>0,0794</i>	21,1310	385587	9,15	<i>0,0801</i>
Etil-benceno		24,74	546	0,12	-	24,73	538	0,12	-	24,742	529	0,12	-
m-xileno		25,475	2510	0,56	-	25,464	2453	0,56	-	25,475	2410	0,56	-
p-xileno		25,554	1323	0,28	-	25,543	1231	0,28	-	25,554	1160	0,28	-
o-xileno		27,196	1147	0,26	-	27,186	1062	0,26	-	27,198	1126	0,24	-
<b>TOTAL</b>				<b>100,00</b>	<b>0,0089</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0097</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0082</b>

\* Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 25.** Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-MFI.

Componente	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles*
Metano	2,54	26,98	0,07	<b>1,2E-05</b>	2,53560925	3,2E+01	0,08	<b>1,5E-05</b>	2,54	39,3934059	0,10	<b>1,8E-05</b>
Etano	2,67	187,81	0,24	<b>4,5E-05</b>	2,66978645	2,8E+02	0,35	<b>6,5E-05</b>	2,67	361,231659	0,46	<b>8,4E-05</b>
Etileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	2,91	367,63	87,37		2,87050176	3,6E+02	84,47		2,89	352,099953	83,68	
Propano	3,18	4654,97	3,92	<b>7,3E-04</b>	3,1787653	6,5E+03	5,47	<b>1,0E-03</b>	3,17	6623,32178	5,58	<b>1,0E-03</b>
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propileno	4,33	38,34	0,03	<b>6,1E-06</b>	4,34319544	4,7E+01	0,04	<b>7,4E-06</b>	4,30	53,8899269	0,05	<b>8,5E-06</b>
O <sub>2</sub>												
Isobutano	4,62	1529,76	0,97	<b>1,8E-04</b>	4,62365246	1,7E+03	1,06	<b>1,9E-04</b>	4,59	1926,6322	1,22	<b>2,2E-04</b>
n-Butano	4,88	2081,52	1,30	<b>2,4E-04</b>	4,8815136	2,3E+03	1,44	<b>2,6E-04</b>	4,85	2610,66211	1,63	<b>3,0E-04</b>
Acetileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Buteno	7,00	8,93	0,01	<b>1,0E-06</b>	7,02621698	1,0E+01	0,01	<b>1,2E-06</b>	6,94	11,0331154	0,01	<b>1,3E-06</b>
1-Isobuteno	7,55	29,22	0,02	<b>3,4E-06</b>	7,57111406	3,3E+01	0,02	<b>3,8E-06</b>	7,48	35,4795227	0,02	<b>4,0E-06</b>
C-2-Buteno	7,93	411,29	0,01	<b>9,5E-07</b>	7,94488239	4,4E+02	0,01	<b>1,0E-06</b>	7,86	492,562836	0,01	<b>1,1E-06</b>
N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isopentano	8,55	471,66	0,23	<b>4,2E-05</b>	8,56574535	4,7E+02	0,23	<b>4,2E-05</b>	8,48	496,619324	0,24	<b>4,4E-05</b>
n-Pentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	9,46	330,31	0,36		9,38088226	1,1E+03	1,23		9,31	1312,86694	1,44	
1,3-Butadieno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-Penteno	12,31	59,20	0,03	<b>5,3E-06</b>	12,3325729	5,8E+01	0,03	<b>5,2E-06</b>	12,25	62,845417	0,03	<b>5,6E-06</b>
C <sub>6+</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	18,93	2088,09	0,72		18,9402885	2,5E+03	0,86		18,83	2381,85156	0,82	
n-Octano	19,99	99,41	0,03		19,9912148	1,1E+02	0,04		19,85	100,808548	0,03	
H <sub>2</sub> S	6,11	4318,41	4,69		6,09245777	4,3E+03	4,68		6,09	4309,36182	4,68	
<b>TOTAL</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0013</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0016</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0017</b>

\*Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 26.** Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-MFI.

Componente	PM (g/mol)	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
		t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*
Isobutano	58,12	3,701	710	0,15	<b>0,0026</b>	3,699	712	0,16	<b>0,0028</b>	3,700	716	0,16	<b>0,0028</b>
Butano	58,12	3,859	794	0,20	<b>0,0034</b>	3,859	789	0,20	<b>0,0034</b>	3,860	790	0,2	<b>0,0034</b>
Isopentano	72,15	4,419	858	0,18	<b>0,0031</b>	4,416	872	0,19	<b>0,0033</b>	4,416	862	0,18	<b>0,0031</b>
Pentano	72,15	4,172	930	0,20	<b>0,0034</b>	4,71	910	0,20	<b>0,0034</b>	4,711	912	0,19	<b>0,0033</b>
Hexano	86,18	8,965	1800	0,38	<b>0,0065</b>	8,964	1786	0,36	<b>0,0062</b>	8,964	1719	0,36	<b>0,0062</b>
Heptano		12,255	34985	0,56	-	12,255	35269	0,57	-	12,257	35976	0,56	-
Tolueno		17,746	350034	89,35	-	17,745	348933	89,33	-	17,747	349137	89,36	-
3-etil-hexano		18,546	560	0,13	-	18,55	557	0,13	-	18,546	554	0,12	-
n-octano	114,23	21,183	411863	8,10	<i>0,0709</i>	21,182	421873	8,12	<i>0,0711</i>	21,183	423407	8,14	<i>0,0713</i>
Etil-benceno		24,742	540	0,08	-	24,742	586	0,08	-	24,741	593	0,08	-
m-xileno		25,475	2412	0,35	-	25,475	2408	0,34	-	25,478	2404	0,34	-
p-xileno		25,554	1290	0,18	-	25,554	1296	0,18	-	25,555	1284	0,18	-
o-xileno		27,168	1086	0,14	-	27,168	1081	0,14	-	27,186	1076	0,13	-
<b>TOTAL</b>				<b>100,00</b>	<b>0,0191</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0191</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0188</b>

\* Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 27.** Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-MOR.

Componente	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles*
Metano	2,54	35,74	0,09	<b>0,0000</b>	2,53740859	4,2E+01	0,10	<b>0,0000</b>	2,54	52,4788055	0,13	<b>0,0000</b>
Etano	2,67	313,96	0,40	<b>0,0000</b>	2,67142701	3,6E+02	0,46	<b>0,0001</b>	2,67	374,045334	0,48	<b>0,0001</b>
Etileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	2,91	343,29	81,59		2,85203576	3,4E+02	80,55		2,84	343,342957	81,60	
Propano	3,18	5502,54	4,64	<b>0,0006</b>	3,18196702	5,5E+03	4,61	<b>0,0006</b>	3,16	5012,17822	4,22	<b>0,0005</b>
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propileno	4,34	163,73	0,14	<b>0,0000</b>	4,32589054	1,1E+03	0,99	<b>0,0001</b>	4,22	1130,63049	0,97	<b>0,0001</b>
O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isobutano	4,62	1606,52	1,02	<b>0,0001</b>	4,62341452	1,1E+03	0,68	<b>0,0001</b>	4,56	1288,79541	0,82	<b>0,0001</b>
n-Butano	4,88	2237,76	1,40	<b>0,0002</b>	4,87770271	1,9E+03	1,19	<b>0,0001</b>	4,81	2262,8147	1,41	<b>0,0002</b>
Acetileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Buteno	7,02	40,99	0,03	<b>0,0000</b>	7,07197523	1,8E+02	0,11	<b>0,0000</b>	7,24	139,115112	0,09	<b>0,0000</b>
1-Isobuteno	7,56	79,35	0,05	<b>0,0000</b>	7,45492649	1,1E+03	0,70	<b>0,0001</b>	7,52	1125,90054	0,69	<b>0,0001</b>
C-2-Buteno	7,93	450,23	0,01	<b>0,0000</b>	7,89930296	3,8E+02	0,00	<b>0,0000</b>	7,75	464,281433	0,01	<b>0,0000</b>
N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isopentano	8,55	471,49	0,23	<b>0,0000</b>	8,49113655	9,7E+02	0,47	<b>0,0001</b>	8,32	1186,12219	0,57	<b>0,0001</b>
n-Pentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	9,74	4721,90	5,18		9,67539024	4,4E+03	4,88		9,64	3413,24829	3,74	
1,3-Butadieno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-Penteno	12,32	62,93	0,03	<b>0,0000</b>	12,3017063	5,1E+01	0,02	<b>0,0000</b>	12,16	67,1009598	0,03	<b>0,0000</b>
C <sub>6+</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	18,92	2025,73	0,70		18,0110607	2,1E+03	0,72		18,37	2014,71655	0,70	
n-Octano	19,97	134,93	0,05		18,5459805	1,8E+02	0,06		19,65	126,630859	0,04	
H <sub>2</sub> S	6,24	4112,79	4,47		6,19137639	4,1E+03	4,45		6,12	4124,52783	4,48	
<b>TOTAL</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0010</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0012</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0012</b>

\* Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 28.** Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-MOR.

Componente	PM (g/mol)	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
		t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*
Isobutano	58,12	3,706	709	0,15	<b>0,0026</b>	3,699	696	0,15	<b>0,0026</b>	3,669	686	0,15	<b>0,0026</b>
Butano	58,12	3,86	732	0,15	<b>0,0026</b>	3,86	669	0,16	<b>0,0027</b>	3,852	701	0,15	<b>0,0026</b>
Isopentano	72,15	4,416	848	0,19	<b>0,0033</b>	4,416	832	0,18	<b>0,0031</b>	4,15	869	0,18	<b>0,0031</b>
Pentano	72,15	4,711	929	0,19	<b>0,0033</b>	4,711	829	0,20	<b>0,0034</b>	4,709	812	0,19	<b>0,0033</b>
Hexano	86,18	8,959	2012	0,43	<b>0,0074</b>	8,957	1992	0,43	<b>0,0075</b>	8,955	1897	0,41	<b>0,0070</b>
Heptano		12,292	33948	6,90		12,277	37737	7,11		12,267	35812	6,98	
Tolueno		17,546	376211	81,89		17,434	367943	81,62		17,447	368091	81,82	
3-etil-hexano		18,578	566	0,12		18,565	558	0,12		18,567	532	0,12	
n-octano	114,23	21,144	413502	8,82	<i>0,0772</i>	21,124	395587	8,81	<i>0,0771</i>	21,131	405648	8,80	<i>0,0770</i>
Etil-benceno		24,749	595	0,12		24,742	589	0,13		24,74	546	0,12	
m-xileno		25,486	2967	0,55		25,475	2910	0,58		25,475	2510	0,56	
p-xileno		25,563	1255	0,26		25,554	1260	0,27		25,554	1231	0,27	
o-xileno		27,205	1140	0,23		27,198	1136	0,24		27,196	1147	0,24	
<b>TOTAL</b>				<b>100,00</b>	<b>0,0192</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0193</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0185</b>

\* Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 29.** Balance de producto gaseoso para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-OFF.

Componente	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Molar	Moles*
Metano	2,54	34,00	0,08	<b>5,1E-06</b>	2,53	3,4E+01	0,09	<b>6,0E-06</b>	2,54	24,06	0,06	<b>3,9E-06</b>
Etano	2,66	14,07	0,02	<b>1,1E-06</b>	2,66	1,4E+01	0,02	<b>1,2E-06</b>	2,67	14,02	0,02	<b>1,2E-06</b>
Etileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	2,87	396,04	94,13		2,87	4,0E+02	94,17		2,87	396,96	94,35	
Propano	3,12	431,29	0,36	<b>2,2E-05</b>	3,16	4,4E+02	0,37	<b>2,6E-05</b>	3,16	412,44	0,35	<b>2,3E-05</b>
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propileno	4,43	340,72	0,29	<b>1,8E-05</b>	4,56	3,4E+02	0,29	<b>2,1E-05</b>	4,57	229,24	0,20	<b>1,3E-05</b>
O <sub>2</sub>			0,00	<b>0,0E+00</b>			0,00	<b>0,0E+00</b>			0,00	<b>0,0E+00</b>
Isobutano	4,68	217,75	0,14	<b>8,2E-06</b>	4,61	2,1E+02	0,14	<b>9,5E-06</b>	4,62	145,77	0,09	<b>6,0E-06</b>
n-Butano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Isobuteno	7,44	83,41	0,05	<b>3,1E-06</b>	7,43	8,4E+01	0,05	<b>3,6E-06</b>	7,75	62,20	0,04	<b>2,5E-06</b>
C-2-Buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isopentano	8,01	38,78	0,02	<b>1,1E-06</b>	8,02585144	3,8E+01	0,02	<b>1,3E-06</b>	8,35	28,3230286	0,01	<b>8,9E-07</b>
n-Pentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Butadieno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-2-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>6</sub> +	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	18,41	1941,13	0,67		18,7060051	1,8E+03	0,63		18,69	1903,87622	0,66	
n-Octano	19,19	155,20	0,05		19,6827202	1,4E+02	0,05		19,70	186,518265	0,06	
H <sub>2</sub> S	6,46	3846,78	4,18		6,51383114	3,9E+03	4,18		6,73	3833,83472	4,16	
<b>TOTAL</b>			<b>100,00</b>	<b>6,1E-05</b>			<b>100,00</b>	<b>7,2E-05</b>			<b>100,00</b>	<b>5,4E-05</b>

\* Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.

**Tabla 30.** Balance de producto líquido para prueba catalítica del Ni<sub>2</sub>P-OFF.

Componente	PM (g/mol)	MUESTRA 1				MUESTRA 2				MUESTRA 3			
		t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*	t <sub>r</sub> (min)	Área	%Peso	Moles*
Isobutano	58,12	-	-	-	-			-	-			-	-
Butano	58,12	-	-	-	-			-	-			-	-
Isopentano	72,15	4,42	876	0,20	<b>0,0028</b>	894	4,42	0,21	<b>0,0029</b>	4,41	889	0,21	<b>0,0029</b>
Pentano	72,15	4,71	619	0,14	<b>0,0019</b>	4,70	613	0,14	<b>0,0020</b>	4,71	614	0,14	<b>0,0019</b>
Hexano	86,18			-	-			-	-			-	-
Heptano				-				-				-	
Tolueno		17,50	408265	88,36		17,49	406215	88,34		17,94	409137	88,36	
3-etil-hexano		18,58	519	0,13		18,58	517	0,13		18,55	517	0,13	
n-octano	114,23	21,17	40382	10,41	<i>0,0911</i>	21,15	40242	10,40	<i>0,0910</i>	21,18	423407	10,39	<i>0,0909</i>
Etil-benceno		24,78	1575	0,08		24,76	1548	0,08		24,94	1693	0,08	
m-xileno		25,54	5377	0,36		25,53	5376	0,37		25,51	5404	0,37	
p-xileno		25,62	2323	0,18		25,60	2339	0,18		25,69	4284	0,18	
o-xileno		27,25	2622	0,14		27,23	2633	0,14		27,36	2408	0,14	
<b>TOTAL</b>				<b>100,00</b>	<b>0,0047</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0049</b>			<b>100,00</b>	<b>0,0049</b>

\* Los moles determinados representan solo a la distribución de producto en base a los moles convertidos de n-octano inicial.