



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

RESUMEN

Uno de los principales problemas a los que se enfrentan las compañías de refino es la necesidad de aumentar la capacidad de producción de combustible diésel con el fin de satisfacer su creciente demanda. Para ello, sería muy deseable valorizar algunas corrientes de refinería que, a pesar de poseer puntos de ebullición en el rango del diésel, no pueden emplearse como combustible debido a su baja calidad. Este es el caso de la corriente denominada LCO (*Light Cycle Oil*) que se genera en grandes cantidades en las unidades de craqueo catalítico, FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). Esta fracción posee un índice de cetano de aproximadamente 15-25, muy inferior al valor mínimo de 51 establecido en la legislación europea para poderse comercializar como combustible diésel. Además, su contenido en azufre (entorno al 2% en peso) es muy superior al valor máximo de 10 ppm contemplado en dicha normativa. El bajo índice de cetano de esta fracción se debe principalmente a su elevado contenido en aromáticos (hasta un 70% en volumen), ya que estos compuestos poseen valores de índice de cetano muy bajos e incluso negativos. El procesado de esta corriente mediante la simple hidrogenación de los anillos aromáticos permite aumentar su índice de cetano, aunque los valores alcanzados siguen siendo muy inferiores al mínimo necesario para su uso como combustible diésel. Una alternativa que se ha propuesto en la literatura para conseguir los valores de índice de cetano requeridos es llevar a cabo la apertura selectiva de los anillos nafténicos (rotura de enlaces carbono-carbono en el ciclo) de forma que se minimice la formación de productos más ligeros que supondría una pérdida de volumen de dicho combustible.

En base a estos antecedentes, en el presente Trabajo de Fin de Grado se lleva a cabo un estudio de diferentes catalizadores bifuncionales metal/ácido en los que se modifican de forma controlada las propiedades físico-químicas de mayor relevancia para la reacción de apertura selectiva de anillos nafténicos, principalmente la acidez (la porosidad es un parámetro muy importante para aumentar la velocidad de difusión de productos). Por otra parte, la función metálica es un parámetro muy importante del diseño del catalizador, ya que idealmente la apertura selectiva de los anillos debe ocurrir preferentemente por hidrogenólisis sobre el metal con el objeto de mejorar su actividad y selectividad en la reacción de estudio y, por consiguiente, el índice de cetano de fracciones diésel de baja calidad. Posteriormente se evalúa su comportamiento catalítico en la apertura selectiva de anillos nafténicos, empleando decalina como molécula modelo representativa de los naftenos presentes en las fracciones diésel a mejorar tras una etapa previa de hidrogenación de los aromáticos.

Palabras clave: diésel; índice de cetano; apertura selectiva de anillos nafténicos; catalizadores bifuncionales; platino; iridio; zeolitas; porosidad; decalina.

RESUM

Un dels principals problemes als quals s'enfronten les companyies de refinament és la necessitat d'augmentar la capacitat de producció de combustible dièsel amb la fi satisfer la creixent demanda d'aquest tipus de combustible. Per a això, seria molt desitjable valoritzar algunes corrents de refinaria que, malgrat posseir punts d'ebullició en el rang del dièsel, no poden emprar-se com a combustible a causa de la seva baixa qualitat. Aquest és el cas de la corrent denominada LCO (*Light Cycle Oil*) que es genera en grans quantitats en les unitats de craqueig catalític, FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). Aquesta fracció posseeix un índex de cetà d'aproximadament 15-25, molt inferior al valor mínim de 51 establert en la legislació europea per poder-se comercialitzar com a combustible dièsel. A més, el seu contingut en sofre (entorn al 2% en pes) és molt superior al valor màxim de 10 ppm contemplat en aquesta normativa. El baix índex de cetà d'aquesta fracció es deu principalment al seu elevat contingut en aromàtics (fins a un 70% en volum), ja que aquests compostos posseeixen valors d'índex de cetà molt baixos i fins i tot negatius. El processat d'aquesta corrent mitjançant la simple hidrogenació dels anells aromàtics permet augmentar el seu índex de cetà, malgrat que els valors aconseguits continuen sent molt inferiors al mínim necessari per a usar-se com a combustible dièsel. Una possibilitat que s'ha proposat a la literatura per aconseguir els valors d'índex de cetà requerits és dur a terme l'obertura selectiva dels anells naftènics (trencament d'enllaços carboni-carboni al cicle) de manera que es minimitze la formació de productes més lleugers que suposaria una pèrdua de volum d'aquest combustible.

Tenint en compte aquests antecedents, en el present Treball de Fi de Grau es duu a terme un estudi de diferents catalitzadors bifuncionals metall/àcid en els quals es modifiquen de forma controlada les propietats físico-químiques de major rellevància per a la reacció d'obertura selectiva d'anells naftènics, principalment l'acidesa (la porositat és un paràmetre molt important per augmentar la velocitat de difusió de productes). Per altra banda, la funció metàl·lica és un paràmetre molt important del diseny del catalitzador, ja que idealment l'obertura selectiva dels anells naftènics deu ocórrer preferentment per hidrogenòlisi sobre el metall amb la finalitat de millorar la seva activitat i selectivitat en la reacció d'estudi i, per tant, l'índex de cetà de fraccions dièsel de baixa qualitat. Posteriorment s'avalua el seu comportament catalític en l'obertura selectiva d'anells naftènics, emprant decalina com a molècula model representativa dels naftens presents en les fraccions dièsel a millorar després d'una etapa prèvia d'hidrogenació dels aromàtics.

Paraules clau: dièsel; índex de cetà; obertura selectiva d'anells naftènics; catalitzadors bifuncionals; platí; iridi; zeolites; porositat; decalina.

ABSTRACT

One of the main challenges in the refining industry is the need to increase the production capacity of diesel fuel in order to satisfy the growing demand of this type of fuel. To this respect, it could be desirable to valorize some refinery streams that, in spite of having boiling points in the range of diesel fuel, can not be used as a fuel due to their low quality. This is the case of the stream LCO (*Light Cycle Oil*), which is produced in large quantities in the FCC units (*Fluid Catalytic Cracking*). This fraction has a cetane number of about 15-25, well below the minimum value of 51 established in the EU legislation to be able to be marketed as a diesel fuel. In addition, its sulfur content (around 2% wt) is much higher than the maximum value of 10 ppm referred in this legislation. The low cetane number of this fraction is mainly due to its high aromatic content (up to 70% by volume), as these compounds have very low or even negative cetane numbers. In these cases, the simple hydrogenation of the aromatic rings is insufficient to obtain the targeted cetane values. One alternative that has been proposed for enhancing the cetane number of such a highly aromatic fraction is to selectively open the naphthenic rings (breaking endocyclic carbon-carbon bonds) while minimize the formation of unwanted lighter products that would reduce the final diesel yield.

Based on this background, the aim of this Final Project Bachelor Degree is to perform a comparative study of different zeolite-based bifunctional metal/acid catalysts in order to elucidate catalyst design properties that are more relevant to the selective opening of naphthenic rings, with a particular focus on the zeolite acidity (the porosity is a very important parameter to increase the rate of diffusion of products) and acidity (to minimize secondary cracking reactions). Then, the catalytic behavior of the prepared catalysts is evaluated for the selective ring opening of naphthenic compounds using decalin as model molecule representative of the naphthenes present in hydrogenated LCO fractions.

Key words: diesel; cetane number, selective ring opening of naphthenics; bifunctional catalysts; platinum; iridium; zeolites; porosity; decalin.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG:

- DOCUMENTO I: MEMORIA
- DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. GENERALIDADES DEL COMBUSTIBLE DIÉSEL.....	5
1.1.1. Propiedades.....	5
1.1.2. Aspectos medioambientales	7
1.2. APERTURA SELECTIVA DEL ANILLO NAFTÉNICO	9
1.2.1. Apertura del anillo nafténico por catálisis ácida (monofuncional)	9
1.2.2. Apertura del anillo nafténico por hidrogenólisis en metales (monofuncional)	10
1.2.3. Apertura del anillo nafténico en catalizadores bifuncionales	12
1.3. CATALIZADORES BIFUNCIONALES METAL/ZEOLITA PARA LA APERTURA SELECTIVA DEL ANILLO NAFTÉNICO	13
1.3.1. Zeolitas	13
1.3.2. Metal-zeolita: apertura selectiva del anillo nafténico	15
1.4. INCORPORACIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA.....	16
1.4.1. Impregnación a volumen de poro	17
1.4.2. Adsorción electrostática.....	17
1.4.3. Activación	17
2. OBJETIVOS	19
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	21
3.1. REACTIVOS EMPLEADOS	21
3.1.1. Reactivos sólidos	21
3.1.2. Reactivos líquidos.....	21
3.1.3. Reactivos gaseosos.....	21
3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	21

3.2.1. Reducción de la acidez de la zeolita: intercambio catiónico	22
3.2.2. Método de incorporación de la función metálica	22
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	24
3.3.1. Espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-OES)	24
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	24
3.3.3. Adsorción/desorción de nitrógeno	25
3.3.4. Quimisorción de hidrógeno	27
3.3.5. Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida	28
3.3.6. Reducción termoprogramada (RTP-H ₂)	28
3.4. SISTEMA DE REACCIÓN	29
3.4.1. Descripción del equipo	29
3.4.2. Descripción de los experimentos	31
3.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	33
3.5.1. Cromatografía de gases unidimensional (GC)	33
3.5.2. Espectrometría de masas (GC-MS)	37
3.5.3. Cromatografía de gases bidimensional (GCxGC-MSD)	37
3.6. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	42
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1. ESTUDIO CINÉTICO PRELIMINAR	45
4.1.1. Isotermicidad	45
4.1.2. Idealidad de flujo	45
4.1.3. Transferencia de materia	46
4.2. REPRODUCIBILIDAD EXPERIMENTAL	49
4.3. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR Pt/USY	50
4.4. DISMINUCIÓN DE LA VELOCIDAD ESPACIAL (WHSV)	56
4.5. INFLUENCIA DEL CONTENIDO METÁLICO, PRECURSOR Y DISPERSIÓN	59
5. CONCLUSIONES	65
6. REFERENCIAS	67

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO PARCIAL.....	5
1.1. PRECIOS DESCOMPUESTOS	6
1.1.1. Precio de preparación de los catalizadores.....	6
1.1.2. Precio de caracterización de los catalizadores.....	8
1.1.3. Precio del montaje del sistema de reacción.....	9
1.2. CUADRO DE PRESUPUESTOS PARCIALES.....	10
1.3. RESUMEN DEL PRESUPUESTO	10
2. PRECIOS UNITARIOS	11
2.1. PRECIO DE MANO DE OBRA	11
2.2. PRECIO DE MAQUINARIA	12
2.3. PRECIO DE REACTIVOS.....	13
2.4. RESUMEN DE LOS PRECIOS UNITARIOS.....	13
3. PRESUPUESTO TOTAL.....	15

DOCUMENTO I: MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. GENERALIDADES DEL COMBUSTIBLE DIÉSEL.....	5
1.1.1. Propiedades.....	5
1.1.2. Aspectos medioambientales	7
1.2. APERTURA SELECTIVA DEL ANILLO NAFTÉNICO.....	9
1.2.1. Apertura del anillo nafténico por catálisis ácida (monofuncional)	9
1.2.2. Apertura del anillo nafténico por hidrogenólisis en metales (monofuncional)	10
1.2.3. Apertura del anillo nafténico en catalizadores bifuncionales.....	12
1.3. CATALIZADORES BIFUNCIONALES METAL/ZEOLITA PARA LA APERTURA SELECTIVA DEL ANILLO NAFTÉNICO.....	13
1.3.1. Zeolitas	13
1.3.2. Metal-zeolita: apertura selectiva del anillo nafténico	15
1.4. INCORPORACIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA.....	16
1.4.1. Impregnación a volumen de poro	17
1.4.2. Adsorción electrostática.....	17
1.4.3. Activación	17
2. OBJETIVOS	19
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	21
3.1. REACTIVOS EMPLEADOS	21
3.1.1. Reactivos sólidos	21
3.1.2. Reactivos líquidos.....	21
3.1.3. Reactivos gaseosos.....	21
3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	21
3.2.1. Reducción de la acidez de la zeolita: intercambio catiónico.....	22
3.2.2. Método de incorporación de la función metálica	22
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	24
3.3.1. Espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-OES).....	24
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	24
3.3.3. Adsorción/desorción de nitrógeno	25

3.3.4. Quimisorción de hidrógeno.....	27
3.3.5. Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida	28
3.3.6. Reducción termoprogramada (RTP-H ₂).....	28
3.4. SISTEMA DE REACCIÓN.....	29
3.4.1. Descripción del equipo	29
3.4.2. Descripción de los experimentos	31
3.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	33
3.5.1. Cromatografía de gases unidimensional (GC)	33
3.5.2. Espectrometría de masas (GC-MS).....	37
3.5.3. Cromatografía de gases bidimensional (GCxGC-MSD).....	37
3.6. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	42
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
4.1. ESTUDIO CINÉTICO PRELIMINAR	45
4.1.1. Isotermicidad.....	45
4.1.2. Idealidad de flujo.....	45
4.1.3. Transferencia de materia	46
4.2. REPRODUCIBILIDAD EXPERIMENTAL.....	49
4.3. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR Pt/USY.....	50
4.4. DISMINUCIÓN DE LA VELOCIDAD ESPACIAL (WHSV)	56
4.5. INFLUENCIA DEL CONTENIDO METÁLICO, PRECURSOR Y DISPERSIÓN.....	59
5. CONCLUSIONES	65
6. REFERENCIAS.....	67

1. INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES DEL COMBUSTIBLE DIÉSEL

El gasóleo o diésel es una mezcla de hidrocarburos líquidos compuesto esencialmente por parafinas y utilizado como combustible en calefacción y en motores diésel. Se obtiene principalmente por hidrocrqueo catalítico, siendo una mezcla de diferentes corrientes de refinería.

1.1.1. Propiedades

Índice de cetano

El número o índice de cetano de un combustible diésel es una relación de la rapidez entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión. Cuanto mayor es el número de cetano, menor es el tiempo de retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. Por el contrario, aquellos carburantes con un bajo número de cetano requieren mayor tiempo para que ocurra la ignición, originando aumentos bruscos de presión. Consecuentemente, la combustión es inadecuada y da lugar a ruido excesivo, aumento de las emisiones, reducción en el rendimiento del vehículo y aumento de la fatiga del motor.

En definitiva, el índice de cetano es un indicativo de la eficiencia de la reacción que se lleva a cabo en los motores diésel y es el mayor indicativo de calidad del gasóleo. Mide la tendencia a la autoinflamación de un combustible por comparación de su comportamiento con el de hidrocarburos de referencia: el α -metil-naftaleno, con un número de cetano de 0 y el n-hexadecano (cetano), con un número de cetano de 100.

El número de cetano se diferencia para los distintos tipos de hidrocarburos. Para una cadena hidrocarbonada con el mismo número de átomos de carbono, las cadenas lineales (n-parafinas) tienen el número de cetano más elevado, continuando el orden las n-olefinas y las iso-parafinas. En el extremo opuesto, se encuentran los compuestos poliaromáticos [1].

El número de cetano del producto final, incluyendo aditivos, se mide mediante un motor normalizado según la norma ASTM D 613. Por otra parte, como resulta difícil obtener experimentalmente este valor, se emplea el índice de cetano, el cual se obtiene mediante una ecuación matemática que relaciona cuatro variables, según la norma ASTM D 4737. Esta determinación se realiza sobre el diésel en exclusiva, sin el posible efecto de los aditivos mejoradores. La diferencia entre el número e índice de cetano no es significativa, por lo que a lo largo de esta memoria se usa uno u otro término indistintamente.

Densidad

La densidad es una propiedad que sirve para determinar la calidad de un combustible, ya que puede ser usada para obtener una aproximación del calor de combustión. A mayor densidad del combustible diésel, mayor contenido calórico por unidad de volumen. Suele usarse la densidad API (*American Petroleum Institute*), determinada mediante el método descrito por la norma ASTM D 287.

Viscosidad

El correcto funcionamiento de los inyectores de un motor diésel depende de la viscosidad del combustible. Si la viscosidad es muy baja, aumenta el riesgo de fugas por el desgaste de los inyectores. Por el contrario, si la viscosidad es demasiado elevada, la atomización del combustible desde los inyectores hasta los cilindros puede ser deficiente. Este parámetro se mide mediante la norma ASTM D 445 y los valores deseados oscilan entre un mínimo de 1.3 y un máximo de 24 Stokes.

Contenido en azufre

El contenido en azufre debe tenerse muy en cuenta por cuestiones operacionales y medioambientales. Operacionalmente, si el contenido en azufre es elevado, las emisiones de trióxido de azufre pueden reaccionar con el agua condensada durante la puesta en marcha del motor y formar ácido sulfúrico que produciría la corrosión y el desgaste del motor.

Medioambientalmente, la combustión del azufre produce dióxido y trióxido de azufre que reacciona con el vapor de agua condensada en el tubo de escape y puede formar sulfatos que dan lugar a la formación de partículas. Además, las emisiones de óxidos de azufre son las responsables del fenómeno de lluvia ácida.

Contenido en compuestos aromáticos

Por una parte, la calidad de ignición de estos compuestos es muy baja. Por otra, los aromáticos son cancerígenos y participan en el "smog fotoquímico", siendo muy perjudicial para el medio ambiente la emisión a la atmósfera de estos compuestos. Es por ello que un combustible diésel debe tener un contenido en aromáticos lo más bajo posible.

Punto de inflamación (Flash Point)

Es la temperatura más baja a la que una fuente de ignición puede inflamar los gases producidos por la evaporación superficial del combustible, indicando la cantidad de hidrocarburos ligeros presentes en la mezcla. Esta propiedad se mide mediante el test normalizado ASTM D 93.

1.1.2. Aspectos medioambientales

Como en cualquier fracción del petróleo, la combustión del diésel no es limpia en su totalidad, ya que no solo se genera agua y dióxido de carbono, sino que también se emiten productos no deseados que agravan la contaminación atmosférica, como son el monóxido de carbono, hidrocarburos, partículas, óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x).

El monóxido de carbono se forma por la combustión incompleta de los hidrocarburos y es altamente tóxico por su poder asfixiante.

En cuanto a los hidrocarburos que se emiten a la atmósfera, los aromáticos son los más peligrosos por su poder cancerígeno. No obstante, el efecto más perjudicial es su participación en el “smog fotoquímico”, combinándose con otros contaminantes presentes en la atmósfera y dando lugar a la formación de oxidantes fotoquímicos altamente irritantes. Los aromáticos y las olefinas ligeras son los hidrocarburos presentes en la atmósfera que presentan mayor actividad fotoquímica por poder formar ozono y combinarse con él para dar lugar a otros agentes oxidantes [2].

Las partículas presentes en la atmósfera son muy contaminantes debido a que, por su pequeño tamaño, penetran directamente en los pulmones ejerciendo un alto poder tóxico.

Por último, la combustión de los compuestos organosulfurados y organonitrogenados produce la aparición de óxidos de azufre responsables de la lluvia ácida y de óxidos de nitrógeno que pueden formar ácido nítrico y participar así también en la lluvia ácida. Sin embargo, el mayor problema, al igual que los hidrocarburos, es su participación en el “smog fotoquímico”.

Por estos problemas medioambientales y de salud, la normativa es cada vez más estricta en cuanto a la calidad de los combustibles usados en el transporte, siendo regulada continuamente con el objetivo de mitigar los efectos perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. Esta normativa afecta especialmente al diésel, debido a que su combustión produce la emisión de partículas y óxidos de nitrógeno en mayor medida que la combustión de la gasolina. Es conocido que la presencia de compuestos poliaromáticos en el diésel produce un aumento en la emisión de partículas y óxidos de nitrógeno [3, 4]. Además, estos compuestos presentan un bajo número de cetano que implica propiedades de ignición inadecuadas en el combustible diésel, alta densidad y pésimas propiedades de fluencia en frío. Consecuentemente, para reducir el impacto ambiental de este combustible y aumentar su calidad, se debe reducir drásticamente la concentración de poliaromáticos. Recientemente se han implementado especificaciones legislativas muy estrictas para estos parámetros, regidas por la Directiva 2009/30/CE, en la que se establece que el índice de cetano ha de ser como mínimo de 51, la concentración de compuestos poliaromáticos como máximo del 8% en peso y el contenido máximo de azufre de 10 ppm [5].

Actualmente, el combustible diésel es el combustible para transporte más demandado en la Unión Europea, compuesto por una mezcla de diferentes fracciones del petróleo: SRGO (*Straight Run Gas Oil*) proveniente de la destilación primaria; HCGO (*Hydrocracker Gas Oil*) proveniente de las unidades de hidrocraqueo y TCGO (*Thermal Cracking Gas Oil*) proveniente del craqueo térmico.

Para hacer frente a la creciente demanda de este combustible, las refinerías deben aumentar su producción al mismo tiempo que cumplen con la legislación vigente. Una de las corrientes de

refinería que se obtiene en gran volumen es la de LCO (*Light Cycle Oil*) proveniente de la unidad de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). Esta corriente suele emplearse para la producción de fueloil, materiales bituminosos y, en general, compuestos de bajo rendimiento económico. Como se observa en la Figura 1, para poder incorporar el LCO a la mezcla del diésel y, por lo tanto valorizar esta corriente, sería necesario aumentar su calidad.

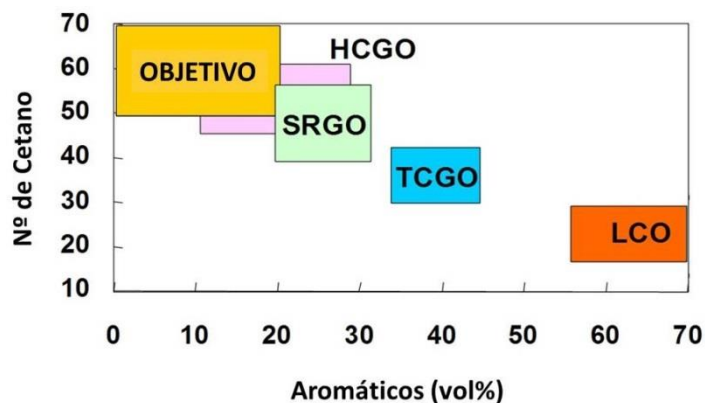


Figura 1. Características de las diferentes corrientes de refinería.

El LCO, que representa en torno al 30% del producto obtenido en la operación de FCC, contiene aproximadamente entre un 50 y un 70% de compuestos aromáticos, entre un 0.2 y un 2% de azufre y un bajo índice de cetano de entre 15 y 25. Actualmente, la tecnología disponible para mejorar la calidad del LCO es el hidrotratamiento, hidrogenación e hidrocrqueo [6, 7, 8, 9]. En lo que respecta a la hidrogenación, se suele utilizar en las refinerías un proceso de dos etapas [10, 11, 12]. En el primer paso se produce la hidrogenación de los poliaromáticos y la reducción de los compuestos de azufre y nitrógeno mediante la utilización de un catalizador convencional de hidrotratamiento (sulfuros de Ni-Mo, Ni-W y Co-Mo soportados en alúmina). Después de la eliminación del ácido sulfhídrico y del amoníaco se lleva a cabo una hidrogenación profunda de los poliaromáticos, utilizando un catalizador de metal noble soportado en zeolita (Pt/Pd-USY) que es capaz de tolerar cierta cantidad de azufre residual. Sin embargo, el proceso de hidrogenación permite un aumento limitado del número de cetano porque los naftenos resultantes presentan un número de cetano solo ligeramente superior al de sus precursores aromáticos [13, 14, 15].

Por otra parte, el proceso de hidrocrqueo también permite aumentar el número de cetano mediante la hidrogenación de aromáticos y el craqueo de naftenos [16]. Sin embargo, este proceso supone un recraqueo de los productos, que conlleva a una reducción de su masa molecular y, por lo tanto, del rendimiento a diésel obtenido en el proceso. Además, el elevado grado de ramificación observado con un catalizador bifuncional de hidrocrqueo implica una disminución en el número de cetano [15].

Una de las alternativas más interesantes propuestas en la literatura para aumentar significativamente el número de cetano de las fracciones diésel de baja calidad manteniendo los productos en el rango del diésel es la combinación de la hidrogenación de aromáticos con la apertura

selectiva del anillo nafténico [17, 18, 19]. La apertura selectiva se define como la apertura del anillo nafténico sin reducción del número de carbonos del reactivo. Como se puede observar en la Figura 2, los productos más deseables desde el punto de vista del número de cetano son las parafinas, seguidas de los naftenos monocíclicos, naftenos policíclicos, monoaromáticos y finalmente poliaromáticos.

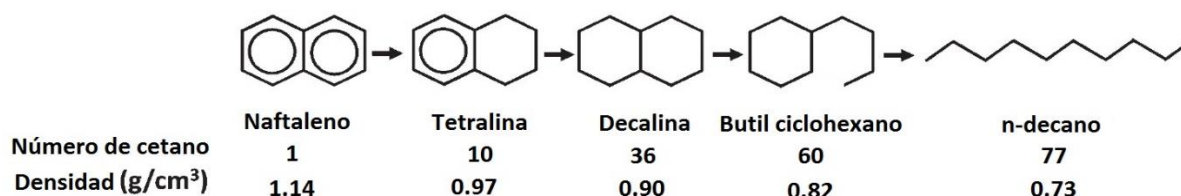


Figura 2. Mejora del índice de cetano y de la densidad mediante la hidrogenación de aromáticos y la apertura selectiva del anillo nafténico. Adaptado de la referencia [20].

1.2. APERTURA SELECTIVA DEL ANILLO NAFTÉNICO

La apertura selectiva implica la ruptura del enlace carbono-carbono del anillo nafténico sin producir una reducción significativa de la masa molecular. Dependiendo del catalizador empleado, se puede llevar a cabo por tres vías:

1. Catálisis ácida mediante la formación de carbocationes en centros ácidos de tipo Brønsted.
2. Hidrogenólisis sobre la superficie de un metal.
3. Catálisis bifuncional en la que intervienen tanto los centros ácidos Brønsted como los centros metálicos.

1.2.1. Apertura del anillo nafténico por catálisis ácida (monofuncional)

La ruptura del enlace mediante catalizadores ácidos se produce a través del mecanismo descrito para el craqueo de alcanos [21]. La reacción se inicia por el ataque de un protón (centro ácido Brønsted) al enlace carbono-carbono del anillo, seguido de pérdida de hidrógeno y formación de un ion carbenio con el mismo número de carbonos que el nafteno original (deshidrogenación protolítica). El carbocatión sufre una isomerización en la cual se contrae de un anillo de seis carbonos a uno de cinco mediante intermedios de tipo ciclopropano, transferencia de hidruro y, finalmente, β -escisión (apertura del anillo), como se observa en la Figura 3 [22].

Por otra parte, los productos de apertura se podrían formar también por el mecanismo Haag-Dessau (craqueo protolítico) [23]. Este mecanismo implica la formación de un carbocatión no clásico (ion carbonio) mediante protonación del reactante en un centro ácido Brønsted, aunque es poco

probable que se produzca de forma significativa en las condiciones de temperatura a las que se lleva a cabo el proceso de apertura selectiva de anillos nafténicos (<400 °C).

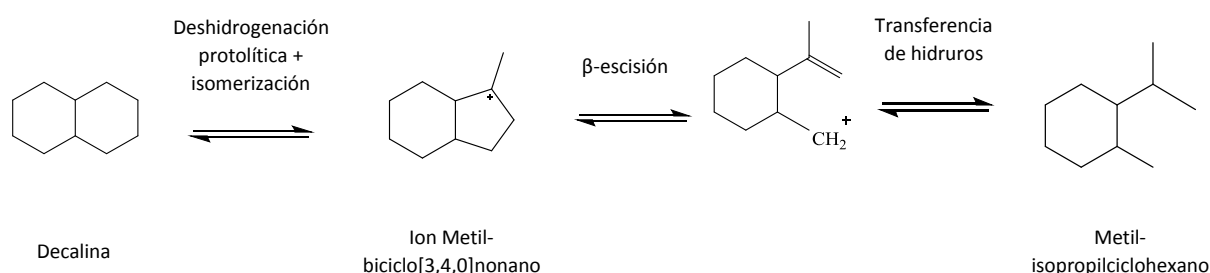


Figura 3. Apertura del anillo nafténico por β-escisión. Adaptado de la referencia [22].

Sin embargo, el craqueo protolítico de los isómeros nafténicos con cadenas alquilo sí puede ocurrir con mayor probabilidad en las condiciones de apertura selectiva de anillo [24]. La ruptura de un enlace exocíclico catalizada por un centro ácido es mucho más rápida que la de un enlace carbono-carbono endocíclico, por lo que el craqueo y dealquilación de una cadena alquilo de un nafteno están favorecidas frente a la apertura selectiva del anillo nafténico. Además, la vía ácida monofuncional conduce a productos de apertura del anillo altamente ramificados y consecuentemente menos deseados desde el punto de vista del número de cetano. Asimismo, estos productos de apertura ramificados tienen mayor tendencia a craquear que los naftenos de partida, lo que produce una reducción significativa de la masa molecular (pérdida de rendimiento a diésel y excesiva producción de gases) [20].

De todo lo aquí expuesto se deduce que la apertura del anillo nafténico ocurre de forma poco selectiva utilizando catalizadores monofuncionales ácidos, por lo que en la literatura se han estudiado otros catalizadores para llevar a cabo este proceso de apertura de forma selectiva.

1.2.2. Apertura del anillo nafténico por hidrogenólisis en metales (monofuncional)

Otra forma de realizar la ruptura del enlace endocíclico carbono-carbono es mediante hidrogenólisis en la superficie de algunos metales nobles: platino, paladio, iridio, rodio y rutenio. Los catalizadores basados en iridio tienen mayor actividad y selectividad en la apertura de anillo que otros metales nobles en las mismas condiciones de operación. La apertura del anillo con catalizadores de iridio y rodio tiene lugar mediante el mecanismo dicarbeneo (Figura 4) [22], independientemente del tamaño de partícula del metal [25]. Mediante este mecanismo se rompe el enlace del carbono secundario no sustituido, obteniendo mayoritariamente parafinas ramificadas que presentan un número de cetano inferior al de la correspondiente n-parafina [26]. Sin embargo, para catalizadores basados en platino se ha observado en la literatura que el mecanismo de reacción depende del tamaño de partícula [25]. En este caso, la apertura de anillo se produce mediante el mecanismo multiplete (mecanismo no selectivo que da lugar a una distribución estadística de

productos) si las partículas de platino son pequeñas, mientras que el mecanismo dicarbeno se observa para partículas grandes y en superficies de platino con bajos índices de Miller [26]. Para catalizadores de platino se ha propuesto además otro mecanismo de hidrogenólisis que implica a un intermedio metal-ciclobutano (Figura 5) [22].

Tanto en el mecanismo multiplote como en el del intermedio metal-ciclobutano la ruptura tiene lugar preferentemente en un enlace carbono-carbono sustituido, lo que origina parafinas lineales que son las más adecuadas para aumentar el índice de cetano.

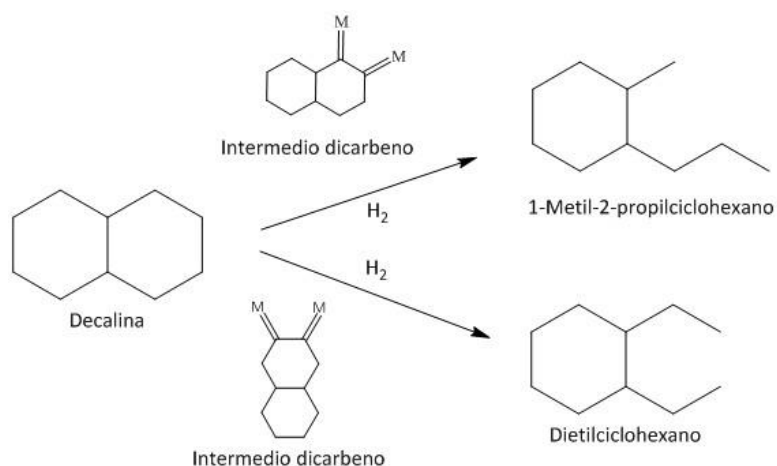


Figura 4. Mecanismo dicarbeno para la apertura de anillos nafténicos. Adaptado de la referencia [22].

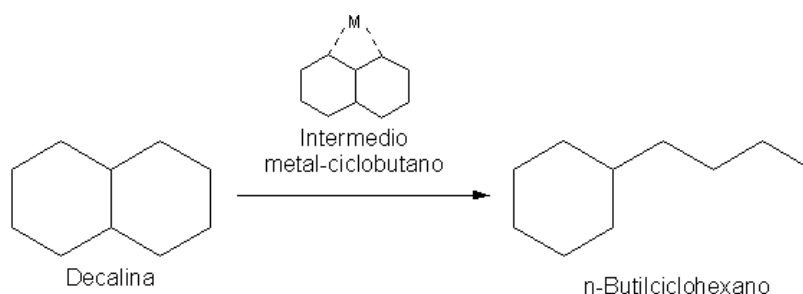


Figura 5. Mecanismo de apertura del anillo nafténico mediante la formación del intermedio metal-ciclobutano. Adaptado de la referencia [22].

Diferentes trabajos de la literatura han demostrado que la actividad de hidrogenólisis de los metales nobles es mayor para abrir un anillo C_5 que un anillo C_6 [27]. La hidrogenación de los aromáticos presentes en las alimentaciones reales como LCO da lugar a la formación de estructuras nafténicas con anillos C_6 , por lo que para obtener una adecuada actividad de apertura de anillo por hidrogenólisis en metales resulta indispensable la introducción en el catalizador de una función ácida que lleve a cabo la isomerización de los anillos C_6 a anillos C_5 [20].

1.2.3. Apertura del anillo nafténico en catalizadores bifuncionales

Por último, la apertura del anillo nafténico se puede producir por catálisis bifuncional en la que intervienen tanto los centros ácidos Brønsted como los centros metálicos, como ocurre en el hidrocrqueo catalítico [28]. En este caso, la reacción se inicia con la deshidrogenación del nafteno que da lugar a la olefina cíclica correspondiente en el centro metálico. La olefina formada se protona en el centro ácido Brønsted para obtener un carbocatión adsorbido que posteriormente sufre una isomerización, antes de producirse la apertura por escisión β del enlace endocíclico carbono-carbono (Figura 6). A diferencia de la hidrogenólisis, la función del metal en el mecanismo bifuncional es la de deshidrogenar el nafteno inicial y la de hidrogenar los intermedios olefínicos [20].

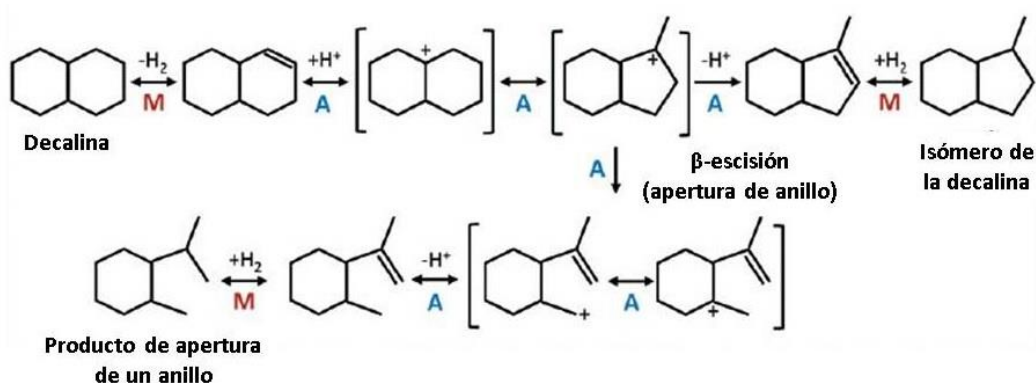


Figura 6. Esquema simplificado del mecanismo de apertura de anillo de decalina con catalizadores bifuncionales metal (M)/ácido (A). Adaptado de la referencia [20].

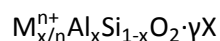
Tal y como sucede en otras reacciones bifuncionales (isomerización, hidrocrqueo, etcétera) es necesario un adecuado balance entre las dos funciones (ácida-metálica) para obtener un comportamiento óptimo del catalizador [20]. En este sentido las zeolitas se presentan como soportes ácidos muy adecuados para preparar catalizadores bifuncionales para la apertura selectiva del anillo nafténico debido a la posibilidad que ofrecen estos materiales de ajustar sus propiedades ácidas (tanto en densidad de centros como en fortaleza de los mismos) a las necesidades de una reacción determinada. Además, debido a la gran variedad de estructuras zeolíticas disponibles, es posible también ajustar las propiedades estructurales y de porosidad del soporte ácido sólido para favorecer la formación y difusión de los productos de apertura del anillo nafténico.

1.3. CATALIZADORES BIFUNCIONALES METAL/ZEOLITA PARA LA APERTURA SELECTIVA DEL ANILLO NAFTÉNICO

1.3.1. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que presentan una distribución regular de poros y/o cavidades de dimensiones moleculares. Constan de una red cristalina formada por la combinación tridimensional de tetraedros $TO_{4/2}$ (T = Si, Al, B, Ga, Ge, etcétera) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes.

La fórmula empírica general de una zeolita queda como se muestra a continuación:



siendo el valor de x entre 0 y 0.5, M^{n+} el catión de compensación de carga con valencia n y X la molécula 'huésped' (normalmente agua).

Cada estructura posee un sistema de canales y cavidades diferente, y se pueden clasificar según diferentes criterios: según el número de tetraedros de la ventana que da acceso al interior de los canales, si tiene o no ensanchamientos o cajas, si se extienden en una, dos o las tres direcciones del espacio y si los canales intersectan. Atendiendo al tamaño de poro, las zeolitas se dividen clásicamente en: de poro pequeño, $3 \text{ nm} < \theta < 5 \text{ nm}$, (canales delimitados por anillos de 8 tetraedros, denominados 8-R), de poro medio, $5 \text{ nm} < \theta < 6 \text{ nm}$, (anillos de 10-R), de poro grande, $6 \text{ nm} < \theta < 9 \text{ nm}$, (12-R) y de poro extragrande (anillos de más de 12-R).

Las principales propiedades de las zeolitas son:

1. Pueden actuar como tamiz molecular

Debido a su estructura, que presenta dimensiones de poro uniforme, las zeolitas pueden actuar como tamiz molecular imponiendo restricciones al paso de reactantes y productos y a la formación de estados intermedios, propiedad generalmente conocida como "selectividad de forma". La selectividad de forma sobre los reactivos determina el tamaño máximo de la molécula que podrá acceder a los centros activos localizados en el interior de los canales y, por tanto, reaccionar con ellos. La selectividad de forma ejercida sobre los productos puede restringir la difusión al exterior de algunos de los productos formados o implicar una velocidad de difusión diferente para los productos de distintos tamaños. La selectividad de forma sobre el estado de transición está determinada no sólo por el tamaño de los canales sino también por la presencia o ausencia de interconexiones entre canales que dan lugar a un ensanchamiento del volumen interno en forma de "lóbulos" o "cajas" donde pueden formarse diferentes estados de transición en el transcurso de una determinada reacción.

2. Capacidad de intercambio catiónico.

Esta capacidad se debe a la presencia de cationes en el interior de los canales y cavidades de las zeolitas. Estos cationes tienen una gran movilidad y se pueden intercambiar por otros. Las zeolitas con mayor capacidad de intercambio son las de relación Si/Al = 1.

3. Características ácido-base.

Una de las propiedades más importantes de las zeolitas es la posibilidad de introducir centros aislados y bien definidos en posiciones accesibles de la red. Se pueden introducir centros activos ácidos, básicos o redox directamente en la síntesis o en tratamientos post-síntesis. Así, la presencia de aluminio en la red provoca la existencia de cargas negativas que son compensadas por cationes orgánicos o inorgánicos. Si se intercambia ese catión por un protón, ya sea calcinando en el caso de cationes orgánicos o por intercambio catiónico cuando se trata de cationes inorgánicos, se genera un centro ácido tipo Brønsted.

El protón ácido de una zeolita se encuentra unido a un átomo de oxígeno que conecta con un átomo de silicio y un átomo de aluminio formando un grupo hidroxilo puente (Figura 7).

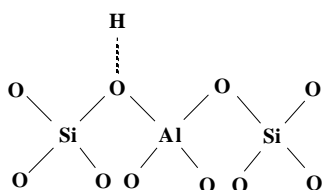


Figura 7. Centros ácidos Brønsted en una zeolita.

Por lo tanto, el número de centros ácidos Brønsted potenciales de una zeolita vendrá determinado por el número de aluminios en posiciones de red, o lo que es equivalente, por la relación Si/Al de red.

Además de la composición química de red y de la estructura cristalina, la fortaleza de los centros ácidos Brønsted puede estar influenciada por determinadas especies de aluminio extrarred (EFAL) catiónicas, generadas por tratamientos térmicos e hidrotérmicos. Este EFAL puede dar lugar a un aumento de la fuerza ácida de determinados protones asociados a aluminios de red por efectos de polarización, tal y como se indica en la Figura 8.

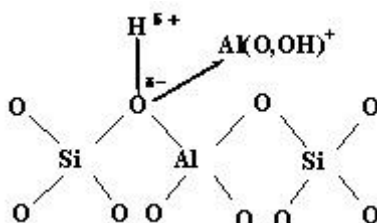


Figura 8. Efecto de polarización de un centro ácido Brønsted por especies de aluminio extrarred catiónicas.

Así, a la hora de optimizar la acidez de una zeolita para su uso como catalizador en un proceso de catálisis ácida determinado será necesario considerar tanto la composición de red como la de extrarred.

Todas estas propiedades, junto a su estabilidad térmica, hacen que estos materiales tengan un gran número de aplicaciones en procesos industriales. Como se ha comentado anteriormente, se han presentado como soportes ácidos prometedores para la reacción de apertura selectiva del anillo nafténico.

1.3.2. Metal-zeolita: apertura selectiva del anillo nafténico

En el caso de la reacción de apertura selectiva del anillo nafténico se ha reportado en la literatura que la acidez es un parámetro clave para maximizar el rendimiento a productos de apertura [29, 30, 31]. La acidez Brønsted es necesaria para catalizar la isomerización del anillo C₆ de los naftenos resultantes de la hidrogenación de los aromáticos presentes en las fracciones de LCO a un anillo C₅ como etapa previa a la apertura selectiva. Sin embargo, una acidez Brønsted demasiado elevada favorece las reacciones consecutivas de craqueo después de la apertura del anillo nafténico, lo que da lugar a la formación de hidrocarburos ligeros y pérdida de rendimiento a diésel e incluso desactivación del catalizador por formación de coque [20]. En el caso de catalizadores ácidos zeolíticos, se pueden ajustar las propiedades ácidas controlando la relación Si/Al de síntesis y también sometiendo a la zeolita a diferentes tratamientos post-síntesis como desaluminización por calcinación en presencia de vapor de agua o por tratamientos químicos. Estos tratamientos permiten reducir el número de centros de aluminio de red, que son los que confieren la acidez Brønsted a la zeolita. Por otra parte, debido a la capacidad de intercambio iónico, también se puede ajustar la acidez mediante intercambio de los protones por cationes como por ejemplo los de metales alcalinos o alcalinotérreos. En este sentido, los catalizadores que han presentado en la literatura el mayor rendimiento a productos de apertura selectiva del anillo nafténico son catalizadores bifuncionales consistentes en un metal noble de alta actividad de hidrogenólisis (platino o iridio) dispersos en una zeolita de poro grande tipo Y o Beta en las que los protones están intercambiados por cationes alcalinos (Na⁺ o Cs⁺) y la baja acidez Brønsted presente es la generada después de la reducción del metal noble con hidrógeno (Reacción 1). Estos catalizadores desarrollados por investigadores de la compañía de refino italiana *Eni* se denominaron HIPEROcs (*high-performance ring-opening catalysts*) ya que permitieron obtener por primera vez un elevado rendimiento (>25 % en peso) de parafinas C₁₀, que son los productos de apertura de la decalina con mayor índice de cetano y, por tanto, los más deseados para mejorar la calidad de las fracciones diésel como el LCO.



donde n indica el estado de oxidación del metal.

Además de la acidez, la estructura de poro y la porosidad de la zeolita son características clave para maximizar el rendimiento a productos de apertura del anillo nafténico. Las zeolitas tridimensionales de poro grande como la Y, beta o ITQ-21 se han presentado en la literatura como las

más adecuadas para la apertura selectiva de naftenos bicíclicos debido a que con estas zeolitas se minimizan los impedimentos estéricos impuestos para la formación y difusión de los productos de apertura de las zeolitas de poro medio (ZSM-5, MCM-22) o de poro grande monodireccionales (Mordenita) [29, 30].

Partiendo de estas premisas, en el presente Trabajo de Fin de Grado se lleva a cabo un estudio de la reacción de apertura selectiva del anillo nafténico de decalina con catalizadores bifuncionales formados por un metal noble y una zeolita de tipo Y. La decalina se ha estudiado en la literatura como molécula modelo representativa de los naftenos bicíclicos presentes en las fracciones reales de LCO después de la hidrogenación [20]. Por otra parte, tal y como se ha comentado anteriormente, los catalizadores basados en zeolita NaY han presentado los mejores resultados reportados en la literatura para la obtención de productos de apertura del anillo nafténico de decalina. La elevada capacidad de intercambio de esta zeolita ($Si/Al = 2.4$) hace posible la introducción de un elevado contenido de metal noble de alta actividad de hidrogenólisis (platino o iridio al 3% en peso) altamente disperso por el método de intercambio iónico. Además, su baja densidad y fortaleza de centros ácidos Brønsted permite la isomerización de los anillos C_6 a C_5 sin promover la posterior apertura y craqueo de los productos formados por catálisis ácida. Sin embargo, esta zeolita NaY presenta baja mesoporosidad. Puesto que la mesoporosidad de la zeolita se ha visto que es un parámetro importante para favorecer la formación y difusión de los productos de apertura selectiva, se decidió utilizar para la preparación del catalizador bifuncional una zeolita USY (zeolita Y ultraestable), la cual se prepara a partir de la zeolita NaY mediante desaluminización hidrotérmica (calcinación en presencia de vapor de agua) y/o desaluminización mediante tratamientos químicos. Las zeolitas desaluminizadas con vapor presentan una porosidad secundaria producida por la destrucción parcial de su estructura, que contiene fundamentalmente supermicroporos y mesoporos con diámetros de aproximadamente 3 y 5-20 nm, respectivamente, lo que facilita la difusión de las moléculas grandes en los cristales de la zeolita.

Concretamente en este Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado la zeolita USY comercial CBV760 (Zeolyst Internacional, $Si/Al = 30$, $Na_2O = 0.03\%$ en peso) que se obtiene por tratamientos de desaluminización de una zeolita sódica NaY. La zeolita CBV760 se sometió a diferentes tratamientos de intercambio iónico con una disolución de $NaNO_3$ para reducir su acidez Brønsted y poder estudiar de esta forma la influencia de la mesoporosidad del soporte ácido sólido en la reacción de apertura de anillo de decalina en catalizadores bifuncionales metal noble-zeolita.

1.4. INCORPORACIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA

La preparación de un catalizador bifuncional es crítica en cuanto que de ella dependen la reactividad y, en muchos casos, la estabilidad en una reacción determinada [32, 33]. La velocidad de transformación de un reactante o la de formación de un producto de interés es función del número de centros activos accesibles a las moléculas de reactante, lo cual está íntimamente relacionado con el método de preparación del catalizador. Las etapas de preparación de un catalizador bifuncional metal/ácido son:

1. Preparación del soporte ácido (en este caso se utiliza una zeolita USY comercial).
2. Incorporación de los precursores de la fase metálica.
3. Procesos de activación.

La deposición de un precursor metálico sobre un soporte poroso puede realizarse por diferentes métodos. En el presente trabajo de investigación se utilizaron los métodos de impregnación a volumen de poro y adsorción electrostática.

1.4.1. Impregnación a volumen de poro

Es el método más simple y extendido de incorporación de fases activas a soportes. Con este método se consigue incorporar un mayor contenido metálico que por el método de intercambio. Esencialmente consiste en añadir el soporte a una disolución de una sal, cuya concentración se ha seleccionado para alcanzar un contenido prefijado del componente activo en el catalizador final. El volumen de la disolución con la sal precursora disuelta es el equivalente al volumen de poro del soporte en cuestión. Para los catalizadores Pt/zeolita estudiados en este trabajo se utilizaron las sales de $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ y $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ como precursores metálicos. Se incorpora esa disolución al sólido gradualmente con una pipeta y removiendo el sólido con una espátula hasta que se llenan todos los poros.

Después de la impregnación los sólidos se secan para eliminar el agua retenida. El secado debe ser lento ya que si la evaporación fuese muy rápida arrastraría el líquido hacia la boca del poro donde se produciría la evaporización brusca dando lugar a una deposición no uniforme del precursor metálico en los poros del soporte.

1.4.2. Adsorción electrostática

Con este método se controla la habilidad de protonación y desprotonación de la zeolita en función del pH. Usando un precursor de platino protónico, a pH básico la zeolita se desprotona, creándose vacantes donde se adsorbe electrostáticamente el platino de forma dispersa [34]. Así pues, se debe controlar el pH durante todo el proceso, ya que este tiende a disminuir debido a la protonación del medio. Además, a un pH demasiado básico se favorece la desilicación de la zeolita, pudiendo llegar a modificar e incluso dañar su estructura.

1.4.3. Activación

En el paso de activación el precursor metálico se transforma en la fase activa que, en el caso de la reacción de apertura de anillos nafténicos estudiada en este proyecto, es su forma metálica.

El primer paso de la activación suele ser la calcinación. Se utiliza para eliminar la parte no activa del precursor metálico y como consecuencia de este proceso el metal se presenta en su forma óxido. La temperatura final de calcinación y la rampa de calentamiento son factores que determinan la localización del metal en el soporte y la dispersión metálica y en consecuencia la actividad del catalizador.

La reducción de la fase óxido a la fase metálica suele ser el paso final de la activación (Reacción 1). La reducción del catalizador bifuncional se suele realizar in situ, es decir, en el mismo reactor donde posteriormente se llevará a cabo la reacción, y de forma dinámica para que el gas arrastre el agua producida durante el proceso de reducción. De nuevo, la temperatura de reducción, la rampa de calentamiento y el flujo de hidrógeno son factores que determinarán la posición del metal en el soporte, la dispersión metálica y, consecuentemente, sus propiedades catalíticas.

2. OBJETIVOS

Partiendo de los antecedentes expuestos en el apartado de introducción, el objetivo principal del presente Trabajo de Fin de Grado es llevar a cabo la apertura selectiva de los anillos nafténicos de la decalina para obtener productos de apertura con el mismo número de carbonos que el reactivo original (C₁₀). Este objetivo se subdivide, a su vez, en los siguientes objetivos:

1. Preparación de catalizadores bifuncionales Pt/zeolita basados en una zeolita tridimensional mesoporosa a partir de una zeolita comercial.
2. Estudio de la influencia de la acidez del catalizador en la reacción de apertura selectiva del anillo nafténico.
3. Estudio de la influencia del precursor utilizado para la incorporación de la función metálica al soporte ácido en las propiedades físico-químicas de los diferentes catalizadores preparados.
4. Estudio de la influencia del contenido metálico y dispersión en el catalizador bifuncional Pt/zeolita.
5. Análisis del comportamiento catalítico (actividad, rendimiento y selectividad a los productos de reacción) de los diferentes catalizadores empleados en un reactor de lecho fijo en diferentes condiciones de reacción.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS EMPLEADOS

Los reactivos utilizados a lo largo de esta experiencia se han clasificado en sólidos, líquidos y gaseosos.

3.1.1. Reactivos sólidos

- Ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6), 38% en Pt, Sigma-Aldrich.
- Tetraaminocloruro de platino (II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$), 98%, Sigma-Aldrich.
- Nitrato sódico (NaNO_3), $\geq 99\%$, Fluka.
- Tetraaminonitrato de platino (II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$), 99.995%, Sigma-Aldrich.

3.1.2. Reactivos líquidos

- Decalina (mezcla de cis-decalina y trans-decalina), $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich.
- n-Decano, $\geq 99\%$, Acros Organics.
- Ácido clorhídrico (HCl), 37%, Sigma-Aldrich.
- Agua desionizada (H_2O), resina de intercambio iónico.

3.1.3. Reactivos gaseosos

- Hidrógeno (H_2) N-5.0, Abelló-Linde, Gases técnicos.
- Nitrógeno (N_2) N-5.0, Abelló-Linde, Gases técnicos.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

El desarrollo de este estudio se llevó a cabo mediante la utilización de catalizadores bifuncionales Pt/zeolita, empleando en todos los casos zeolita USY comercial, CBV760 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, Zeolyst International), la cual se denomina en este trabajo como USY.

3.2.1. Reducción de la acidez de la zeolita: intercambio catiónico

Tal y como se comentó en la introducción del presente trabajo, para obtener un elevado rendimiento a diésel en la reacción de apertura del anillo nafténico se requieren soportes de baja acidez Brønsted. La reducción de la acidez de la zeolita USY se llevó a cabo mediante el intercambio de protones por Na^+ . Se realizaron 3 intercambios iónicos consecutivos con una disolución de nitrato sódico 0.1 M.

Se mezclaron 3 g de USY con 300 mL de nitrato sódico 0.1 M, manteniéndose la mezcla en agitación durante 8 horas a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo, la mezcla resultante se filtró, se lavó con agua y se secó en estufa a 100 °C durante toda la noche. Al día siguiente se pesó la cantidad de sólido obtenida y se realizó un segundo intercambio con la disolución de NaNO_3 0.1 M en las mismas condiciones, manteniendo una relación de 100 mL de NaNO_3 0.1 M por cada gramo de zeolita, repitiéndose el proceso por tercera vez. La zeolita tratada de esta forma recibe el nombre de USYNa.

3.2.2. Método de incorporación de la función metálica

Para introducir la función metálica en el soporte zeolítico se utilizó el método de impregnación a volumen de poro, el cual se denominó "im".

De este modo, los catalizadores preparados en este Trabajo de Fin de Grado se denominaron $x\text{Pt}(\text{im}-z)\text{-USY}$ o -USYNa , donde "x" es el contenido metálico en porcentaje másico y "z" denota el precursor metálico utilizado (a, b o c para H_2PtCl_6 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ y $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, respectivamente).

En la impregnación a volumen de poro con el precursor a, se diluyó este con la cantidad necesaria de ácido clorhídrico 0.2 N, teniendo en cuenta el volumen de poro de la zeolita, la cantidad a impregnar y la carga de metal requerida. Después de realizar la impregnación, el catalizador se secó en estufa a 100 °C durante 24 horas y se calcinó con flujo de aire a 500 °C durante 3 horas, con una rampa de 2 °C/min. De esta forma se prepararon los catalizadores $1\text{Pt}(\text{im}-a)\text{-USY}$, $1.5\text{Pt}(\text{im}-a)\text{-USY}$ y $1.5\text{Pt}(\text{im}-a)\text{-USYNa}$.

A modo de ejemplo, se muestran los cálculos para preparar 4 g de $1.5\text{Pt}(\text{im}-a)\text{-USY}$:

En primer lugar, se calculó la cantidad de platino necesaria para que tenga una carga metálica del 1.5%, según la Ecuación 1:

$$\text{Pt necesario} = 4 \text{ g USY} \frac{1.5 \text{ g Pt}}{100 \text{ g USY}} = 60 \text{ mg Pt} \quad (1)$$

A continuación, se calculó la cantidad de ácido hexacloroplatínico necesaria, teniendo en cuenta que su riqueza en platino, según la etiqueta del producto, es del 38% en peso (Ecuación 2):

$$\text{H}_2\text{PtCl}_2 \text{ necesario} = 60 \text{ mg Pt} \frac{100 \text{ g H}_2\text{PtCl}_2}{38 \text{ g Pt}} = 157.9 \text{ mg H}_2\text{PtCl}_2 \quad (2)$$

Finalmente, se calculó la cantidad de disolvente a emplear (Ecuación 3):

$$\text{HCl 0.2N necesario} = 4 \text{ g USY} \frac{1 \text{ mL}}{1 \text{ g USY}} = 4 \text{ mL HCl 0.2N} \quad (3)$$

Para el precursor b, se diluyó la sal con la cantidad necesaria de agua desionizada, siguiendo el procedimiento anterior. En este caso, sin embargo, no se calcinó el catalizador después de secarlo. Por este método se prepararon los catalizadores 1.5Pt(im-b)-USYNa y 3Pt(im-b)-USYNa.

Finalmente, usando la sal de tetraaminonitrato de platino (II) (precursor c), se diluyó con la cantidad necesaria de agua desionizada, siguiendo el procedimiento anterior. De la misma forma que en el segundo caso, no se calcinó el catalizador después de secarlo. Por este método se preparó el catalizador 3Pt(im-c)-USYNa.

Usando este último precursor, se realizó una impregnación a volumen de poro multietapa para incorporar una carga metálica del 3%. De este modo, se cargó el metal en tres etapas, introduciendo un 1% de platino en cada una de las mismas. Entre cada etapa se secó la zeolita a 100 °C durante 24 horas. Como en los casos anteriores, no se calcinó el catalizador al finalizar la incorporación del platino. El nombre del catalizador preparado de esta forma es 3Pt(im3-c)-USYNa.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de la nomenclatura de los catalizadores preparados según la zeolita y el precursor de platino empleados.

Tabla 1. Nomenclatura de los catalizadores preparados.

	USY	USYNa
H₂PtCl₆	1Pt(im-a)-USY	1.5Pt(im-a)-USYNa
	1.5Pt(im-a)-USY	
Pt(NH₃)₄Cl₂	-	1.5Pt(im-b)-USYNa
		3Pt(im-b)-USYNa
Pt(NH₃)₄(NO₃)₂	-	3Pt(im-c)-USYNa
		3Pt(im3-c)-USYNa

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1. Espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-OES)

Mediante la técnica de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica, incluso encontrándose estos en concentraciones muy reducidas.

Esta técnica se basa en la energía emitida por los átomos cuando son excitados por un plasma de argón inducido por radiofrecuencia a alta temperatura. Los átomos vuelven a su estado fundamental mediante la emisión de fotones de una energía característica para cada átomo. Como la intensidad de dicha energía es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, mediante una recta de calibrado usando patrones diferentes para cada elemento, se obtiene la cantidad del elemento en la muestra.

Las muestras se analizaron mediante esta técnica con un equipo Varian 710-ES. Previamente, las muestras sólidas se disgregaron con una mezcla de ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico usando una proporción volumétrica de 1:1:3.

Con esta técnica se determinó el contenido en silicio y aluminio (para obtener la relación Si/Al) de los catalizadores Pt/USY y de las zeolitas USY sin metal, la concentración de sodio y el contenido metálico (porcentaje de platino en los catalizadores bifuncionales).

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que permite obtener información acerca de la estructura cristalina por presentar cada material un patrón de difracción de rayos X característico.

Esta técnica se basa en la dispersión elástica de los fotones de un haz monocromático de rayos X al incidir sobre un sólido. La difracción se produce por las interferencias constructivas debidas a la cristalinidad de la muestra. Así, según la ley de Bragg, se observan las reflexiones del haz incidente que se encuentren en fase produciendo dichas interferencias constructivas (Ecuación 4).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (4)$$

donde n es el orden de la difracción, siendo un número entero mayor o igual a uno; λ es la longitud de onda de los rayos X; d es la distancia entre los planos de la red cristalina con índices de Miller (hkl) y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra.

La difracción de rayos X se utilizó para determinar la cristalinidad relativa de los diferentes catalizadores Pt/zeolita usando como referencia la zeolita comercial de partida (CBV760), considerándola 100% cristalina. La cristalinidad se determinó comparando el área de los picos de difracción a $2\theta = 20^\circ$ y $2\theta = 24^\circ$. Por otra parte, por la simetría cúbica que presenta la zeolita Y, se

determinó la constante de celda unidad (a_0) según la norma ASTM D-394-80 y así, la composición química (relación Si/Al) de red.

Las medidas de difracción de rayos X se obtuvieron según el método de polvo, en geometría de Bragg-Bretano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se ha usado la radiación K_α del cobre ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$) y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA, respectivamente. El rango de ángulos en el que se ha adquirido la medida ha sido desde $2\theta = 2^\circ$ hasta $2\theta = 90^\circ$, incrementando 0.040° (2θ) cada paso de barrido.

Cálculo de la relación Si/Al

La relación Si/Al de red se puede calcular a partir del valor de la constante de celda unidad, a_0 . El cambio en la composición química de la zeolita provoca un desplazamiento de los picos de difracción debido a la diferente longitud del enlace Si-O (0.164 nm) y Al-O (0.177 nm). De esta forma, una disminución en el contenido de aluminio de la zeolita da lugar a una contracción de la celda unidad, traduciéndose en un desplazamiento de los picos a mayores ángulos [35].

La correlación de Fichtner-Schmittler [36] permite obtener el número de Al en la red para las zeolitas con estructura tipo faujasita para muestras con una relación Si/Al > 3 a partir del valor de a_0 , según la Ecuación 5:

$$N_{Al} = \frac{a_0 - 24.233}{0.00889} \quad (5)$$

donde el valor de a_0 viene dado en \AA .

Así, a partir del número de Al por celda unidad, N_{Al} , se obtiene la relación Si/Al de red, sabiendo que se tienen 192 átomos por celda unidad entre Si y Al (Ecuación 6):

$$\frac{Si}{Al} = \frac{192}{N_{Al}} - 1 \quad (6)$$

Este valor de la relación Si/Al de red, junto a la relación Si/Al total de la zeolita medida por análisis químico, permite calcular la cantidad de aluminio en posiciones extrarred.

3.3.3. Adsorción/desorción de nitrógeno

Las zeolitas se caracterizan por ser materiales fundamentalmente microporosos con una alta superficie específica. Estas propiedades se han de tener muy en cuenta para poder utilizar estos materiales en procesos catalíticos, ya que la actividad catalítica depende de la superficie accesible a los reactivos.

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a baja temperatura (-196 °C) se puede determinar la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de dicho volumen en sólidos porosos aplicando diferentes modelos matemáticos.

En este trabajo, se determinó la superficie específica según el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (BET) [37], que se basa en las siguientes hipótesis:

1. La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa.
2. Las moléculas del gas se adsorben en capas sucesivas, completas o no y despreciándose las interacciones entre moléculas vecinas.

Así, el modelo BET viene descrito según la ecuación 7:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (7)$$

donde P es la presión de equilibrio; P₀ es la presión de saturación; V es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión de equilibrio; V_m es el volumen de gas adsorbido para completar una monocapa y C es una constante relacionada con el coeficiente de equilibrio de adsorción.

Con los datos experimentales se representa P/[V(P-P₀)] frente a P/P₀ y se obtiene una recta de la cual se pueden extraer los valores de C y V_m a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Una vez obtenido el volumen de la monocapa (V_m), con la ecuación de los gases ideales se determina el número de moléculas adsorbidas por gramo de adsorbente (X_m) (Ecuación 8):

$$PV_m = \frac{X_m RT}{N_A} \quad (8)$$

donde R es la constante de los gases ideales; T es la temperatura y N_A es el número de Avogadro.

Finalmente, la determinación de la superficie específica se obtiene conociendo el área ocupada por cada molécula de adsorbato (A_m), la cual es de 16.4·10⁻²⁰ m² a la temperatura del nitrógeno líquido y el número de moléculas adsorbidas (X_m), según la ecuación 9:

$$S_{BET} = A_m \cdot X_m \quad (9)$$

Para determinar el área y el volumen de microporo se usa el método de la curva t-plot desarrollado por Boer [38] a partir de los datos de adsorción del nitrógeno, representando el volumen de nitrógeno adsorbido frente al parámetro t, el cual representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa y a una determinada presión relativa. El valor del parámetro t en Å se obtiene a partir de la ecuación de Harkins y Jura [39] (Ecuación 10):

$$t (\text{Å}) = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0.5} \quad (10)$$

Al representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente a t , se obtiene una recta con intercepto en la ordenada mediante la cual se determina el volumen de microporo. El valor de área no asociada a los microporos (área externa) viene dado por la pendiente de la recta. Por lo tanto, la diferencia entre la superficie BET y la superficie externa es el valor de superficie asociado a los microporos.

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtuvieron con el equipo Micromeritics ASAP-2000, deshidratando previamente las muestras a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y vacío.

3.3.4. Quimisorción de hidrógeno

Mediante la quimisorción de hidrógeno se midió la superficie y dispersión metálica en los catalizadores bifuncionales, mediante el método de la doble isoterma utilizando un equipo Quantachrome Autosorb-1C.

Previamente a la adsorción, las muestras son reducidas in situ siguiendo el mismo protocolo de reducción utilizado en los catalizadores durante el ensayo catalítico en el reactor. A continuación, se desgasifican a una presión de 1.333 Pa durante 2 horas a la temperatura de reducción, para después enfriar a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Seguidamente, se adsorbe el hidrógeno y se mide la primera isoterma de adsorción (hidrógeno total adsorbido). Después de la evacuación del gas a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, se mide la segunda isoterma de adsorción (hidrógeno fisisorbido). Por diferencia de ambas isotermas, se obtiene la cantidad de hidrógeno fuertemente adsorbido (quimisorbido). El rango de presión utilizado es de 5 a 110 kPa .

Para obtener la dispersión metálica se asume que cada átomo de metal quimisorbe un átomo de hidrógeno, por lo que con los valores de hidrógeno quimisorbido se puede calcular la cantidad de metal accesible. La dispersión del metal es el porcentaje de metal activo disponible para interactuar con el adsorbato respecto a la cantidad total de metal (Ecuación 11):

$$D = \frac{10^2 \cdot N_m \cdot F_E \cdot M}{C_M} \cdot 100 \quad (11)$$

donde D es la dispersión metálica (%); N_m es la cantidad de hidrógeno quimisorbido por gramo de muestra (mol/g); F_E es el factor de adsorción estequiométrico ($\text{Pt}/\text{H} = 1$); M es la masa atómica del metal (g/mol) y C_M es el contenido de metal en el catalizador (% en peso).

Asumiendo que los cristales de metal tienen morfología esférica, se puede determinar el diámetro medio de la partícula metálica [40] (Ecuación 12):

$$d = 6 \frac{C_M}{A \cdot Z \cdot 100} \quad (12)$$

donde A es la superficie metálica activa total para interactuar con el hidrógeno (Ecuación 13) y Z es la densidad del metal (g/m^3).

$$A = N_A \cdot N_m \cdot F_E \cdot A_m \quad (13)$$

siendo N_A el número de Avogadro y A_m la sección de un átomo de metal noble ($\text{m}^2/\text{átomo}$).

3.3.5. Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida

La espectroscopía infrarroja estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. Proporciona información estructural, superficial y relativa a las características ácido-base de los catalizadores sólidos. Se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, correspondientes a los niveles de energía moleculares. En fase sólida las moléculas pierden su capacidad de rotar, detectándose su espectro infrarrojo por las transiciones vibracionales.

Con la espectroscopía infrarroja se determina la frecuencia a la que distintos grupos funcionales presentan bandas de adsorción en el espectro infrarrojo, obteniendo la identificación de las especies químicas que forman la muestra. A esto se ha de añadir que a partir de la intensidad de estas bandas se puede determinar la concentración de estas especies en la muestra, siempre que se conozcan los correspondientes coeficientes de extinción.

A partir de esta técnica, junto con la adsorción/desorción de piridina como molécula sonda, se determinó el número y distribución de centros ácidos de Brønsted y Lewis. La zona del espectro donde aparecen las bandas correspondientes a vibraciones de moléculas orgánicas adsorbidas en la red de zeolita corresponden a la zona de 1300-2500 cm^{-1} . La densidad y distribución de los centros ácidos Brønsted y Lewis se estudió a partir de las bandas a 1545 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , respectivamente [41]. La cantidad de piridina adsorbida en cada tipo de centro se determinó con la intensidad de dichas bandas teniendo en cuenta el diámetro de las pastillas, su masa y los coeficientes de extinción determinados por Emeis [42].

Para obtener las medidas de los espectros, se utilizó un equipo Nicolet 710 FT-IR, usando pastillas autoconsistentes de 10 mg/cm^2 deshidratadas durante 12 horas a 400 °C y en vacío dinámico de 13.1 mbar, en una celda con ventanas de fluoruro de calcio. Una vez realizado el pretratamiento, las muestras se dejaron enfriar y se determinó su espectro infrarrojo original a temperatura ambiente, en la región que corresponde a la tensión del enlace O-H (3000 – 4000 cm^{-1}). Para realizar los análisis de adsorción/desorción de piridina, se introdujo esta en la celda a una presión de 6.7 mbar hasta alcanzar el equilibrio. Seguidamente, se evacuó la piridina a vacío y se trató la muestra a 250, 350 y 400 °C para la desorción, registrando el espectro infrarrojo a temperatura ambiente después de cada etapa de desorción en la zona de tensión O-H y en la de vibración de piridina (1300 – 2500 cm^{-1}).

3.3.6. Reducción termoprogramada (RTP-H₂)

La reducción termoprogramada con hidrógeno permite caracterizar la reducibilidad del metal soportado en los catalizadores y obtener información de los estados de oxidación de las especies metálicas y de la interacción entre las fases metálicas y el soporte.

Esta técnica se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Autochem 2910. Previamente las muestras son tratadas a temperatura ambiente con flujo de gas inerte (argón) durante media hora. Seguidamente, se reduce la muestra con una mezcla de hidrógeno diluido al 10% con argón,

aumentando la temperatura a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A medida que se incrementa la temperatura, los óxidos metálicos empiezan a reducirse, produciendo una disminución de la concentración de hidrógeno en la mezcla gaseosa. Con esto, la conductividad térmica va variando durante el proceso y es registrada con un detector de conductividad térmica (TCD), previamente calibrado con la reducción del óxido cúprico como patrón. Así, se obtiene el perfil de reducción, que es una gráfica que representa el consumo de hidrógeno en función de la temperatura, de la cual se obtiene la temperatura a la que reducir el precursor metálico en el catalizador bifuncional.

3.4. SISTEMA DE REACCIÓN

3.4.1. Descripción del equipo

La reacción catalítica de apertura selectiva de anillos nafténicos de decalina se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho fijo. En el sistema de reacción se pueden diferenciar la zona de alimentación, la de reacción, la de análisis de los productos de reacción y la de recogida de líquidos (Figura 9).

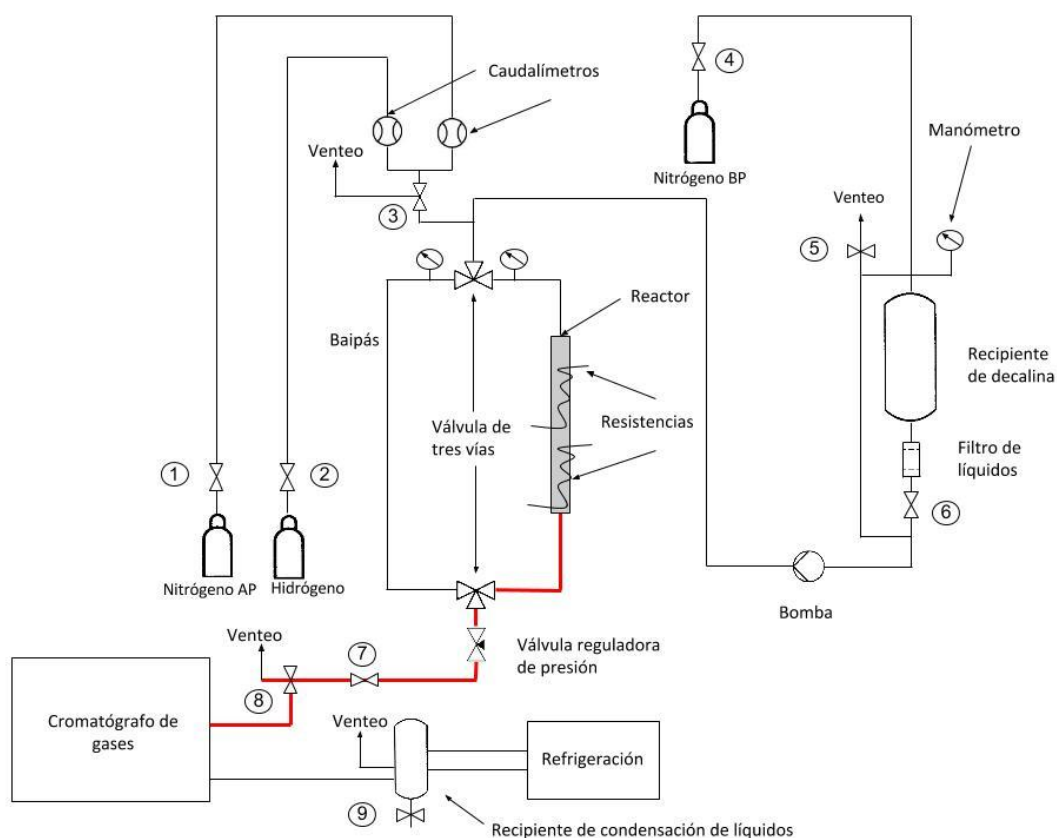


Figura 9. Esquema del sistema de reacción.

La zona de alimentación está compuesta por dos caudalímetros de gases (nitrógeno e hidrógeno), el depósito de decalina y la bomba de alimentación de decalina. Los gases se obtienen mediante balas de gas conectadas a una línea de alta presión y esta a sus respectivos caudalímetros. A continuación se halla una válvula de seguridad (3) tarada a 60 bar y conectada directamente a venteo para evacuar los gases si hubiese una subida de presión inesperada. El depósito de decalina está conectado tanto a la bomba de alimentación como a la línea de gas de nitrógeno de baja presión, para poder ser presurizado. El hidrógeno y la decalina son los componentes usados como reactivos; el nitrógeno, sin embargo, se ha empleado para presurizar el depósito de decalina y para la comprobación de la estanqueidad del equipo después de cada carga del reactor.

La zona de reacción está compuesta por el reactor de lecho fijo y por la línea de baipás. El reactor es un tubo de acero inoxidable 316 de 0.9 cm de diámetro interior y 44.2 cm de altura. A 12.2 cm de la parte inferior del reactor hay una rejilla que se cubre con 1 cm de lana de cuarzo sobre la cual se deposita el catalizador. El sistema de temperatura se regula mediante dos resistencias de 8.5 cm de largo, controlándose con dos controladores PID. A lo largo del eje central del reactor, se dispone de una vaina de 24 cm de altura en cuyo interior se encuentran tres termopares para poder medir la temperatura, cuya disposición es tal que los extremos de los mismos son equidistantes entre ellos a lo largo del lecho catalítico. La resistencia de la parte superior se controla por la medida del termopar de la vaina de la parte superior; la segunda resistencia, se controla por la medida del termopar de la parte inferior. El termopar de la zona central del lecho no se encuentra incorporado a ningún sistema de control, usándose para obtener el dato de la temperatura en el centro del lecho catalítico. En cuanto a la línea de baipás, esta se utiliza cuando no se desea enviar los gases y/o el líquido por el reactor. Tanto el reactor como baipás están conectados por la parte superior e inferior con una válvula de tres vías; en la parte inferior, a continuación de la válvula de tres vías, se dispone de una válvula reguladora de presión (Swagelok).

Seguidamente, se halla la zona de análisis de productos de reacción, el cual se lleva a cabo en fase gas y de forma continua mediante cromatografía de gases. Para asegurar que no se produce condensación y que todos los productos están en fase gaseosa al entrar al cromatógrafo, se dispone de tres mantas calefactoras a 150 °C que cubren las tuberías desde la zona de reacción hasta la entrada al cromatógrafo (señaladas en color rojo en la Figura 9). Cada una de las mantas lleva un termopar que está asociado a un controlador PID para poder regular su temperatura. Al igual que en la zona de reacción, también se dispone de una línea de baipás que está conectada a venteo (válvula 8) por si no se desean pasar los productos de reacción por el cromatógrafo. La válvula 7 es del tipo todo-nada, la cual se usa para comprobar la estanqueidad del sistema.

Finalmente, a la salida del cromatógrafo se encuentra el depósito de recogida de líquidos de reacción. Este depósito está conectado a un sistema refrigerante a -6.2 °C, con el objetivo de condensar todos los productos de reacción y almacenarlos en forma líquida para su posterior análisis e identificación.

3.4.2. Descripción de los experimentos

El experimento se puede dividir en cuatro etapas: carga del reactor, reducción, ensayo catalítico y, por último, finalización del ensayo.

Carga del reactor

El reactor se carga con el catalizador previamente pastillado, molturado, tamizado y diluido con carburo de silicio. En primer lugar, el catalizador ha de tener un tamaño de partícula tal que la reacción esté controlada por la cinética y no por la difusión interna, es decir, la reacción no debe estar controlada por la transferencia de materia. Por este motivo, se realizó un estudio preliminar mediante el cual se comprobó que el tamaño de partícula adecuado para que no se produzcan estos fenómenos ha de ser entre 0.25 y 0.425 mm.

Una vez tamizado el catalizador al tamaño de partícula adecuado, este se diluye con carburo de silicio de tamaño de partícula entre 0.6 y 0.8 mm hasta alcanzar un volumen total de 6.5 mL, con el objetivo de evitar posibles gradientes de temperatura en el lecho catalítico. La mezcla de catalizador y carburo de silicio debe ser muy homogénea para que el lecho catalítico esté formado por una distribución adecuada de catalizador y de inerte. Por eso, se divide la carga de catalizador y diluyente en dos partes iguales, cargando primero una parte y después otra, facilitando así la homogeneización.

Para poder cargar el catalizador en el reactor, previamente se debe introducir sobre la rejilla del reactor un soporte de lana de cuarzo de 1 cm de espesor. Seguidamente, se introduce la vaina con los termopares y se deja un hueco por la parte superior del reactor para poder introducir las dos cargas de catalizador y diluyente.

Después de cargar el reactor, se comprueba la ausencia de fugas en el sistema. Para ello, se cierra la válvula todo-nada (7), se abre la válvula de nitrógeno de alta presión (1) y se gira la válvula de tres vías de forma que conecte el nitrógeno con el reactor, hasta alcanzar una presión de diez bares superior a la presión utilizada en reacción. Cuando se alcance esta presión, se cierra la alimentación de nitrógeno y se mantiene el sistema en estas condiciones durante media hora. Si la presión se mantiene, el sistema es estanco y ausente de fugas, por lo que se puede empezar la etapa de reducción. Si por el contrario la presión desciende, se debe localizar la fuga y solucionar el problema.

Activación de la función metálica del catalizador

Tras comprobar la ausencia de fugas en el equipo de reacción, se procede a activar la función metálica del catalizador bifuncional. Para ello, los catalizadores se redujeron con un flujo de hidrógeno de 200 mL/min a 400 °C durante 2 horas a presión atmosférica, utilizando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

Los experimentos de reducción a temperatura programada (no mostrados en la memoria) indicaron que en todos los catalizadores bifuncionales estudiados el metal se reduce por completo a

una temperatura ≤ 400 °C, por lo que la activación del catalizador durante dos horas a 400 °C aseguró la completa reducción del platino a su forma metálica (especie activa para la reacción de apertura del anillo nafténico).

Ensayo catalítico

Una vez finalizada la reducción, se disminuye la temperatura hasta alcanzar la temperatura de reacción requerida, se ajusta el caudal de hidrógeno para obtener la relación molar hidrógeno/decalina deseada y se aumenta la presión hasta alcanzar la presión de reacción. Una vez el sistema haya alcanzado las condiciones para llevar a cabo la reacción y esté estable, se presuriza el depósito de decalina con nitrógeno (válvula 4) y se empieza la alimentación de esta. Después de una hora, se empieza el análisis en línea de los productos de reacción.

En todos los ensayos la presión total del reactor fue de 35 bar, con una relación molar hidrógeno/decalina de 100. La temperatura se varió entre 280 y 380 °C y la cantidad de catalizador empleada fue de 0.5 g o 1 g, dependiendo de la velocidad espacial utilizada (3.23 h^{-1} o 0.44 h^{-1} , respectivamente).

En cada experimento se mantuvieron las condiciones de reacción durante 8-9 horas y en ese periodo de tiempo los productos se analizaron en línea cada hora aproximadamente. Los productos líquidos se almacenaron en el depósito de líquidos a la salida del cromatógrafo y se recogieron al final del experimento para su posterior análisis por espectrometría de masas y cromatografía de gases bidimensional (GCxGC).

Finalización del ensayo

Al finalizar el experimento se corta la alimentación de decalina y el sistema se deja durante media hora en las mismas condiciones de presión, temperatura y flujo de hidrógeno que se utilizaron durante el mismo. A continuación, se extraen los líquidos del depósito de recogida de líquidos, se pesan y se guardan en viales sellados bajo refrigeración. Seguidamente, se disminuye la temperatura a 100 °C y la presión a 10 bar, manteniendo el flujo de hidrógeno. Una vez alcanzadas estas condiciones, se vuelve a extraer líquido del depósito, se pesa y se guarda en viales sellados bajo refrigeración. Finalmente, se baja el caudal de hidrógeno a 40 mL/min y se deja el sistema a 100 °C y 10 bar de presión durante toda la noche.

Al día siguiente se aumenta la temperatura, presión y caudal de hidrógeno, fijándolos en los valores requeridos para las nuevas condiciones de reacción y una vez alcanzados, se inicia la alimentación de decalina llevándose a cabo el ensayo catalítico durante 8-9 horas, tal y como se ha descrito anteriormente. Siguiendo este protocolo se constató que no se produce desactivación del catalizador en las condiciones y tiempos de reacción ensayados, lo que permite estudiar diferentes temperaturas con la misma carga de catalizador. Al finalizar todos los experimentos se vuelve a probar la temperatura del primer día de reacción, cuando el catalizador estaba fresco, comprobándose que se reproducen los resultados.

3.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

3.5.1. Cromatografía de gases unidimensional (GC)

La cromatografía gaseosa permite analizar cuantitativa y cualitativamente los componentes de la muestra. El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante la inyección directa de los productos de reacción en un cromatógrafo de gases Bruker 450-GC. Este cromatógrafo dispone de una columna capilar (BR-1 FS, 50 m x 0.25 mm x 0.5 μm), una válvula automática de inyección de muestra y un detector de ionización de llama (FID). Las condiciones de operación del cromatógrafo son las que se detallan a continuación:

- Gas portador: helio.
- Presión de helio en cabeza: 43.5 Psi.
- Temperatura del inyector: 280 °C.
- Temperatura del detector: 300 °C.
- Flujo de aire (FID): 300 mL/min.
- Flujo de gas auxiliar (helio) (FID): 25 mL/min.
- Flujo de hidrógeno (FID): 30 mL/min.

En la Figura 10 se detalla el programa de temperatura de la columna que se ha usado tanto en el análisis de los productos de reacción líquidos como gaseosos.

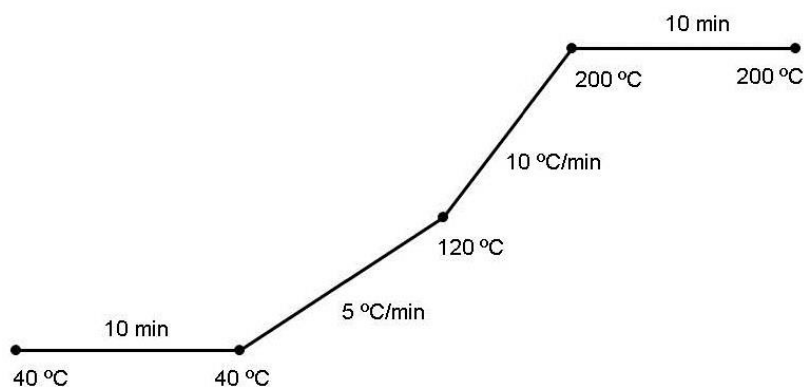
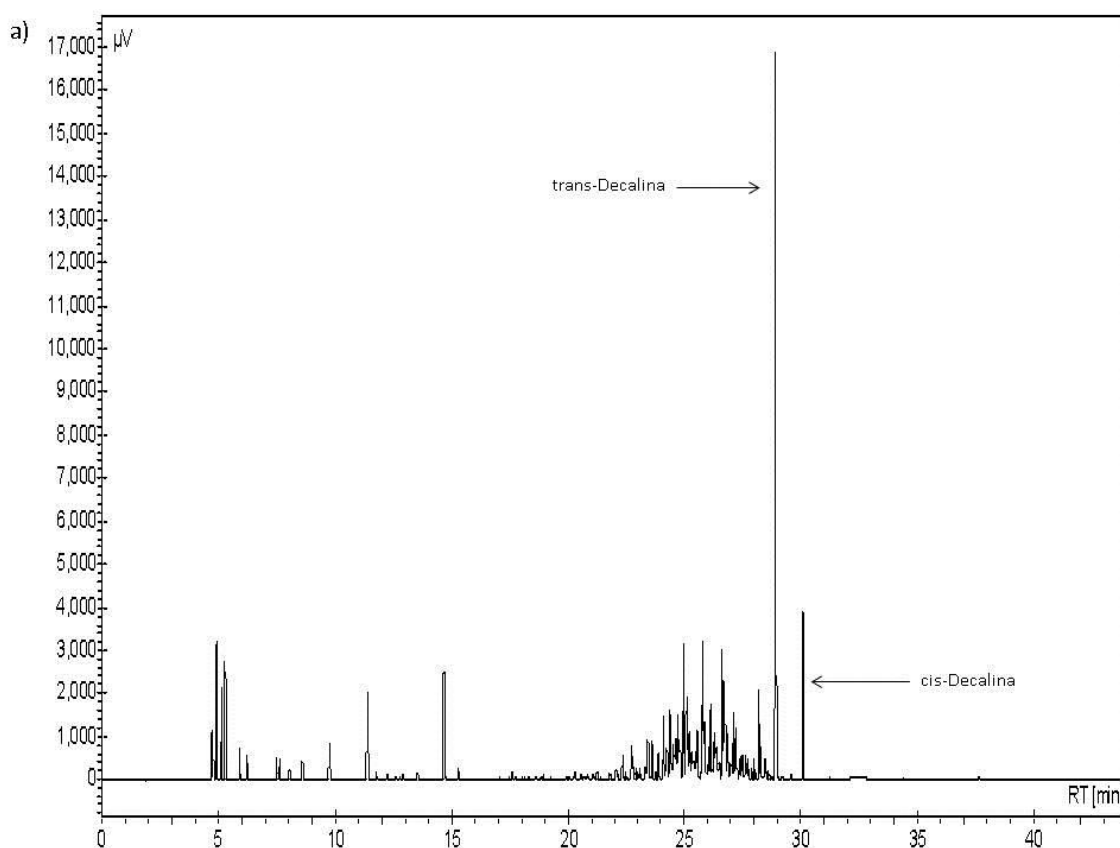


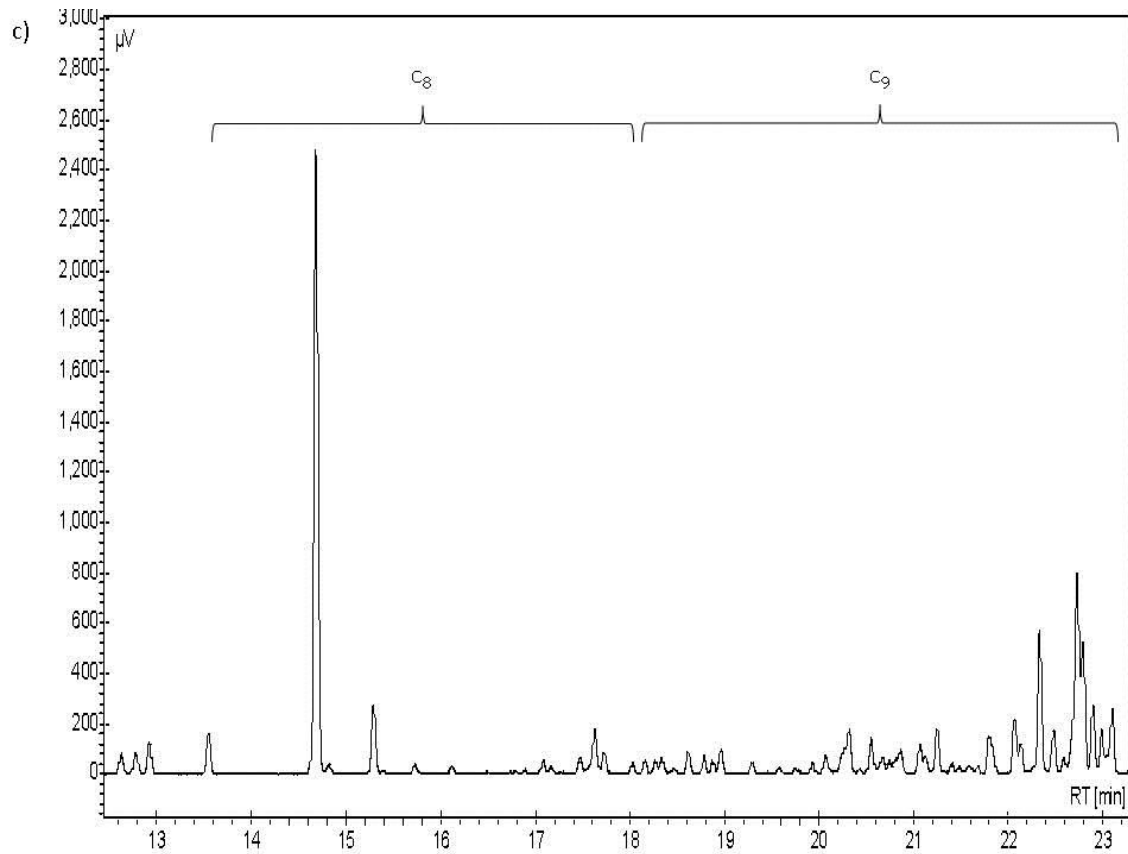
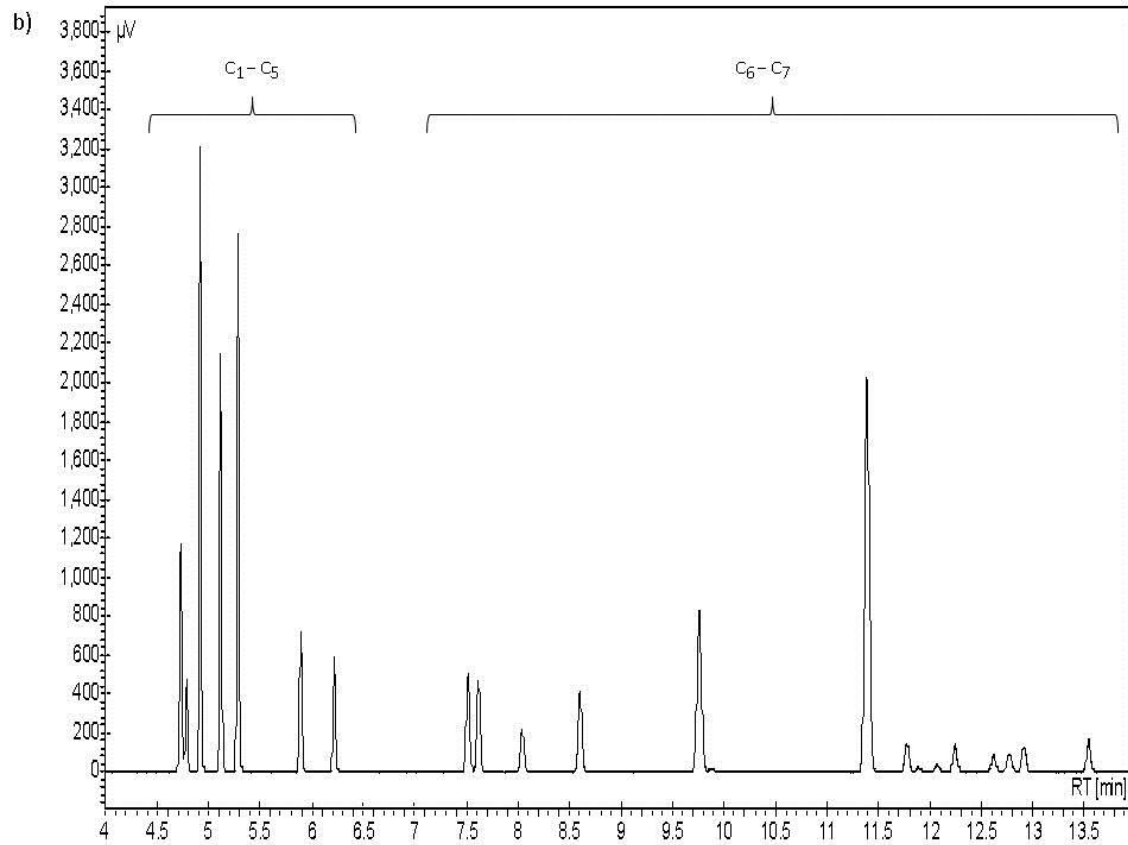
Figura 10. Programa de temperaturas de la columna del cromatógrafo de gases en el análisis de los productos de reacción de la apertura selectiva de los anillos nafténicos de la decalina.

La identificación de algunos productos de reacción fue posible comparando su tiempo de retención con el de diferentes patrones que contienen esos productos. Puesto que existen muy pocos isómeros del n-decano disponibles comercialmente y ya que los productos parafínicos resultantes de la apertura del anillo nafténico son los más interesantes desde el punto de vista del índice de cetano, se preparó una mezcla de iso-alcanos- C_{10} mediante la isomerización del n-decano

en un reactor de lecho fijo a 35 bar de presión, en un rango de temperaturas de 250 a 330 °C, con una relación hidrógeno/n-decano de 10 y velocidad espacial de 3 h⁻¹, utilizando un catalizador Pt/USY (1% en masa de platino, zeolita USY comercial CBV760). La identificación de todos los isómeros del decano se llevó a cabo analizando los productos mediante espectrometría de masas (ver punto siguiente). Esta mezcla de isómeros se co-inyectó en el cromatógrafo Bruker junto con los productos de apertura del anillo de la decalina recogidos en la trampa de líquidos para su identificación.

La conversión de decalina en catalizadores bifuncionales dio lugar a una mezcla de reacción compleja, con más de 200 productos, tal y como ha sido reportado también por otros autores [43, 44]. Como se observa en la Figura 11, la mayor parte de los productos de reacción contienen diez átomos de carbono y son productos de polaridad similar (isómeros de la decalina, productos nafténicos con un anillo, parafinas con diez átomos de carbono, etcétera) por lo que eluyen en una zona muy estrecha del cromatograma.





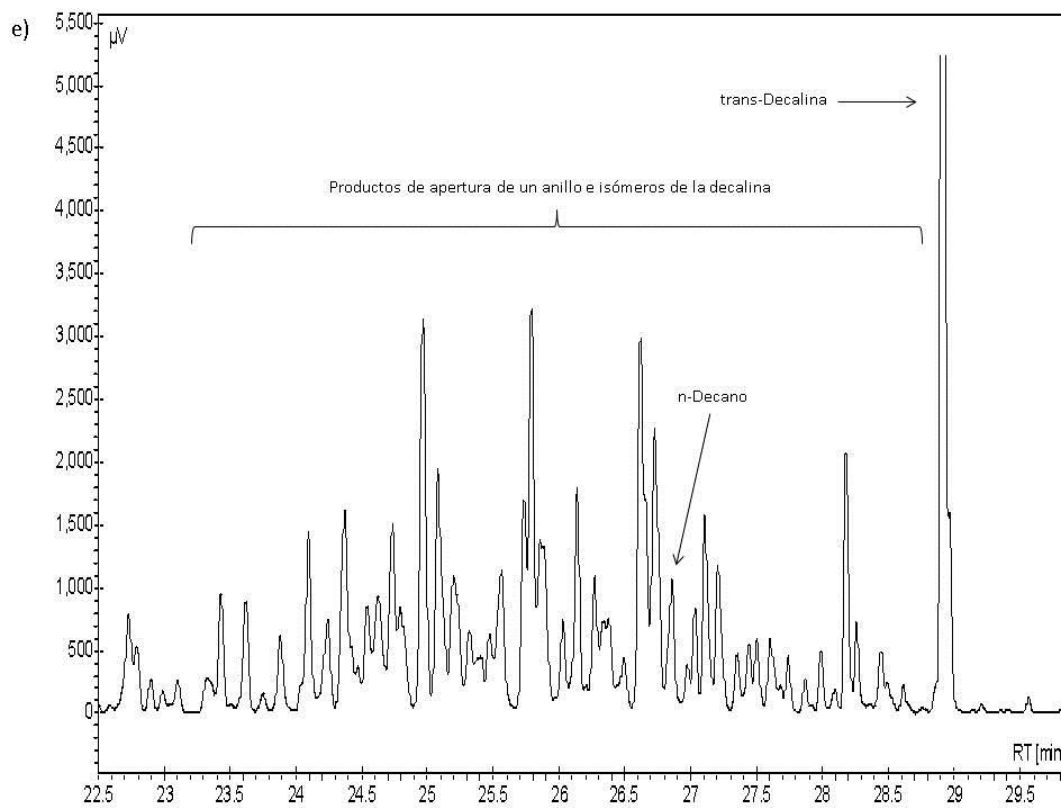
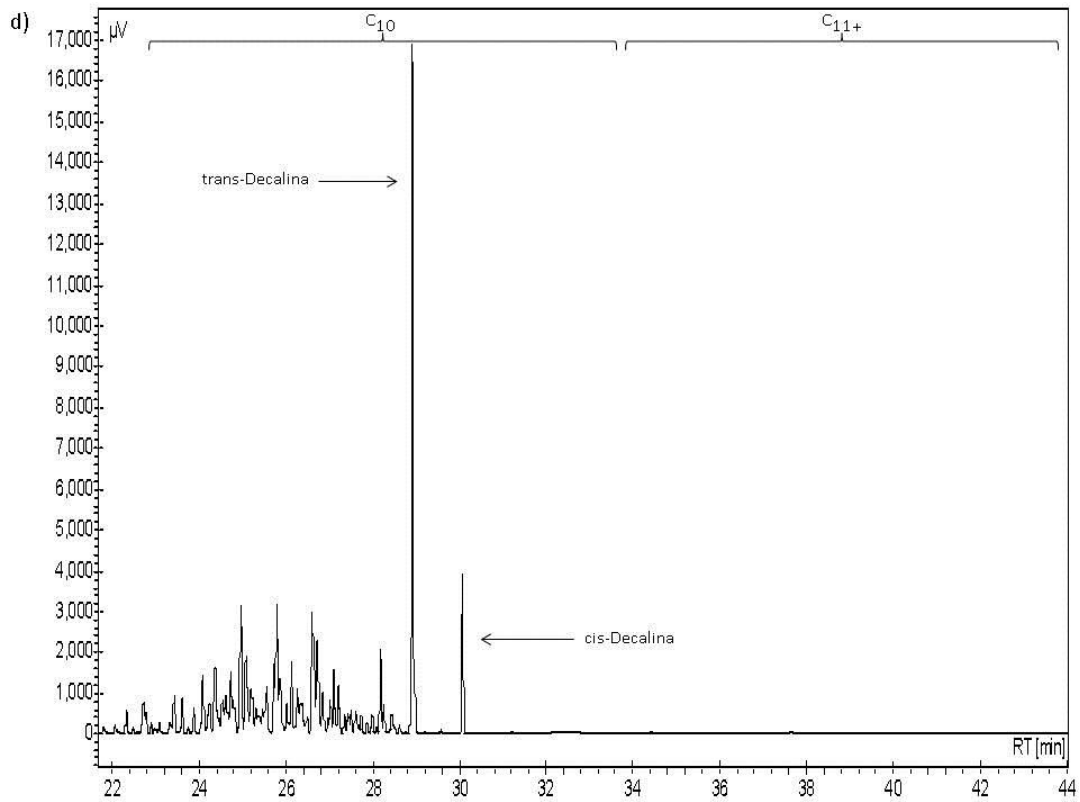


Figura 11. Cromatograma tipo (a diferentes tiempos de retención: a, b, c, d, e) de la apertura de los anillos nafténicos de la decalina con catalizadores bifuncionales Pt/USY.

La identificación cualitativa de cada compuesto individual es prácticamente imposible utilizando técnicas de análisis convencionales como la cromatografía gaseosa unidimensional. Para llevar a cabo la identificación cualitativa de los diferentes productos de reacción se utilizaron diferentes técnicas que se detallan a continuación.

3.5.2. Espectrometría de masas (GC-MS)

La identificación de algunos de los productos de los que no se disponía de patrones fue posible mediante la espectrometría de masas. El análisis GC-MS se llevó a cabo en un cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus equipado con un detector FID y acoplado a un espectrómetro de masas Shimadzu GC-QP2010. Se utilizó la misma columna cromatográfica que en el cromatógrafo de gases Bruker 50-GC, con el mismo programa de calentamiento (Figura 10).

3.5.3. Cromatografía de gases bidimensional (GCxGC-MSD)

Esta técnica resultó muy útil para la separación e identificación de los productos con 10 átomos de carbono (isómeros de la decalina, productos de apertura del anillo nafténico con un anillo y parafinas).

Un equipo de cromatografía de gases bidimensional (GCxGC) está compuesto por dos columnas conectadas entre sí por un modulador, que se encarga de transferir de forma periódica la muestra de la primera a la segunda columna [45]. Para obtener una buena separación de los compuestos, se ha de elegir un periodo de modulación tal que cada pico obtenido en la primera columna se module como mínimo tres veces. Cada una de las columnas tiene una fase estacionaria de distinta polaridad. La columna apolar separa los compuestos según su volatilidad mientras que la columna polar o semi-polar separa los compuestos según la polaridad de los analitos. Así todos los componentes de la mezcla se someten a dos procesos distintos de separación y es posible distinguir las parafinas con 10 átomos de carbono de los naftenos con un anillo y 10 átomos de carbono y los isómeros de la decalina (productos con dos anillos nafténicos y 10 átomos de carbono). Esta identificación resulta muy difícil utilizando solo cromatografía unidimensional GC-FID. En la cromatografía unidimensional cada pico del cromatograma pertenece a un compuesto o más de uno en el caso de que exista coelución. Sin embargo, en la cromatografía bidimensional el modulador se encarga de dividir en varias partes, según el periodo de modulación, el pico eluyente de la primera columna, lo que supone un incremento de tres o cuatro veces el volumen de picos. Esto requiere un tratamiento de datos mediante programas específicos que recopilan toda la información, recombinan los picos modulados en el pico de origen y lo trasladan a un cromatograma en dos o tres dimensiones. Un cromatograma en dos dimensiones representa en el eje X el tiempo de retención en la primera columna y en el eje Y, el tiempo de retención de la segunda columna. Los picos se pueden visualizar de tres formas:

1. Contorno: las señales que tengan una intensidad similar están conectadas mediante una línea que delimita la señal del pico.
2. Color: el pico se representa de diferentes colores según la intensidad del mismo.
3. Burbuja: el pico se representa según el tamaño de la burbuja, el cual indica la concentración del compuesto.

En cromatogramas tridimensionales está también el eje Z, que indica la intensidad del pico. Así, el pico tiene forma cónica y los colores representan su altura.

La identificación de los compuestos se realiza mediante tiempos de retención y espectros de masa. La cuantificación es similar a la que se utiliza en cromatografía unidimensional, solo que en lugar de integrar un pico que corresponde a un analito, se integran múltiples picos que corresponden con un analito.

El análisis GCxGC-MS se llevó a cabo en un cromatógrafo Agilent Technologies 7890 A acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5977 A. La muestra de líquido inyectada fue de 0.5 μL , con una dilución de 1:100 dentro del inyector a 250 $^{\circ}\text{C}$. Como columna principal (polar) se usó una HP-INNOWax (30 m x 250 μm x 0.25 μm) y como columna secundaria (apolar), se usó una DB-5 (5 m x 250 μm x 0.25 μm). Ambas columnas están conectadas mediante un modulador secuencial.

El programa de temperaturas para el horno principal es el que se muestra en la Figura 12; de la misma forma, el programa de temperaturas usado en el horno auxiliar se muestra en la Figura 13. El espectrómetro de masas escaneó productos con una masa molecular comprendida entre 40 y 360 g/mol, a una frecuencia de adquisición de 14 escan/s, $T_{\text{Quad}} = 150$ $^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fuente}} = 230$ $^{\circ}\text{C}$.

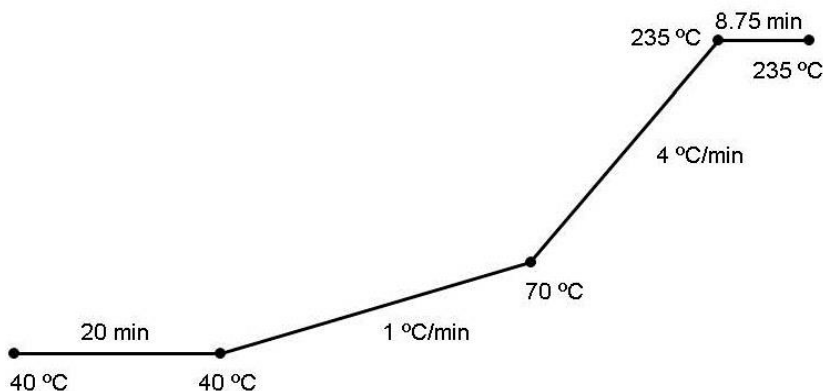


Figura 12. Programa de temperaturas de la columna principal del GCxGC-MS.

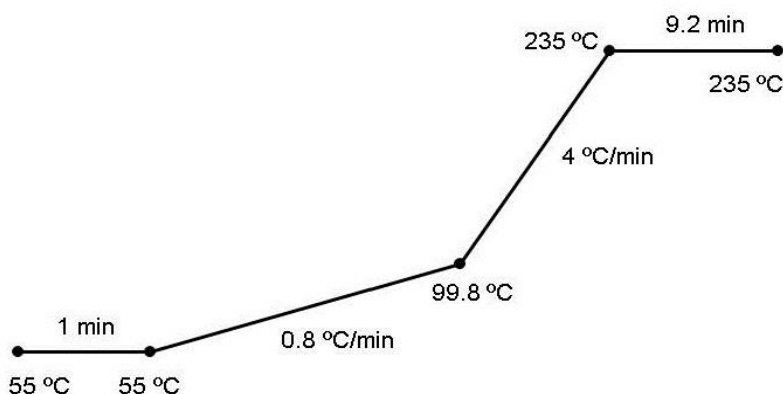


Figura 13. Programa de temperaturas de la columna auxiliar del GCxGC-MS.

Debido a la gran cantidad de productos obtenidos en la conversión de decalina y para simplificar el tratamiento de los resultados, los productos de reacción se agruparon en fracciones en función del número de átomos de carbono (en las condiciones de reacción empleadas en este estudio no se observó la formación de productos con 11 o más átomos de carbono):

- C_{10} : productos de craqueo, hidrocarburos con menos de 10 átomos de carbono (alcanos o naftenos).
- Dec: suma de cis-decalina y trans-decalina no convertidas.
- IsoD: isómeros de la decalina con dos anillos nafténicos, masa molecular de 138 g/mol y fórmula molecular $C_{10}H_{18}$.
- ROP: productos de apertura del anillo con un anillo nafténico (*Ring Opening Products*), masa molecular de 140 g/mol y fórmula $C_{10}H_{20}$.
- OCD: parafinas con diez átomos de carbono (*Open Chain Decanes*), con masa molecular 142 g/mol y fórmula $C_{10}H_{22}$.
- DHP: productos de deshidrogenación (*Dehydrogenation Products*), tetralina, metil-indanos (masa molecular de 132 g/mol y fórmula $C_{10}H_{12}$) y naftaleno (masa molecular de 120 g/mol, fórmula $C_{10}H_8$).

A continuación, se muestra un ejemplo de cromatograma de GCxGC en dos dimensiones (Figura 14) y en tres dimensiones (Figura 15).

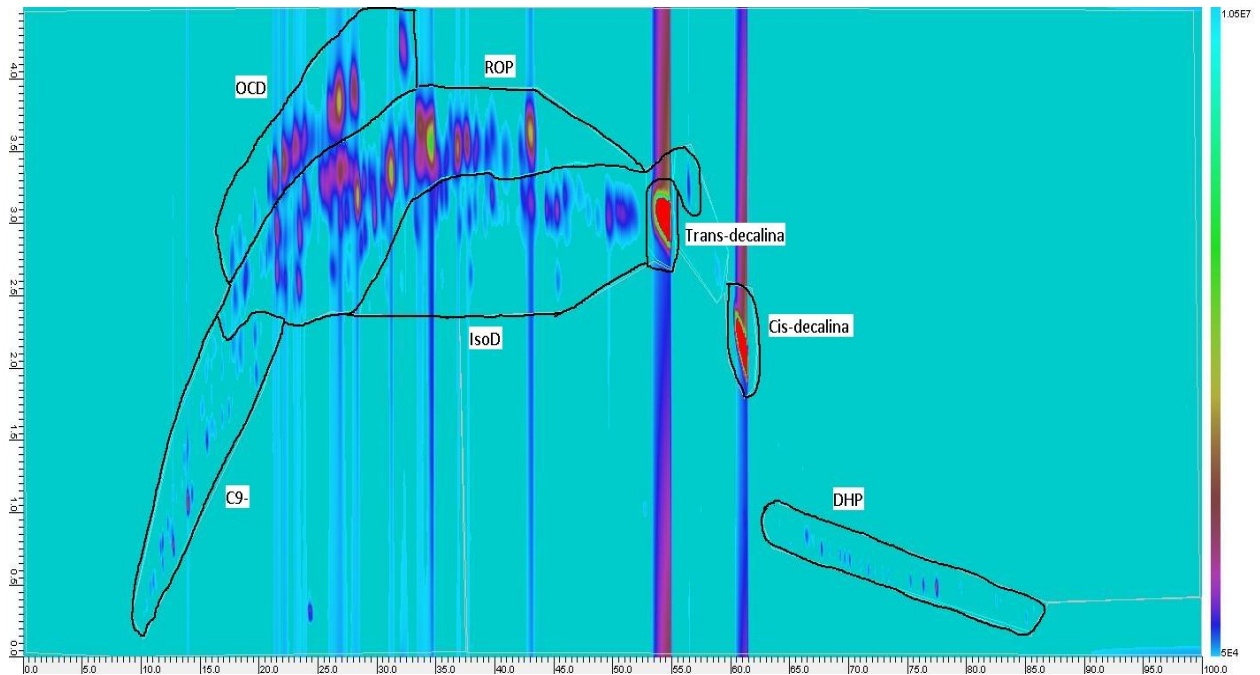


Figura 14. Cromatograma tipo de GCxGC en dos dimensiones de la apertura de los anillos nafténicos de la decalina con catalizadores bifuncionales Pt/USY.

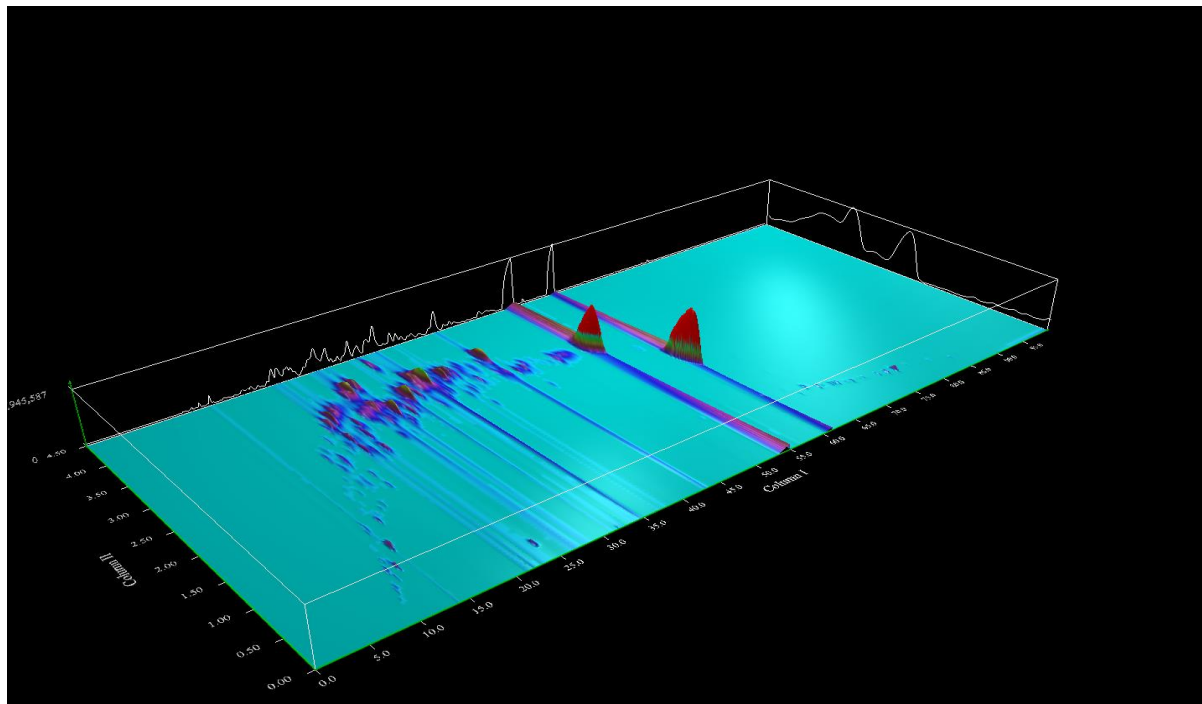


Figura 15. Cromatograma tipo de GCxGC en tres dimensiones de la apertura de los anillos nafténicos de la decalina con catalizadores bifuncionales Pt/USY.

En las Figuras 16, 17 y 18 se muestran algunos ejemplos de estructuras típicas de los grupos IsoD, ROP y OCD, respectivamente.

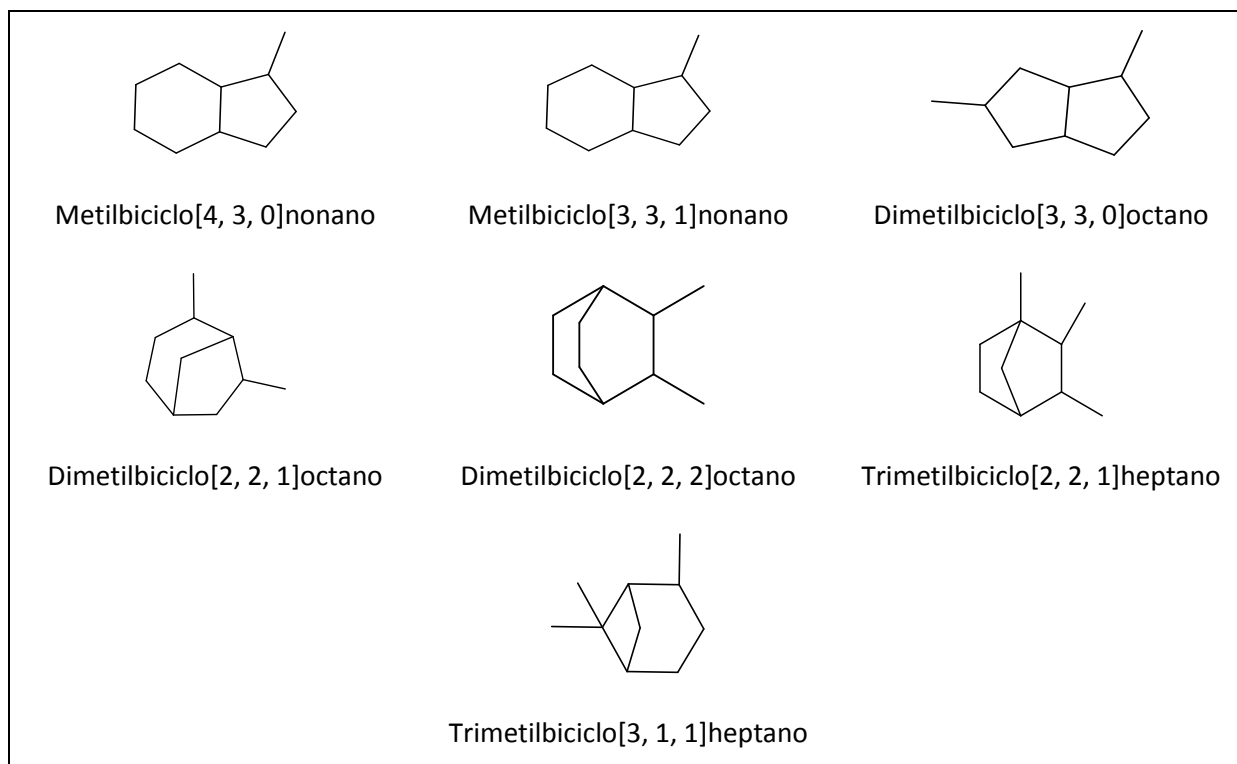


Figura 16. Estructuras típicas de isómeros de la decalina.

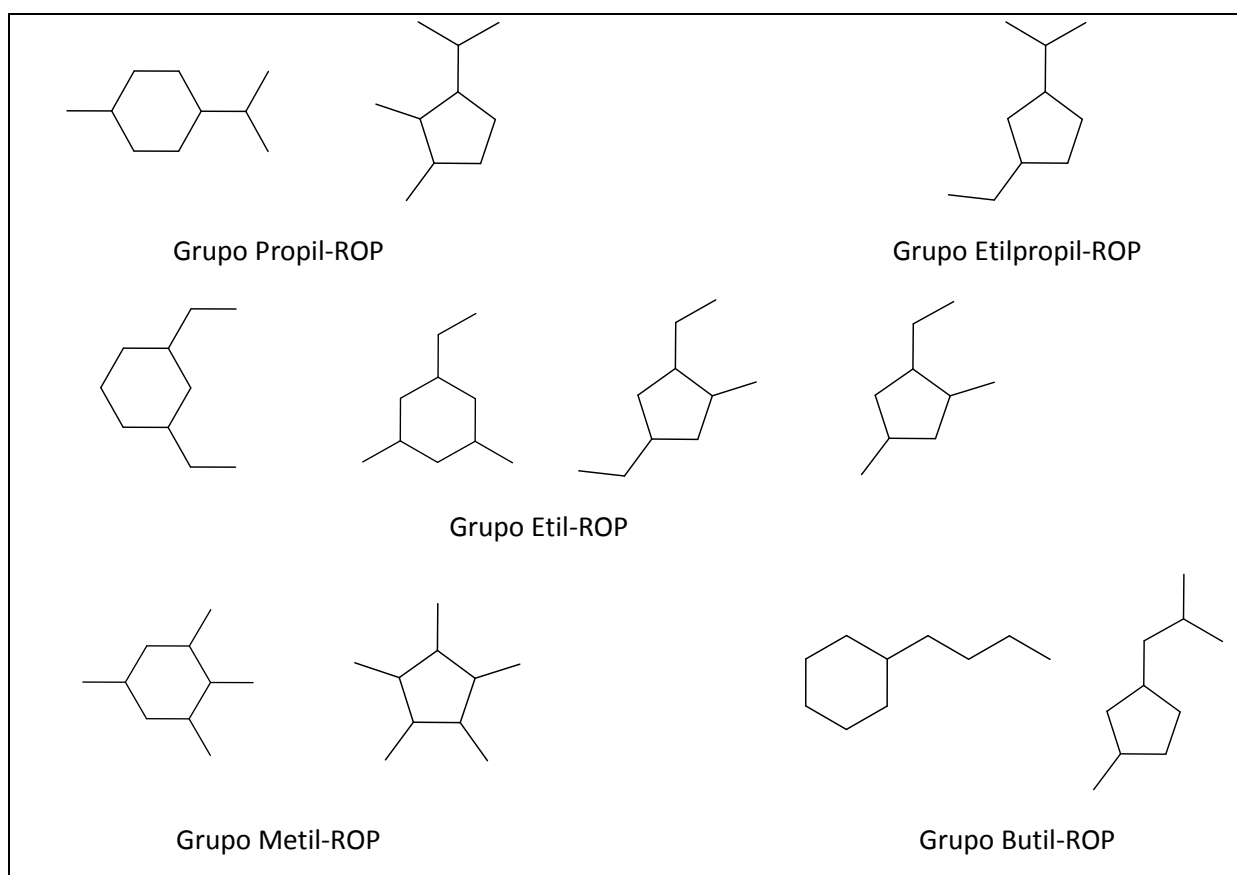


Figura 17. Estructuras típicas de productos de apertura de un anillo de la decalina.

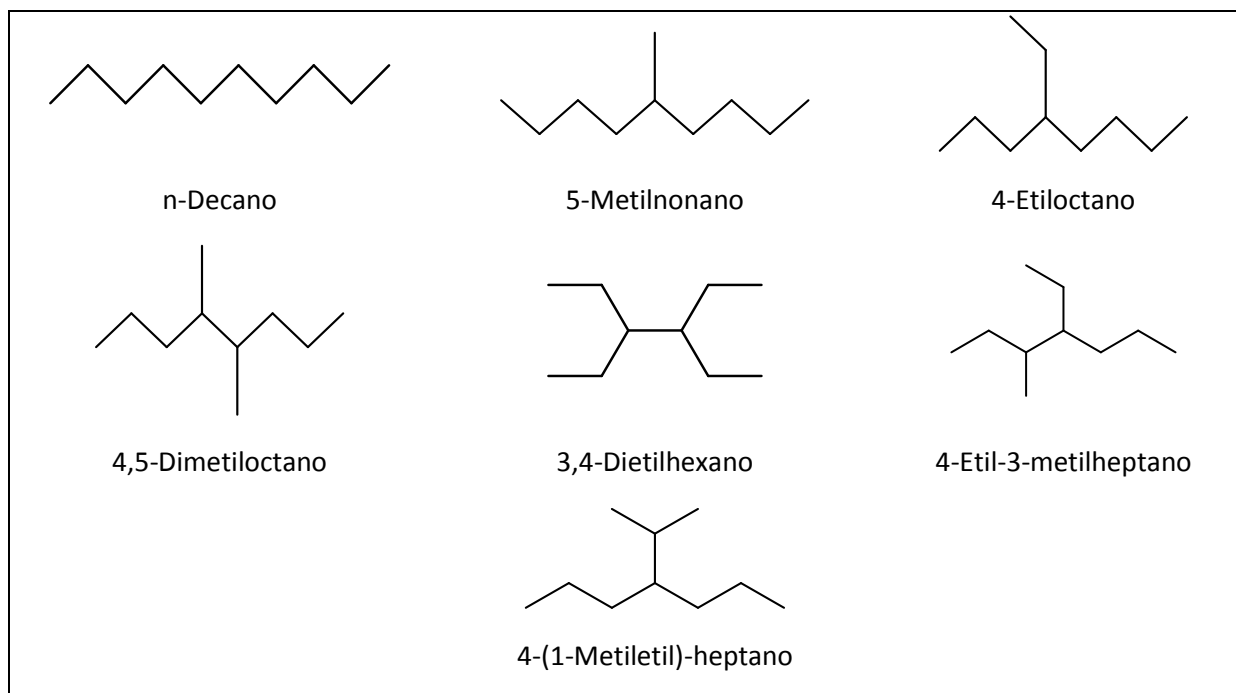


Figura 18. Estructuras típicas de productos de apertura de los dos anillos de la decalina.

3.6. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

La señal producida por los detectores de ionización de llama (FID) es proporcional a la masa del compuesto detectado, la cual se representa por el área del correspondiente pico cromatográfico. Esta área se corrige mediante un factor de respuesta, que depende del tipo de producto analizado. Al normalizar todas las áreas corregidas se obtiene directamente la fracción másica de cada producto (Ecuación 14), que se define como los gramos de producto j obtenido por cada 100 gramos de reactante alimentado:

$$w_j (\%) = \frac{\text{Área}_{j, \text{ corregida}}}{\sum_{j=1} \text{Área}_{j, \text{ corregida}}} \cdot 100 \quad (14)$$

Debido a que el factor de respuesta en un detector tipo FID es muy próximo a la unidad en el caso de hidrocarburos, se obtiene la fracción másica de cada producto directamente de las áreas del cromatograma sin corregir.

La decalina utilizada como reactivo es una mezcla de trans-decalina y cis-decalina. Ambos estereoisómeros se consideran como reactivos de la reacción de apertura del anillo nafténico. Así, la conversión de decalina se calculó como se indica en la Ecuación 15.

$$X_{\text{Decalina}} (\%) = 100 - \text{Área}_{\text{trans-decalina}} - \text{Área}_{\text{cis-decalina}} \quad (15)$$

El rendimiento másico a los diferentes productos de reacción se obtiene directamente de la fracción másica de dichos productos.

En el presente trabajo la selectividad a los diferentes productos de reacción se calculó de igual forma que en los trabajos de apertura de anillo nafténico de la decalina de los investigadores de *Eni* [46, 47], definiendo la selectividad molar como se indica en la Ecuación 16:

$$S_j = \frac{m_j}{(m_{Dec})_{conv}} \cdot \frac{v_{Dec}}{v_j} \cdot \frac{M_{Dec}}{M_j} \quad (16)$$

donde m indica la masa, j se entiende como un producto o grupo de productos con la misma masa molecular M y v es el factor estequiométrico (positivo para todos los productos j y negativo para el reactante).

La formación de hidrocarburos con menos de diez átomos de carbono (C_{10^-}) no es deseable, ya que supone una pérdida de rendimiento a diésel. Sin embargo, en los trabajos citados anteriormente [46, 47], Weitkamp y colaboradores observaron que la selectividad a los productos de craqueo proporciona información sobre el mecanismo de hidro craqueo predominante en la hidroconversión de decalina sobre catalizadores bifuncionales metal/soporte ácido.

Para obtener esta información se define la selectividad modificada a hidro craqueo (S_j^*) como la cantidad molar de hidrocarburos de j átomos de carbono formados ($j = 1, 2...9$) dividido por la cantidad molar de decalina convertida a productos de hidro craqueo, según la Ecuación 17:

$$S_j^* = \frac{(m_j)_{formado}}{(m_{Decalina})_{convertida\ a\ C_{10^-}}} \cdot \frac{M_{Dec}}{M_j} \quad (17)$$

donde m es la masa y M es la masa molecular.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ESTUDIO CINÉTICO PRELIMINAR

La reacción química debe estar controlada por el proceso catalítico y no por los fenómenos difusivos de transferencia de materia. Por lo tanto, para obtener unos datos experimentales adecuados, el reactor ha de presentar las características de isothermicidad, idealidad de flujo y ausencia de procesos difusivos externos e internos [48].

4.1.1. Isothermicidad

Los gradientes de temperatura deben ser mínimos (idealmente ausentes) a lo largo de todo el lecho catalítico. De forma experimental, esto se consigue fundamentalmente disminuyendo el diámetro del reactor, diluyendo el reactivo con el gas de reacción y diluyendo el catalizador con un inerte.

A lo largo de los diferentes experimentos realizados en este Trabajo de Fin de Grado, la isothermicidad se aseguró mediante:

- La utilización de sistemas de control de temperatura (descritos en el apartado 3.4.1).
- La dilución del reactivo con el gas de reacción (hidrógeno).
- La dilución del catalizador con carburo de silicio (inerte).

4.1.2. Idealidad de flujo

En los reactores de flujo de pistón se han de cumplir una serie de requisitos para asegurar la idealidad de flujo:

- El diámetro del reactor (D) debe ser como mínimo 10 veces superior al diámetro de partícula del catalizador (d_p) (Ecuación 18). En este caso, el diámetro medio de partícula de catalizador utilizado es de 0.3375 mm y el diámetro interior del reactor es de 9 mm.

$$\frac{D}{d_p} \geq 10 \rightarrow \frac{9}{0.3375} = 26.67 > 10 \quad (18)$$

- Para los sistemas gas-sólido la longitud del lecho catalítico (L) (Ecuación 19) debe ser al menos 50 veces superior al diámetro de la partícula del catalizador (d_p) (Ecuación 20), teniendo en cuenta que el volumen del lecho catalítico es de 6.5 cm³.

$$L = \frac{V}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2} = \frac{6.5}{\pi \cdot \left(\frac{0.9}{2}\right)^2} = 10.2174 \text{ cm} \quad (19)$$

$$\frac{L}{d_p} \geq 50 \rightarrow \frac{102.174}{0.3375} = 302.74 > 50 \quad (20)$$

Como se observa, se cumplen las dos condiciones necesarias para asegurar la idealidad de flujo en un reactor de flujo de pistón.

4.1.3. Transferencia de materia

En las reacciones catalíticas heterogéneas tienen lugar diversos procesos físico-químicos que pueden ser factores limitantes en la velocidad de reacción global [49, 50]:

1. Difusión de los reactantes desde la fase gaseosa hasta la superficie de la partícula del catalizador.
2. Difusión de los reactantes desde la superficie de la partícula de catalizador hasta los centros activos a través del interior de los poros de la partícula.
3. Adsorción de los reactantes sobre la superficie del centro activo.
4. Reacción catalítica en el centro activo.
5. Desorción de los productos formados en la superficie del centro activo.
6. Difusión de dichos productos desde el interior de los poros del catalizador hasta la superficie externa de las partículas del mismo.
7. Difusión de los productos desde la superficie externa de las partículas del catalizador hasta la fase gaseosa.

Generalmente, los procesos de adsorción de reactantes (etapa 3) y de desorción de productos (etapa 5) son mucho más rápidos que el resto de las etapas. Así pues, se debe asegurar que los fenómenos difusivos (etapas 1, 2, 6 y 7) no son limitantes y no controlan la velocidad de reacción global, sino que esta es controlada por el proceso catalítico (etapa 4). Por este motivo, se llevaron a cabo los estudios de difusión externa y difusión interna. Estos ensayos se han de realizar a una temperatura elevada dentro del rango de temperaturas en el que se realiza el estudio catalítico, ya que las limitaciones al transporte de materia aumentan con la temperatura.

Difusión externa

En sistemas gas-sólido los gradientes de temperatura entre el gas y la superficie del sólido son muy comunes. Estos gradientes se pueden reducir mediante una adecuada reducción del diámetro de partícula y/o aumentando la velocidad de flujo. Los gradientes de concentración en la interfase también son muy comunes, y al igual que en el gradiente de temperaturas, los gradientes de concentraciones se pueden minimizar aumentando la velocidad de flujo de los reactivos.

En ausencia de limitaciones de transporte de materia, la conversión a una velocidad espacial determinada debe ser independiente de la velocidad lineal de la corriente de gas reactante a través del lecho catalítico. Para ello, se realizan diferentes ensayos modificando la cantidad de catalizador y el flujo de reactivo, manteniendo constante la velocidad espacial [48]. Al representar la conversión frente al caudal de reactivo, la conversión debería ser constante en ausencia de difusión externa, mientras que un aumento de la conversión con el flujo de reactivo, indicaría el control del proceso por la etapa de difusión externa.

En la Figura 19 se muestran los resultados obtenidos para los ensayos catalíticos realizados con el catalizador 1.5Pt(im-a)-USY empleando diferentes caudales de decalina (0.0075 mL/min, 0.01 mL/min, 0.03 mL/min y 0.05 mL/min) y diferente cantidad de catalizador en las siguientes condiciones de reacción: T = 340 °C, P = 35 bar, WHSV = 3.23 h⁻¹ y relación molar hidrógeno/decalina (H₂/D) de 100.

A continuación, se muestran los cálculos realizados para un caudal de decalina de 0.0075 mL/min, a modo de ejemplo:

En primer lugar, se calcula la cantidad de catalizador necesaria para una velocidad espacial de 3.23 h⁻¹ y un caudal de decalina de 0.0075 mL/min (Ecuación 21):

$$\text{masa}_{\text{cat}} = \frac{0.0075 \frac{\text{mL C}_{10}\text{H}_{18}}{\text{min}} \cdot 0.896 \frac{\text{g C}_{10}\text{H}_{18}}{\text{mL C}_{10}\text{H}_{18}} \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{3.23 \text{ h}^{-1}} = 0.125 \text{ g de catalizador} \quad (21)$$

A continuación, se calcula el caudal de hidrógeno necesario para mantener una relación molar hidrógeno/decalina de 100, según la Ecuación 22:

$$\frac{\text{H}_2}{\text{C}_{10}\text{H}_{18}} = \frac{x \frac{\text{mL H}_2}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{24400 \text{ mL H}_2}}{0.0075 \frac{\text{mL C}_{10}\text{H}_{18}}{\text{min}} \cdot 0.896 \frac{\text{g C}_{10}\text{H}_{18}}{\text{mL C}_{10}\text{H}_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_{10}\text{H}_{18}}{138.25 \text{ g C}_{10}\text{H}_{18}}} \rightarrow Q_{\text{H}_2} = 118.60 \frac{\text{mL H}_2}{\text{min}} \quad (22)$$

Tal y como se puede observar en la Figura 19, no se aprecian limitaciones difusionales externas a 340 °C en ninguno de los casos, por lo que se pueden realizar los ensayos en el rango de caudal de reactivo de 0.0075 mL/min a 0.05 mL/min sin ningún inconveniente. En este trabajo se utilizaron los caudales de 0.0080 y 0.0300 mL/min para la velocidad espacial de 0.44 y 3.23 h⁻¹, respectivamente.

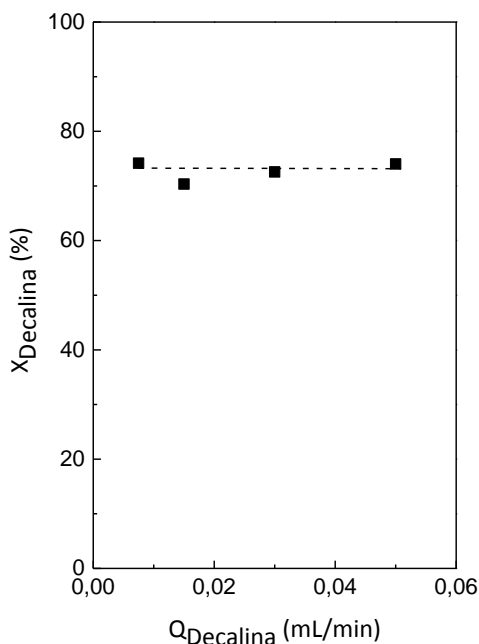


Figura 19. Conversión de reactante frente a diferentes caudales de decalina para el catalizador 1.5Pt(im-a)-USY. Condiciones de reacción: P = 35 bar, T = 340 °C, WHSV = 3.23 h⁻¹, H₂/D = 100.

Difusión interna

En términos de operación isoterma, los gradientes de temperatura interfase son más difíciles de superar que los gradientes intrafase. El método más efectivo para evitar gradientes térmicos intrafase e interpartícula es reducir el tamaño de partícula del catalizador todo lo posible con la limitación, en el caso de reactores de lecho fijo, de mantener la diferencia de presión en valores adecuados.

En el dominio intrapartícula los gradientes de concentración son más importantes que los de temperatura. De nuevo, el tamaño de partícula debe ser reducido hasta el más bajo posible manteniendo la presión. El test diagnóstico para comprobar la ausencia de gradientes de concentración intrapartícula consiste en determinar la conversión de reactante para partículas de catalizador de diferente tamaño a velocidad espacial constante [48]. Se representa la conversión de reactante frente al tamaño de partícula del catalizador y si es constante, el sistema está bajo control de cinética química. Por el contrario, si la conversión varía con el tamaño de partícula, entonces la transferencia de materia intrafase es limitante.

Tal y como se muestra en la Figura 20, en el rango de tamaño de partícula de 0.25 mm a 0.8 mm no se observan limitaciones por transferencia de materia intrapartícula. Así pues, todos los experimentos se llevaron a cabo empleando el menor tamaño de partícula posible, comprendido entre 0.25 y 0.425 mm. Condiciones de reacción empleadas: T = 340 °C, P = 35 bar, WHSV = 3.23 h⁻¹ y relación molar hidrógeno/decalina (H₂/D) de 100.

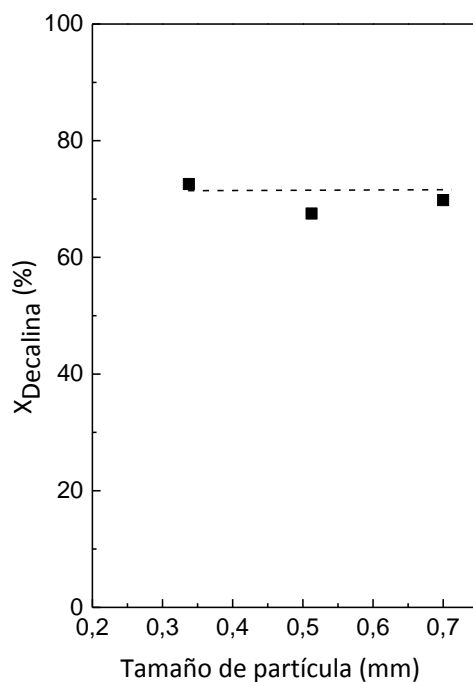


Figura 20. Conversión de reactante frente a diferente diámetro medio de partícula del catalizador 1.5Pt(im-a)-USY. Condiciones de reacción: P = 35 bar, T = 340 °C, WHSV = 3.23 h⁻¹, H₂/D = 100.

4.2. REPRODUCIBILIDAD EXPERIMENTAL

Los ensayos de reproducibilidad experimental se llevaron a cabo empleando el catalizador 1.5Pt-(im-a)-USY, analizando los resultados en cuanto a actividad y distribución de productos de reacción. Los ensayos se hicieron a lo largo de todo el proyecto en tres momentos distintos.

Tabla 2. Resultados de actividad y distribución de productos de los ensayos de reproducibilidad. Condiciones de reacción: T = 340 °C, P = 35 bar, WHSV = 3.23 h⁻¹, H₂/D = 100.

Ensayo	X _{Dec} (%)	C ₉₋ (% peso)	C ₁₀ (% peso)	Distribución de productos C ₁₀ (% peso)			
				IsoD	OCD	ROP	DHP
1	74.58	15.32	59.26	62.75	5.91	25.33	6.01
2	74.35	15.41	58.94	62.90	5.50	25.92	5.68
3	73.97	15.19	58.78	61.83	6.88	26.89	4.40

Tal y como se observa en la Tabla 2, los resultados obtenidos muestran una elevada reproducibilidad del sistema de reacción en cuanto a actividad y distribución de productos.

4.3. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR Pt/USY

Para analizar la influencia de la acidez del catalizador en la reacción de estudio, se compararon dos catalizadores con el mismo contenido y mismo método de incorporación del precursor de platino, pero a partir de zeolitas con diferente concentración de centros ácidos Brønsted. Se emplearon los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USY y 1.5Pt(im-a)-USYNa, preparados como se ha descrito en el apartado 3.2.

En las Tablas 3, 4 y 5 se muestran las propiedades físico-químicas de estos catalizadores antes y después de incorporar la función metálica, determinadas mediante diferentes técnicas de caracterización.

Tabla 3. Relación atómica Si/Al total, relación atómica Si/Al de red, contenido en Na y Pt (% en peso), dispersión metálica, cristalinidad y celda unidad obtenidos para las zeolitas USY y USYNa y los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USY y 1.5Pt(im-a)-USYNa.

Muestra	Si/Al_{total} (Rel. At.)	Si/Al_{red} (Rel. At.)	Na (% p)	Carga metálica (% p)	D_{metal} (nm)	Disp. (%)	Crist. (%)	a₀ (± 0.003) (nm)
USY (CBV760)	26.5	45.1	0.02	-	-	-	100	2.427
USYNa	27.0	62.2	0.39	-	-	-	99	2.426
1.5Pt(im-a)-USY	26.0	45.1	0.02	1.4	5.28	21.4	87	2.427
1.5Pt(im-a)-USYNa	27.0	62.2	0.41	1.6	4.08	27.7	88	2.426

Tal y como se observa en la Tabla 3, la relación Si/Al total es la misma en ambas zeolitas. Sin embargo, la relación atómica Si/Al de red, la cual determina la acidez Brønsted de la zeolita, aumenta al introducir el sodio en la estructura zeolítica mediante intercambio catiónico con una disolución acuosa de nitrato sódico, que debido a su pH ligeramente ácido, produce una cierta desaluminización de la red de la zeolita, que indica la ligera disminución del parámetro de celda unidad (a_0) de 2.427 a 2.426 nm. El contenido en sodio, como es de esperar, aumenta tras el intercambio iónico, llegándose a incorporar aproximadamente un 75% de la cantidad requerida para compensar la carga asociada a Al de red (relación atómica Al/Na = 0.74). Este intercambio no afecta a la estructura cristalina, ya que la cristalinidad se mantiene al producirse el intercambio catiónico.

Tanto en la zeolita USY como en la USYNa, se mantiene la relación atómica Si/Al total y de red al introducir el metal mediante impregnación a volumen de poro, así como el contenido en sodio. Sin embargo, en ambos catalizadores se observa una pequeña pérdida (entorno al 10%) de la cristalinidad tras la incorporación de platino y posterior calcinación. En cuanto a la carga metálica, prácticamente es la misma ($1.5 \pm 0.1\%$) en ambos catalizadores, siendo la dispersión del platino ligeramente mayor para el catalizador preparado a partir de la zeolita intercambiada con sodio (USYNa).

Por último, cabe destacar que los dos catalizadores presentan relaciones Si/Al total y de red, así como cristalinidades, similares, siendo la principal diferencia la mayor cantidad de Na en el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa.

Por otra parte, el intercambio catiónico de la zeolita USY con nitrato sódico da lugar a una pequeña disminución (3-4% en términos relativos) del área BET y del volumen de microporo (Tabla 4). Sin embargo, el volumen de mesoporo aumenta en la zeolita sódica, aumentando consecuentemente el volumen de poro total.

Tabla 4. Propiedades texturales de las zeolitas USY y USYNa y los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USY y 1.5Pt(im-a)-USYNa.

Muestra	A_{BET} (m^2/g)	A_{mesoporo} (m^2/g)	$V_{\text{microporo}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{poro_total}}$ (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
USY (CBV760)	514.4	86.0	0.217	0.447	0.230
USYNa	499.3	86.4	0.208	0.469	0.261
1.5Pt(im-a)-USY	483.9	88.4	0.200	0.474	0.274
1.5Pt(im-a)-USYNa	465.3	85.5	0.191	0.457	0.266

En ambas zeolitas se observa una disminución relativa de entorno al 6-7% en el área BET al introducir la función metálica. Del mismo modo, también disminuye en aproximadamente un 8 % el volumen de microporo después de la impregnación a volumen de poro con H_2PtCl_6 . En la zeolita USY el volumen de mesoporo aumenta en un 16% al introducir el platino, aumentando consecuentemente el volumen de poro total. Sin embargo, en el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa el volumen de mesoporo prácticamente se mantiene en comparación a la zeolita USYNa de partida.

Al comparar ambos catalizadores, se observa que el área BET y el volumen de microporo disminuyen del catalizador 1.5Pt(im-a)-USY al 1.5Pt(im-a)-USYNa, tal y como ocurre entre las respectivas zeolitas. Por el contrario, tanto el volumen de mesoporo como el total son ligeramente inferiores para el catalizador con más centros ácidos Brønsted respecto el intercambiado con sodio.

En la Tabla 5 se observa que la acidez Brønsted de la zeolita USY es mucho mayor que la de la USYNa. Del mismo modo, al comparar el catalizador 1.5Pt(im-a)-USY con el 1.5Pt(im-a)-USYNa, se observa que este tiene menor acidez Brønsted debido a los intercambios iónicos producidos con nitrato sódico, en los cuales los protones se sustituyen por cationes Na^+ , así como la ligera desaluminización (extracción de aluminio de red) observada tras el intercambio iónico, como se ha mencionado anteriormente.

Tabla 5. Concentración de centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis determinada a partir de los espectros FTIR de piridina adsorbida y posterior desorción a 250, 350 y 400 °C para las zeolitas USY y USYNa y los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USY y 1.5Pt(im-a)-USYNa.

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol/g}$)			Acidez Lewis ($\mu\text{mol/g}$)		
	250 °C	350 °C	400 °C	250 °C	350 °C	400 °C
USY (CBV760)	67.7	28.0	4.7	31.7	16.6	13.7
USYNa	18.7	3.5	1.2	15.9	12.3	6.7
1.5Pt(im-a)-USY	68.2	29.2	10.5	38.8	20.4	20.8
1.5Pt(im-a)-USYNa	22.2	3.5	2.3	16.6	11.6	2.6

Además, en la Tabla 5 se aprecia una menor acidez de tipo Lewis para la zeolita USYNa y su correspondiente catalizador. Este hecho se debe, probablemente, a una eliminación parcial de especies de aluminio en posiciones extrarred (responsable de este tipo de acidez) en las condiciones ligeramente ácidas de la etapa de intercambio con nitrato de sodio.

A continuación, se muestran los resultados en cuanto a actividad (Figura 21), selectividad (Figura 22), rendimiento a los diferentes productos (Figura 23) y selectividad modificada a los productos de craqueo (Figura 24) de los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USY y 1.5Pt(im-a)-USYNa.

Como se muestra en la Figura 21, la conversión alcanzada con el catalizador 1.5Pt(im-a)-USY es mayor que la del 1.5Pt(im-a)-USYNa en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Estos resultados indican que la actividad depende de la acidez del catalizador Pt/USY, siendo mayor cuanto mayor es la densidad de centros ácidos de tipo Brønsted.

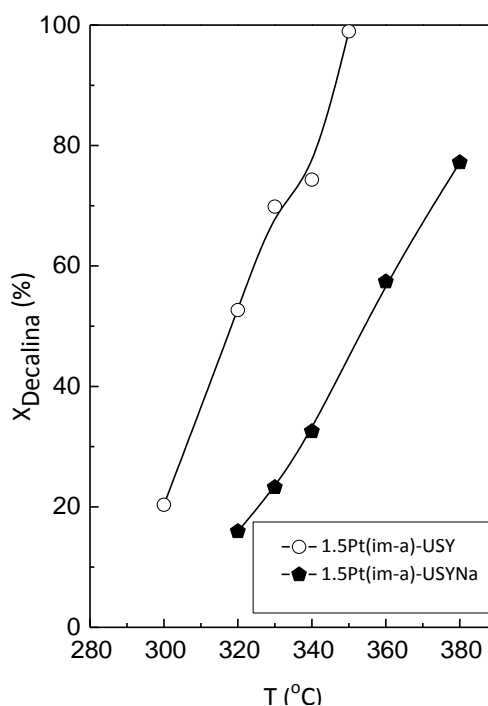


Figura 21. Conversión de decalina (%) frente a la temperatura de reacción (°C) para los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USY y 1.5Pt(im-a)-USYNa en las siguientes condiciones de reacción: P = 35 bar, H₂/D = 100 y WHSV = 3.23 h⁻¹.

En la Figura 22 se observa una mayor selectividad a la fracción C_{10} (mismo número de átomos de carbono que la decalina) y por tanto, menor selectividad a productos de craqueo (con menos de 10 átomos de carbono) para el catalizador basado en la zeolita USY intercambiada con sodio, USYNa (la línea discontinua indica la tendencia que seguiría la gráfica si se hubiesen realizado experimentos a mayor conversión). Así pues, una elevada densidad de centros ácidos Brønsted en el catalizador favorece el craqueo de productos C_{10} hacia moléculas más ligeras. Por lo tanto, desde el punto de vista de maximizar la obtención de los productos C_{10} de interés, es necesario el diseño de catalizadores bifuncionales Pt/USY con baja acidez Brønsted.

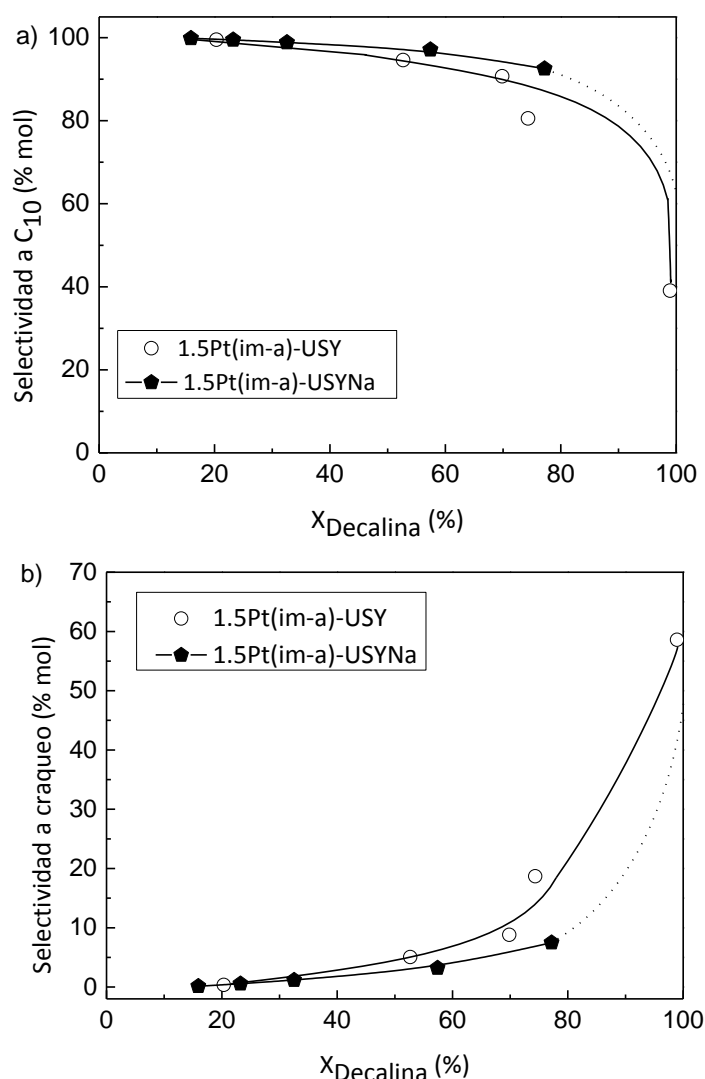


Figura 22. Selectividad a productos C_{10} (% mol) (a) y a productos de craqueo (% mol) (b) en función de la conversión de decalina (%) para los catalizadores 1.5Pt-(im-a)-USY y 1.5Pt(im-a)-USYNa.

Condiciones de reacción: $P = 35$ bar, $H_2/D = 100$ y $WHSV = 3.23$ h $^{-1}$.

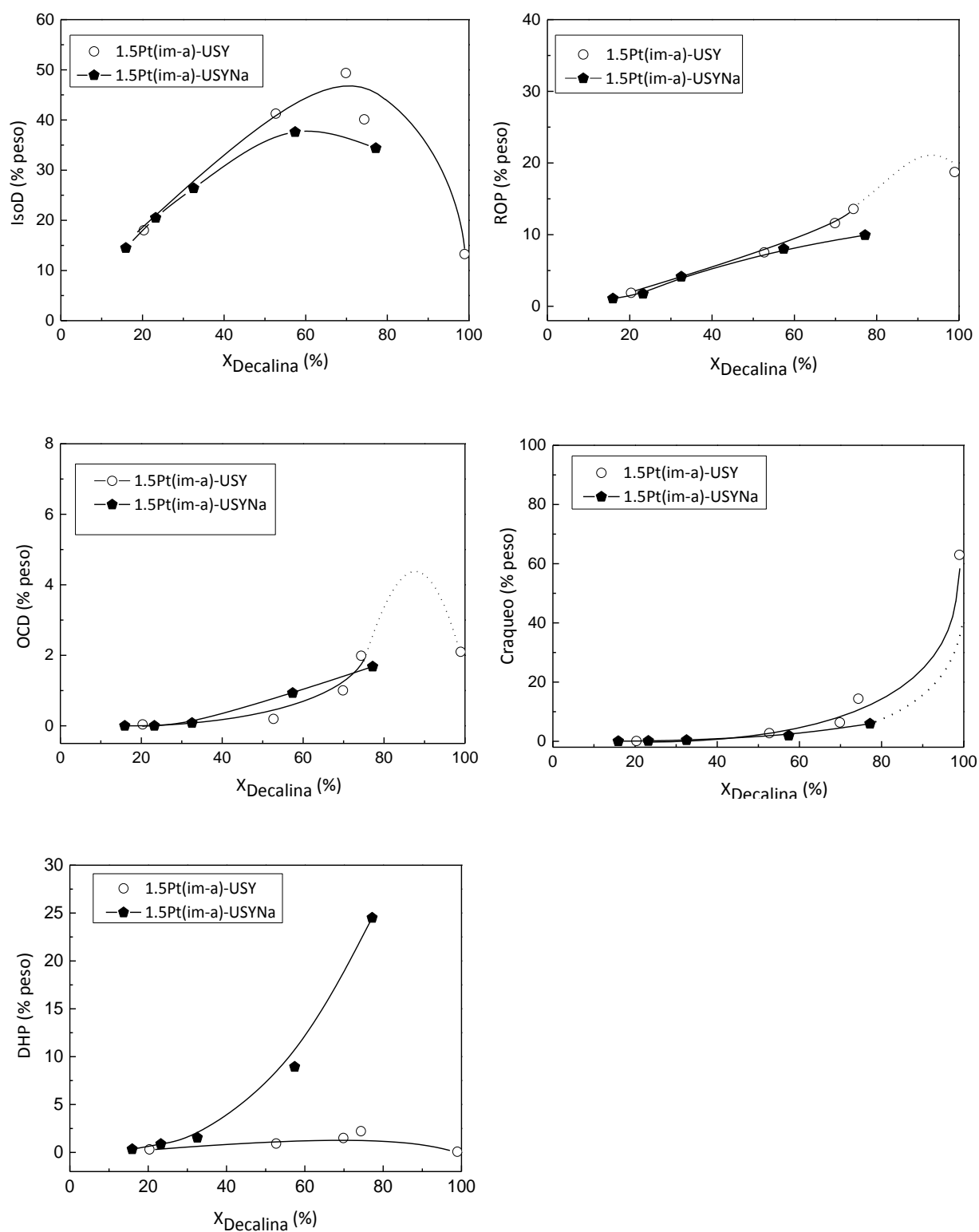


Figura 23. Rendimiento a los diferentes productos de reacción (% en peso) frente a la conversión de decalina (%) obtenidos con los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USY y 1.5Pt(im-a)-USYNa. Condiciones de reacción: P = 35 bar, H₂/D = 100 y WHSV = 3.23 h⁻¹.

Como se observa en la Figura 23, en el rango de conversión de decalina abarcado en estos experimentos no se aprecian diferencias significativas en el rendimiento a productos C_{10} de mayor índice de cetano (ROP y OCD) para los dos catalizadores Pt/USY de diferente acidez Brønsted. Sin embargo, se observa un mayor rendimiento a isómeros de la decalina (IsoD) en el catalizador 1.5Pt(im-a)-USY (más ácido), debido a que la contracción del anillo C_6 a C_5 es una reacción catalizada por centros ácidos de tipo Brønsted. En cuanto a los productos C_{10} deshidrogenados (DHP), el rendimiento a estos es mayor en el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa, debido a la mayor temperatura de reacción requerida por el catalizador menos ácido para alcanzar una conversión dada, ya que las reacciones de deshidrogenación están favorecidas termodinámicamente a elevadas temperaturas. Sin embargo, el rendimiento a productos de craqueo es menor en el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa a pesar de que el craqueo está favorecido a mayores temperaturas. Este hecho indica claramente que las reacciones de craqueo (catalizadas también por centros ácidos Brønsted) ocurren en menor extensión cuando gran parte de los protones (H^+) se intercambian con Na^+ en la zeolita USYNa.

Por último, la selectividad en la fracción de productos de craqueo indica que el mecanismo de apertura de anillo es bifuncional (participación de centros ácidos Brønsted y centros metálicos), ya que la forma de la gráfica es la clásica distribución en “M” de este mecanismo (Figura 24), en la que se observa un máximo para los hidrocarburos con 4 y 6 átomos de carbono. En la fracción C_4 abunda el isobutano, mientras que en la fracción C_6 el compuesto mayoritario es metilciclopentano, cuya formación se explica mediante la conocida como “Reacción de Paring” [47, 51, 52, 53].

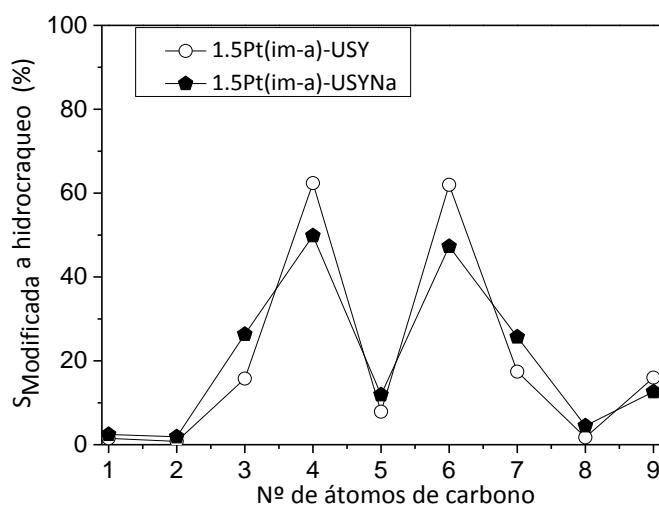


Figura 24. Selectividad modificada (%) a los productos de craqueo obtenida a un rendimiento de craqueo constante de aproximadamente 6-7 % en peso para los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USY y 1.5Pt(im-a)-USYNa. Condiciones de reacción: $P = 35$ bar, $H_2/D = 100$ y $WHSV = 3.23$ h^{-1} .

Estos resultados indican que la distribución de productos en la reacción de conversión de decalina está influenciada por la temperatura de reacción, lo que enmascara el efecto de la acidez Brønsted del catalizador. Por lo tanto, para “aislar” este último efecto se procedió a disminuir la velocidad espacial para el catalizador menos ácido, 1.5Pt(im-a)-USYNa, de forma que el intervalo de temperatura de reacción fuese similar en los dos catalizadores.

4.4. DISMINUCIÓN DE LA VELOCIDAD ESPACIAL (WHSV)

La disminución de la velocidad espacial en la reacción de estudio se analizó para el catalizador con menos centros ácidos de tipo Brønsted, ya que como se ha comentado en el apartado anterior, se requería disminuir este parámetro para estudiar el efecto real de la acidez Brønsted minimizando la influencia de la temperatura de reacción. Por este motivo, en este apartado se compara el catalizador 1.5Pt(im-a)-USY con velocidad espacial de 3.23 h^{-1} con el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa a velocidad espacial de 0.44 h^{-1} .

De la misma forma que en el apartado anterior, se muestran los resultados de conversión de decalina en función de la temperatura de reacción (Figura 25), rendimiento a los diferentes productos en función de la conversión (Figura 26) y selectividad modificada a los productos de craqueo (Figura 27) para ambos catalizadores.

Como se puede observar en la Figura 25, la disminución de la velocidad espacial permite la hidroconversión de decalina a menor temperatura, ya que al aumentar el tiempo de residencia en el lecho catalítico, el reactivo está en contacto más tiempo con el catalizador, favoreciendo la conversión del mismo.

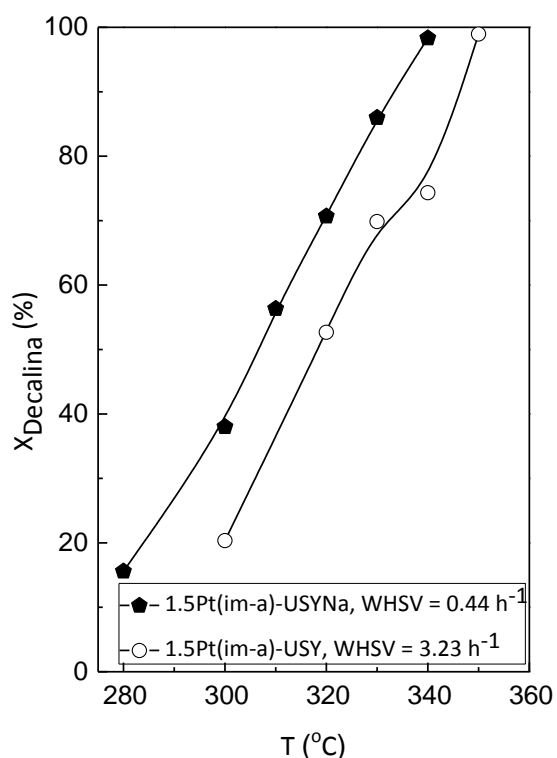


Figura 25. Conversión de decalina (%) frente a la temperatura de reacción (°C) obtenida con el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa a velocidad espacial de 0.44 h^{-1} y 1.5Pt(im-a)-USY a velocidad espacial de 3.23 h^{-1} . Condiciones de reacción: $T = 280 - 340 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 35\text{bar}$ y $\text{H}_2/\text{D} = 100$.

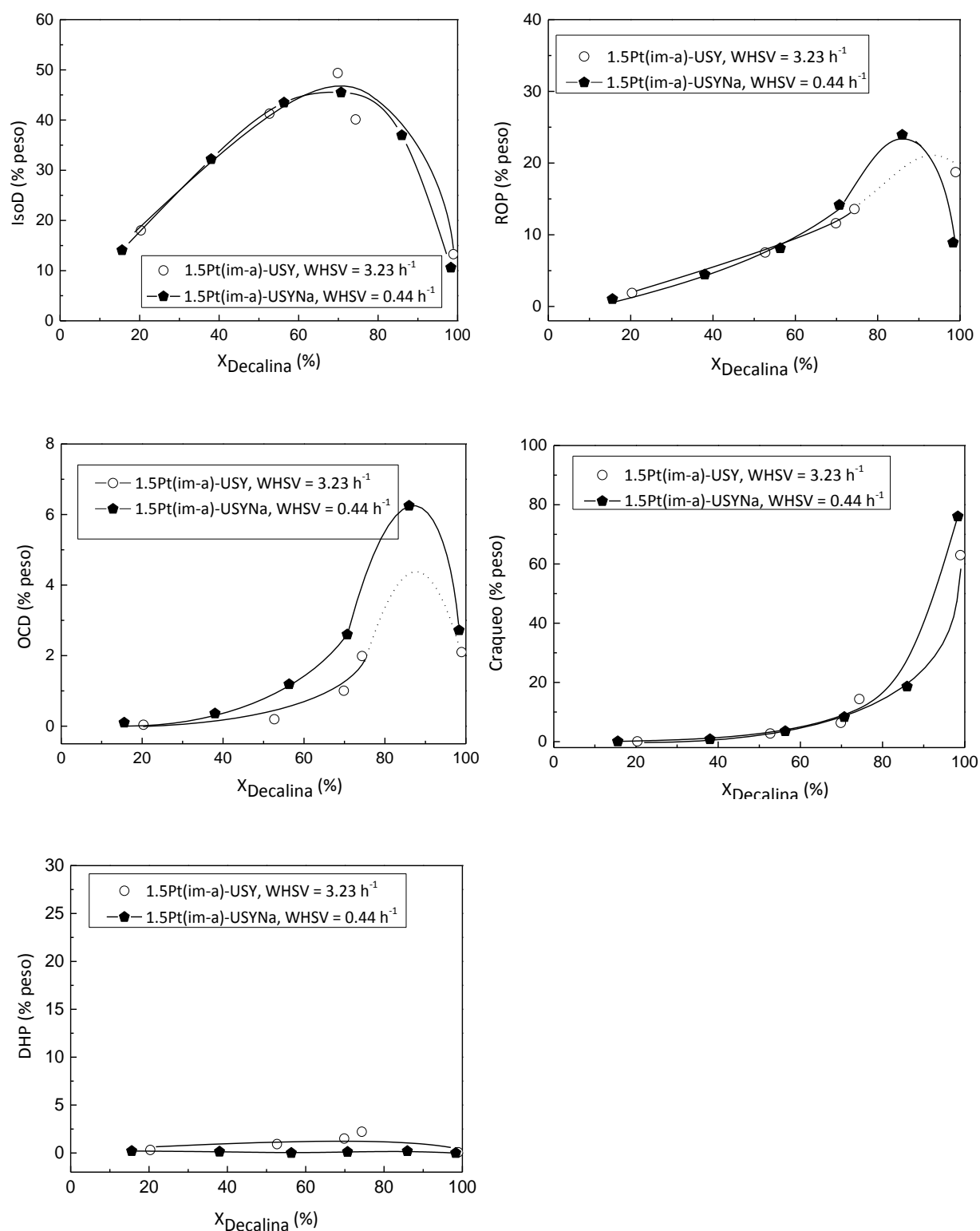


Figura 26. Rendimiento a los diferentes productos de reacción en función de la conversión de decalina (%) obtenidos con el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa a velocidad espacial de 0.44 h⁻¹ y 1.5Pt(im-a)-USY a velocidad espacial de 3.23 h⁻¹. Condiciones de reacción: T = 280 - 340 °C, P = 35bar y H₂/D = 100.

En la Figura 26 se observa que el rendimiento a isómeros de la decalina (IsoD) es prácticamente el mismo para ambos catalizadores. Sin embargo, a partir de una conversión de decalina del 50% se obtiene un rendimiento a productos de apertura (tanto ROP como OCD) ligeramente superior y menor rendimiento a productos de deshidrogenación (DHP) en el catalizador con menor concentración de centros ácidos Brønsted. Para el catalizador menos ácido, a partir de una conversión de decalina del 90% aumenta significativamente el rendimiento a productos de craqueo, disminuyendo el rendimiento a productos de apertura selectiva del anillo nafténico (ROP y OCD), a partir de los cuales se forman los primeros.

Por último, de la Figura 27 se concluye que la formación de los productos de craqueo se produce, como en el caso anterior, mediante el mecanismo bifuncional, incluso para el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa con una baja densidad de centros Brønsted. Este hecho sugiere, también, que la apertura de los anillos nafténicos en los isómeros de la decalina (IsoD) ocurre principalmente sobre los centros ácidos Brønsted del catalizador y no, como sería deseable, mediante un mecanismo de hidrogenólisis sobre los centros metálicos.

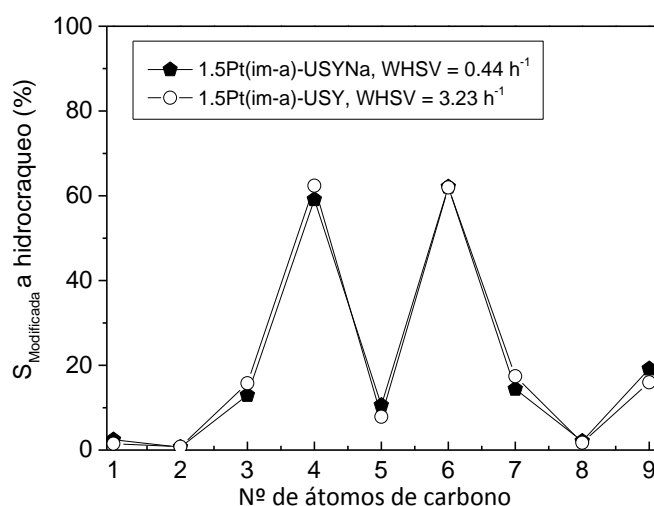


Figura 27. Selectividad modificada (%) a los productos de craqueo obtenida a un rendimiento de craqueo constante de aprox. 6-8 % en peso para el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa a velocidad espacial de 0.44 h⁻¹ y 1.5Pt(im-a)-USY a velocidad espacial de 3.23 h⁻¹. Condiciones de reacción: T = 280 - 340 °C, P = 35bar y H₂/D =100.

Por lo tanto, en vista a los resultados obtenidos, se puede concluir que la formación de productos de apertura selectiva C₁₀ (ROP y OCD) se favorece empleando catalizadores con menor densidad de centros ácidos de tipo Brønsted. A altas temperaturas se produce un aumento de productos de craqueo, por lo que se ha de trabajar en unas condiciones tales que el rendimiento a productos de apertura selectiva C₁₀ sea máximo y el rendimiento a productos de craqueo sea mínimo. Empleando una baja velocidad espacial, es posible reducir la temperatura de reacción para obtener una conversión dada, con lo que el rendimiento a productos C₁₀ deshidrogenados empleando el

catalizador con menos centros Brønsted es bajo y se mantiene en valores muy bajos (<1%) en todo el rango de temperatura de reacción empleado.

En la literatura se ha observado que para obtener una elevada selectividad a los productos de apertura de anillo de diez átomos de carbono la ruptura de los enlaces carbono-carbono en el ciclo debe ocurrir preferiblemente en el centro metálico. Sin embargo, en este estudio se observa que pese a tener baja acidez Brønsted en el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa, la apertura ocurre por el mecanismo bifuncional (Figura 24). Por ello, se aumentó la dispersión y la carga metálica para intentar aumentar la apertura del anillo nafténico por hidrogenólisis (con la zeolita óptima para maximizar el rendimiento a diésel, la USYNa). En el siguiente apartado se estudian las condiciones de incorporación y activación de la función metálica.

4.5. INFLUENCIA DEL CONTENIDO METÁLICO, PRECURSOR Y DISPERSIÓN

Para el estudio de la influencia del precursor y del contenido de platino se prepararon diferentes catalizadores por impregnación a volumen de poro con dos precursores distintos a partir de la zeolita USYNa: 1.5Pt(im-b)-USYNa, 3Pt(im-b)-USYNa, 3Pt(im-c)-USYNa y 3Pt(im3-c)-USYNa, según el procedimiento descrito en el apartado 3.2 de esta memoria.

Tal y como se observa en la Tabla 6, el catalizador 1.5Pt(im-b)-USYNa, el cual se preparó mediante impregnación a volumen de poro con el precursor tetraaminocloruro de platino (II) (precursor “b”), presenta valores de cristalinidad y relación atómica Si/Al (de red y total) similares a los del catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa preparado con el precursor ácido hexacloroplatínico (precursor “a”). Los valores de dispersión y diámetro medio de partícula del metal son, asimismo, similares en ambos catalizadores. Se puede concluir, por tanto, que el empleo de los precursores “a” y “b” para la incorporación de platino a la zeolita USYNa conduce a catalizadores con propiedades físico-químicas muy parecidas.

Tabla 6. Valores de relación Si/Al, contenido en Na y Pt (% en peso), dispersión metálica, cristalinidad y celda unidad obtenidos para las zeolita USYNa y los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USYNa, 1.5Pt(im-b)-USYNa, 3Pt(im-b)-USYNa, 3Pt(im-c)-USYNa y 3Pt(im3-c)-USYNa.

Muestra	Si/Al _{total} (Rel. At.)	Si/Al _{red} (Rel. At.)	Na (% p)	Carga metálica (% p)	D _{metal} (nm)	Disp. (%)	Crist. (%)	a ₀ (± 0.003) (nm)
USYNa	27.0	41.7	0.39	-	-	-	99	2.423
1.5Pt(im-a)-USYNa	27.0	62.2	0.41	1.6	4.08	27.8	88	2.426
1.5Pt(im-b)-USYNa	28.9	62.2	0.34	1.5	4.88	23.2	89	2.426
3Pt(im-b)-USYNa	29.4	62.2	0.33	2.7	4.00	28.6	80	2.426
3Pt(im-c)-USYNa	27.9	62.2	0.39	2.8	4.00	28.4	83	2.426
3Pt(im3-c)-USYNa	27.0	62.2	0.41	2.9	2.88	39.4	86	2.426

Al presentar propiedades similares los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USYNa y 1.5Pt(im-b)-USYNa, se impregnó la zeolita USYNa con un 3% de metal usando el precursor tetraaminocloruro de platino (II) (precursor “b”), obteniendo el catalizador 3Pt(im-b)-USYNa y comparándolo con su homólogo de menor contenido metálico (1.5Pt(im-b)-USYNa). Como se puede observar en la Tabla 6, para este precursor el aumento del contenido en platino del 1.5 al 3% en peso no produce cambios en la relación Si/Al total y de red, así como en el contenido en sodio. Sin embargo, el catalizador con mayor contenido metálico presenta una cristalinidad ligeramente inferior, aunque alta (80%). No obstante, usando este precursor, no se consiguió aumentar prácticamente la dispersión metálica. Al introducir el metal con el precursor “c”, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (catalizador 3Pt(im-c)-USYNa), no se observó prácticamente ninguna diferencia con respecto al precursor “b”.

Finalmente, con el objetivo de aumentar la dispersión metálica en el catalizador a un contenido de platino del 3% en peso, se introdujo el precursor tetraaminonitrato de platino (II) mediante impregnación a volumen de poro multietapa, preparando así el catalizador 3Pt(im3-c)-USYNa. Tal y como se aprecia en la Tabla 6, la incorporación de platino a partir del precursor “c” mediante tres etapas consecutivas de impregnación en lugar de una única etapa aumenta la dispersión metálica de un 28.4% a un 39.4% sin cambios significativos en la composición química y cristalinidad de la zeolita. Así, teniendo en cuenta el contenido metálico y su dispersión, el catalizador 3Pt(im3-c)-USYNa presenta una concentración de centros metálicos accesibles para la reacción aproximadamente 2.5 veces mayor que el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa. A continuación se comparan el resto de propiedades físico-químicas para estos dos catalizadores.

Tabla 7. Propiedades texturales de la zeolitas USYNa y los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USYNa y 3Pt(im3-c)-USYNa.

Muestra	A_{BET} (m^2/g)	A_{mesoporo} (m^2/g)	$V_{\text{microporo}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{poro_total}}$ (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
USYNa	499.3	86.4	0.208	0.470	0.261
1.5Pt(im-a)-USYNa	465.3	85.5	0.191	0.457	0.266
3Pt(im3-c)-USYNa	453.5	81.0	0.195	0.379	0.184

En la Tabla 7 se observa que cuando se introduce mayor carga de platino en la zeolita USYNa tanto el área BET como el área de mesoporo disminuyen notablemente. Así pues, disminuye también el volumen de mesoporo y como consecuencia, el volumen total, manteniéndose prácticamente igual el volumen de microporo. Esta disminución del área y del volumen de mesoporo se debe a que las partículas del platino tienden a ocupar los mesoporos de la zeolita, y como hay más platino se ocupan más mesoporos.

Tabla 8. Acidez Brønsted y Lewis determinadas a partir de los espectros FTIR de adsorción de piridina y desorción a 250, 350 y 400 °C para la zeolita USYNa y los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USYNa y 3Pt(im3-c)-USYNa.

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol/g}$)			Acidez Lewis ($\mu\text{mol/g}$)		
	250 °C	350 °C	400 °C	250 °C	350 °C	400 °C
USYNa	18.7	3.5	1.2	15.9	12.3	6.7
1.5Pt(im-a)-USYNa	22.2	3.5	2.3	16.6	11.6	2.6
3Pt(im3-c)-USYNa	17.5	2.0	1.4	13.4	7.4	2.1

Como se observa en la Tabla 8, la acidez de Brønsted y de Lewis se mantienen tanto para el catalizador cargado al 1.5% en platino como para el cargado al 3%. De aquí se concluye que no influyen en este parámetro ni el precursor ni la cantidad de metal insertado en la zeolita.

A continuación, se muestran los resultados de conversión de decalina en función de la temperatura de reacción (Figura 28), rendimiento a los diferentes productos en función de la conversión (Figura 29) y selectividad modificada a los productos de craqueo (Figura 30) para ambos catalizadores.

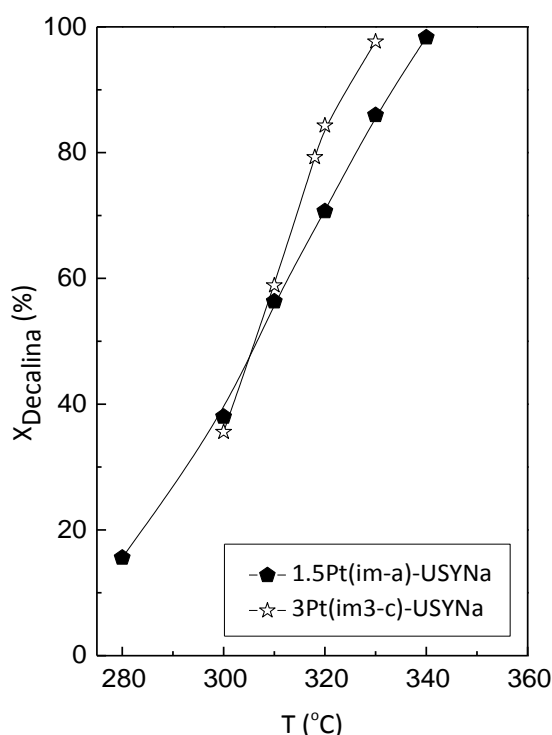


Figura 28. Conversión de decalina frente a temperatura de reacción obtenida con los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USYNa y 3Pt(im3-c)-USYNa. Condiciones de reacción: T = 280 - 340 °C, P = 35 bar, $H_2/D = 100$ y $WHSV = 0.44 \text{ h}^{-1}$.

En la Figura 28 se observa que la actividad del catalizador 3Pt(im3-c)-USYNa con mayor contenido metálico y dispersión, es similar a la del catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa a temperaturas de hasta 310 °C. Sin embargo, se percibe una mayor conversión de decalina en este catalizador a temperaturas superiores, llegando a alcanzar el 98% de conversión a 330 °C, diez grados por debajo que con el catalizador 1.5Pt(im-a)-USYNa. La mayor actividad mostrada por el catalizador 3Pt(im3-c)-USYNa podría explicarse por la formación de centros ácidos Brønsted adicionales generados en la etapa de reducción del metal (Reacción 1). Estos centros poseen una fortaleza ácida inferior a los protones que compensan la carga negativa asociada a aluminios de red, por lo que su contribución como centros activos a la conversión de decalina es más probable a mayores temperaturas de reacción.

En cuanto al rendimiento a los diferentes productos (Figura 29), no se observan diferencias notables entre ambos catalizadores en todo el rango de conversión de decalina. No obstante, se puede apreciar un ligero mayor rendimiento a productos de apertura ROP (apertura de un anillo nafténico) en detrimento de isómeros de la decalina (IsoD), en el catalizador con mayor carga metálica y dispersión. De acuerdo a la tendencia general observada en los ensayos catalíticos precedentes, el rendimiento a productos de apertura selectiva (ROP y OCD) muestra un máximo acusado con la conversión. En las condiciones de este estudio, dicho máximo se observa a una conversión alrededor de 85%. A mayores conversiones el rendimiento a estos productos de alto índice de cetano disminuye drásticamente, coincidiendo con un aumento quasi-exponencial del rendimiento a productos de craqueo (Figura 29), confirmando que estos se forman a partir de los de apertura selectiva. Para ambos catalizadores, el rendimiento combinado a los productos de interés (ROP + OCD) alcanza un valor máximo algo superior al 30%. Este valor se encuentra entre los más altos obtenidos con catalizadores bifuncionales Pt/zeolita, exceptuando los sistemas tipo HIPEROc desarrollados por los investigadores de *Eni* [20].

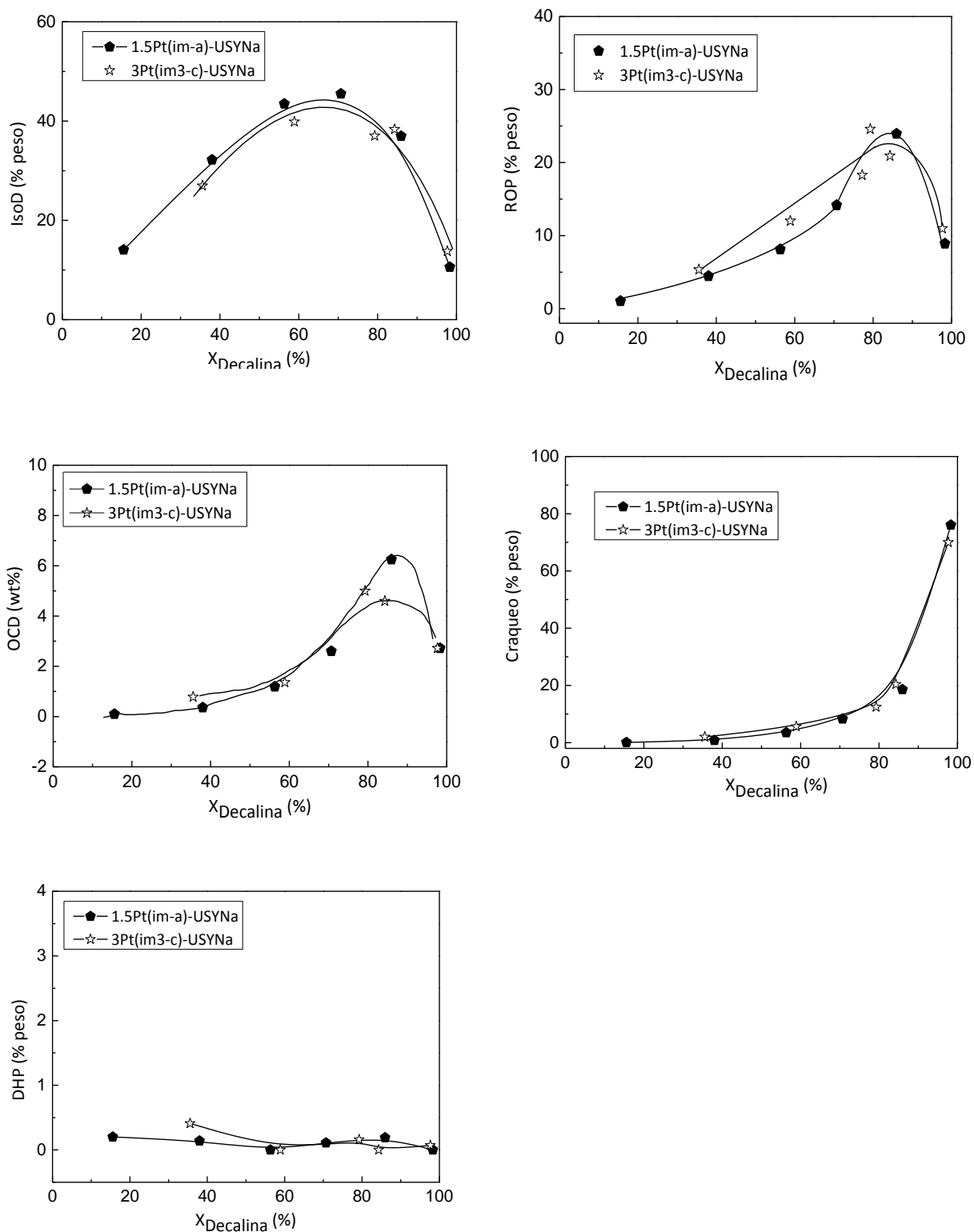


Figura 29. Rendimiento a los diferentes productos de reacción (% en peso) frente a la conversión de decalina (%) obtenidos con los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USYNa y 1.5Pt(im3-c)-USYNa. Condiciones de reacción: $T = 280 - 340$ °C, $P = 35$ bar, $H_2/D = 100$ y $WHSV = 0.44$ h^{-1} .

De la distribución de los productos de craqueo mostrada en la Figura 30 se concluye que a pesar de haber aumentado la cantidad de contenido metálico y la dispersión, y por tanto el área metálica accesible, la rotura de enlaces carbono-carbono (tanto en la formación de productos de craqueo como de apertura selectiva) sigue produciéndose predominantemente mediante el mecanismo bifuncional, como en los casos anteriores.

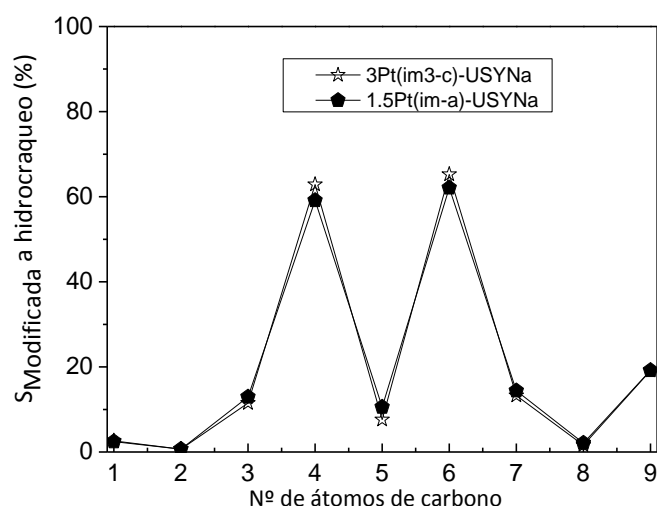


Figura 30. Selectividad modificada (%) a los productos de craqueo obtenida a un rendimiento de craqueo constante de aproximadamente 6 - 8 % en peso para los catalizadores 1.5Pt(im-a)-USYNa y 1.5Pt(im3-c)-USYNa.

De estos resultados se concluye, en primer lugar, que el aumento de carga metálica y dispersión en la zeolita USYNa produce un leve aumento de la actividad a altas temperaturas como consecuencia de la formación de protones en la etapa de reducción del metal. En segundo lugar, no se producen diferencias significativas en cuanto a distribución de productos en la reacción de apertura selectiva de anillos nafténicos de decalina en las condiciones de reacción empleadas cuando se aumenta tanto la carga metálica como la dispersión. Finalmente, pese a haber aumentado el área metálica accesible en 2.5 veces, la contribución del mecanismo de hidrogenólisis a los procesos de apertura del anillo nafténico es aparentemente baja, ya que los centros ácidos de tipo Brønsted continúan dominando la reacción estudiada, produciéndose la apertura de los anillos nafténicos y la formación de productos de craqueo predominantemente mediante el mecanismo bifuncional.

5. CONCLUSIONES

Como consecuencia de la realización de este Trabajo de Fin de Grado, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. En catalizadores bifuncionales Pt/USY, la conversión de decalina aumenta con la concentración de centros ácidos Brønsted en la zeolita, y por tanto, en el catalizador final.
2. La reducción en la concentración de centros ácidos de tipo Brønsted en zeolita USY mediante intercambio iónico de H^+ por cationes Na^+ (zeolita USYNa) da lugar a catalizadores Pt/USY (1.5% en peso de Pt) que presentan un mayor rendimiento a conversión constante (y, por consiguiente, mayor selectividad) a los productos de apertura selectiva de decalina (ROP y OCD), especialmente a conversiones superiores al 60%.
3. Estos catalizadores presentan una distribución de productos de craqueo en forma de "M", con un máximo acusado para hidrocarburos C_4 (mayoritariamente isobutano) y C_6 (principalmente metilciclopentano), que indica que el craqueo (y la apertura de los anillos nafténicos) ocurre predominantemente mediante un mecanismo bifuncional en el que la rotura de enlaces carbono-carbono tiene lugar sobre centros ácidos Brønsted. Este hecho muestra que la acidez Brønsted de estos catalizadores, incluso para el menos ácido basado en la zeolita USYNa, domina los procesos catalíticos en la reacción de estudio. Idealmente, la acidez Brønsted debería ser la necesaria para catalizar la reacción de isomerización de decalina (contracción de anillos C_6 a C_5 para formar los productos isoD, productos a partir de los cuales se forman los de apertura) pero no las reacciones de apertura de anillo y craqueo mediante un mecanismo bifuncional, ya que este mecanismo es menos selectivo a los productos de interés de alto índice de cetano (ROP y OCD) en relación al mecanismo monofuncional de hidrogenólisis sobre los centros metálicos.
4. La naturaleza del precursor de platino (H_2PtCl_6 , $Pt(NH_3)_4Cl_2$, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$) empleado en la etapa de impregnación (en una única etapa) de la zeolita de baja acidez Brønsted USYNa ejerce poca influencia sobre la dispersión metálica tras reducción de los catalizadores en hidrógeno. No obstante, a contenidos metálicos más altos (3% en peso), es posible aumentar la dispersión del metal desde un 30% a un 40% empleando el precursor $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ y realizando la impregnación en tres etapas consecutivas en lugar de una única etapa. Así, el aumento de la carga metálica y de la dispersión empleando este precursor y método de impregnación permite aumentar la superficie de metal activa en el catalizador Pt/USYNa en aproximadamente 2.5 veces.

5. El catalizador Pt/USYNa con mayor carga metálica (3% en peso) y dispersión (40%) presenta una actividad superior al que contiene un 1.5% de platino y dispersión del 30% a temperaturas de reacción superiores a 310 °C. Este hecho se debe, probablemente, a la contribución de centros ácidos Brønsted adicionales generados *in situ* durante la reducción del metal en hidrógeno.
6. A pesar de la mejora en actividad, el aumento de carga metálica y dispersión en catalizadores Pt/USYNa no modifica sustancialmente la distribución de productos, obteniéndose rendimientos similares a los productos de apertura selectiva. Así, en las condiciones de este estudio, los dos catalizadores con distinta carga y dispersión metálica presentan un rendimiento máximo a productos de apertura (ROP + OCD) ligeramente superior al 30% en peso a una conversión de decalina de aprox. un 85%. En ambos casos, la distribución de productos de craqueo en "M" también indica una contribución mayoritaria del mecanismo bifuncional en las reacciones de rotura de enlaces carbono-carbono.

Propuesta de continuación del trabajo

A la vista de los resultados obtenidos en este Trabajo de Fin de Grado, se proponen las siguientes investigaciones para mejorar el rendimiento a productos de apertura de alto índice de cetano empleando catalizadores bifuncionales metal/zeolita:

1. Con el fin de aumentar la contribución del mecanismo de hidrogenólisis sobre la función metálica (más selectivo a los productos deseados que el mecanismo bifuncional) sería interesante aumentar tanto la carga metálica (Pt) como la dispersión. Puesto que, como se ha visto en este trabajo, es difícil conseguir ambos objetivos mediante el método convencional de impregnación, se propone emplear el método de "adsorción electrostática" para la incorporación del metal [54], ya que éste permite obtener altas dispersiones a cargas metálicas elevadas en soportes con baja o nula capacidad de intercambio iónico, como es el caso de las zeolitas tipo USY empleadas en este TGF.
2. De estudios anteriores es conocido que el iridio posee una capacidad de apertura del anillo mayor que el Pt, aunque el mecanismo de apertura sobre iridio (mecanismo "dicarbeno") da lugar a productos de apertura más ramificados y, por tanto, de menor índice de cetano que los que se obtienen con platino (mecanismo "multiplete"). No obstante, podría ser de interés explorar el comportamiento de catalizadores bifuncionales basados en iridio con el fin de mejorar la actividad y selectividad para la apertura selectiva del anillo nafténico en decalina.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Lluch Urpí, *Tecnología y margen de refino del petróleo*, Ediciones Díaz de Santos, 2008.
- [2] M. D. Arribas Viana, de *Tesis Doctoral: Catalizadores bifuncionales para aumentar el índice de cetano de combustibles diésel mediante combinación de hidrogenación de aromáticos y apertura del anillo nafténico.*, Valencia, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), 2003.
- [3] G. H. Unzelman, «Diesel Fuel Quality-Refining Constrictions and the Environment. AM-87-33,» *NPRA Annual Meeting*, pp. 29-31, Marzo 1987.
- [4] M. Gairing, W. W. Lange, A. Le Jeune, D. Naber, A. Regliztky y A. Schäfer, *Motorechnische Z.*, nº 55, p. 8, 1994.
- [5] *Directiva 2009/30/CE del parlamento europeo y del consejo de 23 de abril de 2009 por la que se modifica la Directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo.*
- [6] J. P. van der Berg, J. Lucien, G. Germaine y G. L. B. Thielemans, *Fuel Process. Technol.*, nº 35, pp. 119-136, 1993.
- [7] A. Stanislaus y B. H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, nº 36, pp. 75-123, 1994.
- [8] A. Nishijima, T. Kameoka, T. Sato, N. Matsubayashi y Y. Nishimura, *Catal. Today*, nº 45, pp. 261-269, 1998.
- [9] G. Bellusi, G. Rispoli, A. Landoni, R. Millini, D. Molinari, E. Montanari, D. Moscotti y P. Pollosel, *J. Catal.*, nº 36, pp. 189-200, 2013.
- [10] J. K. Minderhoud, J. P. Lucien y Shell.Europa Patente EP0303331, 11 08 1988.
- [11] S. G. Kukes, F. T. Clark, D. Hopkins y Amoco Corporation.Estados Unidos Patente US5308814, 08 05 1992.
- [12] E. C. Haun, G. J. Thompson, J. K. Gorawara, D. K. Sullivan y UOP.Estados Unidos Patente US5144562, 03 08 1990.
- [13] M. A. Arribas, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas y A. Martínez, *Appl. Catal. A Gen.*, nº 273, pp. 277-286, 2004.
- [14] P. T. Do, W. E. Álvarez y D. E. Resasco, *J. Catal.*, nº 238, pp. 477-488, 2006.
- [15] R. C. Santana, P. T. Taylor, E. L. Sughrve y D. E. Resasco, *Fuel*, nº 85, pp. 643-656, 2006.
- [16] J. W. Ward, *Fuel Process. Technol.*, nº 35, pp. 55-85, 1993.
- [17] G. B. McVicker, M. Daage, M. S. Touvelle, C. W. Hudson, D. P. Klein, W. C. J. Baird, J. G. Chen, S.

- Hantzer, D. E. W. Vaughan, E. S. Ellis y O. C. Feeley, *Journal of Catalysis*, nº 210, pp. 137-148, 2002.
- [18] G. B. McVicker, M. S. Touvelle, C. W. Hudson, D. E. W. Vaughan, M. Daage, S. Hantzer, D. P. Klein, E. S. Ellis, B. R. Cooke, O. C. Feeley, J. Baumgartner y Mobil. International Patent Patente WO9709288, 13 03 1997.
- [19] S. Rossino, *Catal. Today*, nº 77, pp. 467-489, 2003.
- [20] A. Martínez Feliu, M. D. Arribas Viana y S. B. C. Pergher, *Catalysis Science & Technology*, nº 6, pp. 2528-2542, 2016.
- [21] J. Weitkamp y S. Ernst, *Catalysis Today*, nº 19, pp. 107 - 149, 1994.
- [22] R. Moraes, K. Thomas, S. Thomas, S. Van Donck, G. Grasso, J.-P. Gilson y M. Houalla, *Journal of Catalysis*, nº 286, pp. 62 - 77, 2012.
- [23] M. Che y C. O. Bennet, *Journal*, nº 36, pp. 55 - 172, 1989.
- [24] P. B. Weisz y E. W. Swegler, *Science*, nº 126, pp. 31 - 32, 1957.
- [25] F. G. Gault, *Journal*, nº 30, pp. 1-95, 1981.
- [26] M. Chow y G. B. McVicker, *Journal of Catalysis*, nº 112, pp. 290 - 302, 1988.
- [27] Z. Paál y P. Tétényi, *Nature*, nº 267, pp. 234 - 236, 1977.
- [28] J. Weitkamp, *ChemCatChem*, nº 4, pp. 292-306, 2012.
- [29] M. A. Arribas y A. Martínez, *Appl. Catal. A Gen.*, nº 230, pp. 203 - 217, 2002.
- [30] H. Ma., X. Yang, G. Wen, G. Tian, L. Wang, Y. Xu, B. Wang, Z. Tian y L. Lin, *Catal. Letters*, nº 116, pp. 149 - 154, 2007.
- [31] M. Santikunaporn, J. E. Herrera, S. Jongpatiwut, D. E. Resasco, W. E. Álvarez y E. L. Sughrue, *J. Catal.*, nº 228, pp. 100 - 113, 2004.
- [32] Y. T. Richardson, *Principles of Catalyst Development*, New York: Plenum Press, 1981, p. 134.
- [33] G. J. K. Acrés, A. J. Bird y J. W. Jenkins, *A. King. Catalysis*, nº 14, p. 1, 1981.
- [34] M. Schreier y J. R. Regalbuto, *Journal of Catalysis*, nº 225, pp. 190 - 202, 2004.
- [35] A. M. Feliu, Tesis Doctoral: Craqueo catalítico de gasoil sobre zeolitas de poro grande y alta relación Si/Al, Valencia: Universidad de Valencia, 1990.
- [36] H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt y V. Patzelová, *Crystal Research and Technology*, nº 19, 1, K-1, 1984.
- [37] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. T. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, nº 60, p. 309,

- 1938.
- [38] J. H. de Boer, B. C. Lippens, J. C. P. Linsen, J. H. Broekhoff, A. Van der Heavel y T. V. Osinga, *Journal of Colloid and Interface Science*, nº 21, p. 405, 1996.
- [39] W. D. Harkins y G. Jura, *Journal of Chemical Physics*, nº 11, p. 431, 1993.
- [40] J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Londres: Academic Press, 1975.
- [41] S. Moussa Martí, Trabajo de Fin de Máster: Oligomerización de etileno sobre catalizadores heterogéneos Ni-Beta. Estudio cinético preliminar., Valencia: Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), 2013.
- [42] C. A. Emeis, *Journal of Catalysis*, nº 141, p. 147, 1993.
- [43] D. Santi, T. Holl, V. Callemma y J. Weitkamp, *Applied Catalysis A: General*, nº 455, pp. 46 - 57, 2013.
- [44] D. Kubicka, M. Kangas, N. Kumar, M. Tiitta, M. Lindblad y D. Yu. Murzin, *Top. Catal.*, nº 53, pp. 1438 - 1445, 2010.
- [45] K. L. Varlamova, Tesis Doctoral: Desarrollos analíticos basados en la técnica GCxGC en el campo del refino., Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2014.
- [46] S. Rabl, D. Santi, A. Haas, M. Ferrari, V. Callemma, B. Giuseppe y J. Weitkamp, *Microporus and Mesoporus Materials*, nº 146, pp. 190-200, 2011.
- [47] S. Rabl, A. Haas, D. Santi, C. Flego, M. Ferrari, V. Callemma y J. Weitkamp, *Applied Catalysis A: General*, nº 400, pp. 131 - 141, 2011.
- [48] C. Perego y S. Peratello, *Catalysis Today*, nº 52, pp. 133-145, 1999.
- [49] G. Emig y R. Dittmeyer, de *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 1997, pp. 1209, vol. 3.
- [50] E. J. Peris Chanzá, Tesis Doctoral: Estudio de catalizadores microporosos Mo/zeolita en la reacción de deshidroaromatización de metano, Valencia: Universitat Politècnica de València, 2015.
- [51] R. F. Sullivan, C. J. Egan, G. E. Langlois y R. P. Sieg, *J. Am. Chem. Soc.*, nº 83, pp. 1156 - 1160, 1961.
- [52] C. J. Egan, G. E. Langlois y R. J. White, *J. Am. Chem. Soc.*, nº 84, pp. 1204 - 1212, 1962.
- [53] G. E. Langlois y R. F. Sullivan, «Refining petroleum for chemicals,» de *Advances in Chemistry Series, vol. 97*, Washington, DC, L. J. Spillane, H. P. Leftin, 1970, pp. 38 - 67.
- [54] J. T. Miller, M. Schreier, A. J. Kropf y J. R. Regalbutto, *J. of Catalysis*, nº 225, pp. 203 - 212, 2004.

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

- 1. PRESUPUESTO PARCIAL..... 5
 - 1.1. PRECIOS DESCOMPUESTOS..... 6
 - 1.1.1. Precio de preparación de los catalizadores..... 6
 - 1.1.2. Precio de caracterización de los catalizadores..... 8
 - 1.1.3. Precio del montaje del sistema de reacción..... 9
 - 1.2. CUADRO DE PRESUPUESTOS PARCIALES..... 10
 - 1.3. RESUMEN DEL PRESUPUESTO 10

- 2. PRECIOS UNITARIOS 11
 - 2.1. PRECIO DE MANO DE OBRA 11
 - 2.2. PRECIO DE MAQUINARIA 12
 - 2.3. PRECIO DE REACTIVOS..... 13
 - 2.4. RESUMEN DE LOS PRECIOS UNITARIOS..... 13

- 3. PRESUPUESTO TOTAL..... 15

1. PRESUPUESTO PARCIAL

Para elaborar el presupuesto de este proyecto de investigación, se han de tener en cuenta una serie de consideraciones en cuanto a los costes del material de laboratorio.

En primer lugar, el coste de las máquinas del sistema de reacción utilizadas exclusivamente para la realización de este Trabajo de Fin de Grado (cromatógrafo, bomba de impulsión de líquidos, sistema refrigerante, etcétera), se ha calculado en función del tiempo de duración del proyecto en el laboratorio y el precio de amortización de la máquina en un plazo de diez años. Las válvulas y manómetros del sistema de reacción tienen un plazo de amortización de cinco años (Ecuación 1).

$$\text{Coste} = \frac{P}{t_A} \cdot t_U \quad (1)$$

siendo P el precio unitario en euros; t_A el tiempo de amortización y t_U , el tiempo de uso (6 meses).

En segundo lugar, el coste de los materiales comunes empleados en el laboratorio (probetas, pipetas, vasos de precipitados, matraces, tamices, estufas, hornos, etcétera) se ha incluido como costes directos complementarios, siendo este valor de un 3% sobre los costes directos.

Por último, los costos de electricidad, agua, mantenimiento y reparación de los equipos, se encuentran incluidos en concepto de gastos generales, que supone el 15% del Presupuesto de Ejecución Material, tal y como se detalla más adelante en el apartado 3 del presente documento.

Tras tener en cuenta estas consideraciones, el presupuesto parcial se ha organizado en tres capítulos diferentes:

1. Preparación de los catalizadores. Este capítulo cuenta con tantas unidades de obra como catalizadores diferentes se han preparado y estudiado.
2. Caracterización de los catalizadores. Este capítulo tiene una única unidad de obra dedicada exclusivamente a la caracterización de los catalizadores.
3. Montaje del sistema de reacción. Este capítulo cuenta con una única unidad de obra, que es la del montaje de sistema de reacción.

1.1. PRECIOS DESCOMPUESTOS

A continuación, se muestran los precios descompuestos de cada uno de los diferentes capítulos: preparación de los catalizadores, caracterización de los mismos y montaje del sistema de reacción en las Tablas 1, 2 y 3, respectivamente.

1.1.1. Precio de preparación de los catalizadores

Tabla 1. Cuadro de precios descompuestos de la preparación de los catalizadores.

u	Descripción	Cant.	Precio (€/u)	Subtotal (€)	Importe (€)
CATALIZADORES					
1Pt(im-a)-USY					
Preparación del catalizador, incluso reacción con decano y procesado de datos.					
g	Zeolita CBV760, Si/Al = 30, Zeolyst International	10.00	0.29	2.90	
mg	Ácido hexacloroplatínico, 38%wt en Pt, Sigma-Aldrich	263.20	0.14	36.11	
mL	Ácido clorhídrico, 37%, Sigma Aldrich	0.22	0.13	0.03	
cL	Agua desionizada	1.28	0.03	0.03	
mL	n-Decano, ≥99%, Acros Organics	110.16	0.20	22.10	
L	Hidrógeno, ≥99%, Abelló-Linde	194.40	0.02	4.08	
h	Investigador del ITQ (UPV-CSIC)	8.00	15.00	120.00	
h	Becario del ITQ (UPV-CSIC)	33.00	6.25	206.25	
%	Medios auxiliares	3.00	391.50	11.75	
					403.25
1.5Pt(im-a)-USY					
Preparación del catalizador, incluso reacción con decalina y procesado de datos.					
g	Zeolita CBV760, Si/Al = 30, Zeolyst International	10.00	0.29	2.90	
mg	Ácido hexacloroplatínico, 38%wt en Pt, Sigma-Aldrich	394.74	0.14	54.16	
mL	Ácido clorhídrico, 37%, Sigma Aldrich	0.22	0.13	0.03	
cL	Agua desionizada	1.28	0.03	0.03	
mL	Decalina (mezcla de cis-decalina y trans-decalina), ≥99%, Sigma-Aldrich	162.00	0.14	23.25	
L	Hidrógeno, ≥99%, Abelló-Linde	3420.00	0.02	71.82	
h	Investigador del ITQ (UPV-CSIC)	12.00	15.00	180.00	
h	Becario del ITQ (UPV-CSIC)	59.50	6.25	371.88	
%	Medios auxiliares	3.00	704.06	21.12	
					725.18

USYNa				
Preparación del catalizador en forma sódica.				
g	Zeolita CBV760, Si/Al = 30, Zeolyst International	50.00	0.29	14.50
g	Nitrato sódico, ≥99%, Fluka	429.35	0.08	33.66
cL	Agua desionizada	500.00	0.03	13.00
h	Becario del ITQ (UPV-CSIC)	30.00	6.25	187.50
%	Medios auxiliares	3.00	248.66	7.46
				256.12
1.5Pt(im-a)-USYNa				
Preparación del catalizador, incluso reacción con decano y procesado de datos.				
mg	Ácido hexacloroplatínico, 38%wt en Pt, Sigma-Aldrich	177.63	0.14	24.37
mL	Ácido clorhídrico, 37%, Sigma Aldrich	0.09	0.13	0.01
cL	Agua desionizada	1.28	0.03	0.03
mL	Decalina (mezcla de cis-decalina y trans-decalina), ≥99%, Sigma-Aldrich	106.92	0.14	15.34
L	Hidrógeno, ≥99%, Abelló-Linde	2269.14	0.02	47.65
h	Investigador del ITQ (UPV-CSIC)	8.00	15.00	120.00
h	Becario del ITQ (UPV-CSIC)	70.00	6.25	437.50
%	Medios auxiliares	3.00	644.91	19.35
				664.26
1.5Pt(im-b)-USYNa				
Preparación del catalizador.				
mg	Tetraaminocloruro de platino (II), 98%, Sigma-Aldrich	108.30	0.10	10.69
cL	Agua desionizada	0.40	0.03	0.01
h	Investigador del ITQ (UPV-CSIC)	0.50	15.00	7.50
h	Becario del ITQ (UPV-CSIC)	4.00	6.25	25.00
%	Medios auxiliares	3.00	43.20	1.30
				44.50
3Pt(im-b)-USYNa				
Preparación del catalizador.				
mg	Tetraaminocloruro de platino (II), 98%, Sigma-Aldrich	216.60	0.10	21.38
cL	Agua desionizada	0.40	0.03	0.01
h	Investigador del ITQ (UPV-CSIC)	0.50	15.00	7.50
h	Becario del ITQ (UPV-CSIC)	4.00	6.25	25.00
%	Medios auxiliares	3.00	53.89	1.62
				55.51

3Pt(im-c)-USYNa				
Preparación del catalizador.				
mg	Tetraaminonitrato de platino (II), 99.995%, Sigma-Aldrich.	238.20	0.26	61.57
cL	Agua desionizada	0.40	0.03	0.01
h	Investigador del ITQ (UPV-CSIC)	0.50	15.00	7.50
h	Becario del ITQ (UPV-CSIC)	4.00	6.25	25.00
%	Medios auxiliares	3.00	94.09	2.82
				96.91
3Pt(im3-c)-USYNa				
Preparación del catalizador, incluso reacción con decalina y procesado de datos.				
mg	Tetraaminonitrato de platino (II), 99.995%, Sigma-Aldrich.	238.20	0.26	61.57
cL	Agua desionizada	1.20	0.03	0.03
mL	Decalina (mezcla de cis-decalina y trans-decalina), ≥99%, Sigma-Aldrich	21.60	0.14	3.10
L	Hidrógeno, ≥99%, Abelló-Linde	468.00	0.02	9.83
h	Investigador del ITQ (UPV-CSIC)	8.00	15.00	120.00
h	Becario del ITQ (UPV-CSIC)	38.00	6.25	237.50
%	Medios auxiliares	3.00	432.03	12.96
				444.99

1.1.2. Precio de caracterización de los catalizadores

Tabla 2. Cuadro de precios descompuestos de la caracterización de los catalizadores.

u	Descripción	Cant.	Precio (€/u)	Subt. (€)	Importe (€)
CARACTERIZACIÓN					
Caracterización de los catalizadores, incluso mano de obra, materiales, medios auxiliares y redacción de informes.					
Muestra	ICP-OES	8.00	28.25	226.00	
Muestra	Difracción de Rayos X	8.00	22.07	176.53	
Muestra	Adsorción/desorción de nitrógeno	5.00	38.00	190.00	
Muestra	Quimisorción de hidrógeno	6.00	38.00	228.00	
Muestra	Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida	5.00	38.75	193.75	
Muestra	Reducción termoprogramada	3.00	37.25	111.75	
h	Becario del ITQ (UPV-CSIC)	12.00	6.25	75.00	
%	Medios auxiliares	3.00	1756.32	36.03	
					1237.06

1.1.3. Precio del montaje del sistema de reacción

Tabla 3. Cuadro de precios descompuestos del montaje del sistema de reacción.

u	Descripción	Cant.	Precio (€/u)	Subt. (€)	Importe (€)
MONTAJE DEL SISTEMA DE REACCIÓN					
	Montaje de todo el sistema de reacción, incluso mano de obra, materiales y medios auxiliares, totalmente instalado.				
Ud	Chásis de anclaje para tuberías, reactor, etcétera.	1.00	48.52	48.52	
m	Tubería de acero inox. de 1/4" de diámetro interior.	3.00	7.59	22.77	
m	Tubería de acero inox. de 1/8" de diámetro interior.	5.00	10.80	54.00	
m	Tubería de acero inox. de 1/16" de diámetro interior.	1.00	8.41	8.41	
Ud	Válvula de dos vías SWAGELOK	8.00	9.75	78.00	
Ud	Válvula todo-nada SWAGELOK	1.00	19.76	19.76	
Ud	Válvula de tres vías SWAGELOK	2.00	37.06	74.12	
Ud	Válvula reguladora de presión SWAGELOK	1.00	49.05	49.05	
Ud	Manómetro SWAGELOK de 0 a 100 bar	2.00	9.18	18.36	
Ud	Manómetro SWAGELOK de 0 a 16 bar	1.00	8.77	8.77	
Ud	Caudalímetro de hidrógeno EL MASS FLOW CONTROLLER BRONKHORST	1.00	130.00	130.00	
Ud	Caudalímetro de nitrógeno BOOKS MASS FLOW CONTROLLER 5850 TR	1.00	127.00	127.00	
Ud	Termopar TERMOCOAX	6.00	90.00	540.00	
Ud	Controlador PID TECNOLOGIC K48	6.00	8.70	52.20	
Ud	Manta calefactora AMPTEK	3.00	92.00	276.00	
Ud	Sistema de refrigeración	1.00	155.00	155.00	
Ud	Depósito de líquidos de acero inox. con válv. de vaciado	2.00	21.50	43.00	
Ud	Filtro de partículas en línea de acero inox., 1/4 pulg. SWAGELOK, 7 µm de tamaño de poro	1.00	70.90	70.90	
Ud	Resistencia de 8 cm de longitud y 0,4 cm por paso.	2.00	14.00	28.00	
Ud	Tubo de acero inox. de 0,9 cm de diámetro interior y 36,2 cm de altura	1.00	27.00	27.00	
Ud	Vaina para termopares de 24 cm de longitud.	1.00	9.00	9.00	
Ud	Bomba impulsora de líquidos GILSON 305-PUMP	1.00	387.75	387.75	
Ud	Cromatógrafo BRUKER 450-GC	1.00	825.00	825.00	
Ud	Ordenador LENOVO S500 10HSSFF i3 4170 4GB 500GB W7PRO W10	1.00	35.04	35.04	
Ud	Monitor Asus 18.5 VS197DE LED PANORÁMICO 1366x768	1.00	4.40	4.40	
Ud	Teclado y ratón LOGITECH 120 ID BULK	1.00	1.35	1.35	
h	Mecánico 1er Oficial	25.00	14.75	368.63	
h	Mecánico 2º Oficial	25.00	12.33	308.35	
h	Ingeniero Informático	10.00	17.89	178.91	
%	Medios auxiliares	3.00	3949.29	118.48	
				4067.76	

1.2. CUADRO DE PRESUPUESTOS PARCIALES

Tabla 4. Cuadro de presupuestos parciales.

u	Descripción	Cant.	Precio (€/u)	Subtotal (€)	Importe (€)
CATALIZADORES					
Ud	1Pt(im-a)-USY	1.00	403.25	403.25	
Ud	1.5Pt(im-a)-USY	1.00	725.18	725.18	
Ud	USYNa	1.00	256.12	256.12	
Ud	1.5Pt(im-a)-USYNa	1.00	664.26	664.26	
Ud	1.5Pt(im-b)-USYNa	1.00	44.50	44.50	
Ud	3Pt(im-b)-USYNa	1.00	55.51	55.51	
Ud	3Pt(im-c)-USYNa	1.00	96.91	96.91	
Ud	3Pt(im3-c)-USYNa	1.00	444.99	444.99	
					2690.71
CARACTERIZACIÓN					
Ud	Caracterización de los catalizadores	1.00	1237.06	1237.06	
					1237.06
SISTEMA DE REACCIÓN					
Ud	Montaje del sistema de reacción.	1.00	4067.76	4067.76	
					4067.76

1.3. RESUMEN DEL PRESUPUESTO

En la Tabla 5 se muestra un resumen del presupuesto y el Presupuesto de Ejecución Material del proyecto.

Tabla 5. Cuadro resumen del presupuesto.

Descripción	Cant.	Precio (€/u)	Importe (€)
CATALIZADORES	1.00	2690.71	
CARACTERIZACIÓN	1.00	1237.06	
SISTEMA DE REACCIÓN	1.00	4067.76	
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL			7995.54

2. PRECIOS UNITARIOS

En el precio de mano de obra se considera el tiempo dedicado por el estudiante en el laboratorio (Becario del ITQ), el tiempo dedicado por el investigador del ITQ y el tiempo de los mecánicos e ingenieros que han intervenido en el montaje del sistema de reacción, tal y como se indica en la Tabla 6.

En el precio de maquinaria se incluyen todas las máquinas utilizadas exclusivamente para este proyecto (cromatógrafo de gases, bomba de líquidos, ordenador, etcétera), los componentes necesarios para la construcción del sistema de reacción y los equipos de caracterización (Tabla 7).

En la Tabla 8 se muestran los precios unitarios de los reactivos empleados a lo largo de este Trabajo de Fin de Grado. Para ello se han consultado los catálogos de las casas comerciales de cada uno de los reactivos.

2.1. PRECIO DE MANO DE OBRA

Tabla 6. Cuadro de precios de mano de obra.

u	Descripción	Cant.	Precio (€/u)	Subt. (€)	Importe (€)
MANO DE OBRA					
h	Investigador del ITQ (UPV-CSIC)	37.50	15.00	562.50	
h	Becario del ITQ (UPV-CSIC)	254.50	6.25	1890.63	
h	Mecánico 1er Oficial	25.00	14.75	368.63	
h	Mecánico 2º Oficial	25.00	12.33	308.35	
h	Ingeniero Informático	10.00	17.89	178.91	
					3009.02

2.2. PRECIO DE MAQUINARIA

Tabla 7. Cuadro de precios de maquinaria.

u	Descripción	Cant.	Precio (€/u)	Subt. (€)	Importe (€)
MAQUINARIA					
Ud	Chásis de anclaje para tuberías, reactor, etcétera.	1.00	48.52	48.52	
m	Tubería de acero inox. de 1/4" de diámetro interior.	3.00	7.59	22.77	
m	Tubería de acero inox. de 1/8" de diámetro interior.	5.00	10.80	54.00	
m	Tubería de acero inox. de 1/16" de diámetro interior.	1.00	8.41	8.41	
Ud	Válvula de dos vías SWAGELOK	8.00	9.75	78.00	
Ud	Válvula todo-nada SWAGELOK	1.00	19.76	19.76	
Ud	Válvula de tres vías SWAGELOK	2.00	37.06	74.12	
Ud	Válvula reguladora de presión SWAGELOK	1.00	49.05	49.05	
Ud	Manómetro SWAGELOK de 0 a 100 bar	2.00	9.18	18.36	
Ud	Manómetro SWAGELOK de 0 a 16 bar	1.00	8.77	8.77	
Ud	Caudalímetro de hidrógeno EL MASS FLOW CONTROLLER BRONKHORST	1.00	130.00	130.00	
Ud	Caudalímetro de nitrógeno BOOKS MASS FLOW CONTROLLER 5850 TR	1.00	127.00	127.00	
Ud	Termopar TERMOCOAX	6.00	90.00	540.00	
Ud	Controlador PID TECNOLOGIC K48	6.00	8.70	52.20	
Ud	Manta calefactora AMPTEK	3.00	92.00	276.00	
Ud	Sistema de refrigeración	1.00	155.00	155.00	
Ud	Depósito de líquidos de acero inox. con válv. de vaciado	2.00	21.50	43.00	
Ud	Filtro de partículas en línea de acero inox., 1/4 pulg. SWAGELOK, 7 µm de tamaño de poro	1.00	70.90	70.90	
Ud	Resistencia de 8 cm de longitud y 0,4 cm por paso.	2.00	14.00	28.00	
Ud	Tubo de acero inox. de 0,9 cm de diámetro interior y 36,2 cm de altura	1.00	27.00	27.00	
Ud	Vaina para termopares de 24 cm de longitud.	1.00	9.00	9.00	
Ud	Bomba impulsora de líquidos GILSON 305-PUMP	1.00	387.75	387.75	
Ud	Cromatógrafo BRUKER 450-GC	1.00	825.00	825.00	
Ud	Ordenador LENOVO S500 10HSSFF i3 4170 4GB 500GB W7PRO W10	1.00	35.04	35.04	
Ud	Monitor Asus 18.5 VS197DE LED PANORÁMICO 1366x768	1.00	4.40	4.40	
Ud	Teclado y ratón LOGITECH 120 ID BULK	1.00	1.35	1.35	
Muestra	ICP-OES	8.00	28.25	226.00	
Muestra	Difracción de Rayos X	8.00	22.07	176.53	
Muestra	Adsorción/desorción de nitrógeno	5.00	38.00	190.00	
Muestra	Quimisorción de hidrógeno	6.00	38.00	228.00	
Muestra	Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida	5.00	38.75	193.75	
Muestra	Reducción termoprogramada	3.00	37.25	111.75	
					4219.43

2.3. PRECIO DE REACTIVOS

Tabla 8. Cuadro de precios de reactivos.

u	Descripción	Cant.	Precio (u)	Subt. (€)	Importe (€)
REACTIVOS					
g	Zeolita CBV760, Si/Al = 30, Zeolyst International	70.00	0.29	20.30	
mg	Ácido hexacloroplatínico, 38%wt en Pt, Sigma-Aldrich	835.57	0.14	114.64	
mL	Ácido clorhídrico, 37%, Sigma Aldrich	0.52	0.13	0.07	
cL	Agua desionizada	506.24	0.03	13.16	
mL	n-Decano, ≥99%, Acros Organics	110.16	0.20	22.10	
L	Hidrógeno, ≥99%, Abelló-Linde	6351.54	0.02	133.38	
mL	Decalina (mezcla de cis-decalina y trans-decalina), ≥99%, Sigma-Aldrich	290.52	0.14	41.69	
g	Nitrato sódico, ≥99%, Fluka	429.35	0.08	33.66	
mg	Tetraaminocloruro de platino (II), 98%, Sigma-Aldrich	324.90	0.10	32.07	
mg	Tetraaminonitrato de platino (II), 99.995%, Sigma-Aldrich.	476.40	0.26	123.15	
				534.22	

2.4. RESUMEN DE LOS PRECIOS UNITARIOS

En la Tabla 9 se muestra un resumen de los precios unitarios y el importe total del Presupuesto de Ejecución Material, añadiendo el 3% de medios auxiliares.

Tabla 9. Resumen de precios unitarios y Presupuesto de Ejecución Material.

Descripción	Subtotal (€)	Importe (€)
MANO DE OBRA	3009.02	
MAQUINARIA	4219.43	
REACTIVOS	534.22	
MEDIOS AUXILIARES (3 %)	232.88	
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL		7995.54

3. PRESUPUESTO TOTAL

El presupuesto total del proyecto viene dado por el Presupuesto de Ejecución por Contrata al añadirle el IVA.

El Presupuesto de Ejecución por Contrata se obtiene mediante la suma del Presupuesto de Ejecución Material y los gastos generales (15% del Presupuesto de Ejecución Material).

Por lo tanto, el presupuesto total queda como se muestra en la Tabla 10:

Tabla 10. Presupuesto Total

Descripción	Subtotal (€)	Importe (€)
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL	7995.54	
GASTOS GENERALES (15 %)	1199.33	
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA	9194.87	
IVA (21 %)	1930.92	
PRESUPUESTO TOTAL		11125.79

El presupuesto total de este Trabajo de Fin de Grado asciende a la cantidad de **ONCE MIL CIENTO VEINTICINCO EUROS CON SETENTA Y NUEVE CÉNTIMOS.**