

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
BIFUNCIONALES MONO Y BIMETÁLICOS DEL TIPO Pt Y
Pt-Cu SOPORTADOS SOBRE H-ZEOLITA β PARA LA
REACCIÓN DE HIDROISOMERIZACIÓN DEL N-PENTANO.**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la T.S.U. González P., Iliana del V.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES MONO Y BIMETÁLICOS DEL TIPO Pt Y Pt-Cu SOPORTADOS SOBRE H-ZEOLITA β PARA LA REACCIÓN DE HIDROISOMERIZACIÓN DEL N-PENTANO.

Tutores académicos:

Dr. Luis Melo

Lic. Ramón Quintero

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la T.S.U. González P., Iliana del V.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

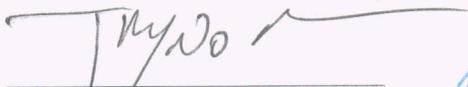
Caracas, 2009

Caracas, 15 de Enero del 2009

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la T.S.U. Iliana del V. González P., titulado:

“Evaluación y caracterización de catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos del tipo Pt y Pt-Cu soportados sobre H-Zeolita β para la reacción de hidroisomerización del n-pentano”

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

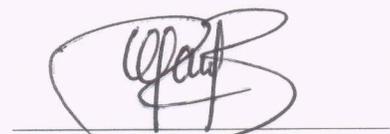


Prof. Trino Romero
(Jurado)

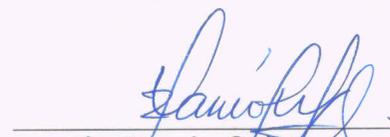


Dr. Luis Melo
(Tutor Académico)





Prof. Luis García
(Jurado)



Lic. Ramón Quintero
(Tutor Académico)



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

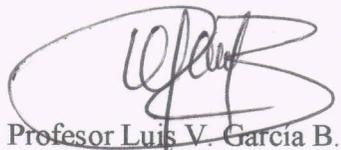
ACTA

MENCIÓN HONORÍFICA

Nosotros los abajo firmantes, integrantes del Jurado Evaluador del Trabajo Especial de Grado titulado **“EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES MONO Y BIMETÁLICOS DEL TIPO Pt Y Pt-Cu SOPORTADOS SOBRE H-ZEOLITA β PARA LA REACCIÓN DE HIDROISOMERIZACIÓN DEL N-PENTANO”** presentado por la TSU **Iliana del Valle González P.**, cédula de identidad N° 15795108, a fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de Ingeniero Químico, queremos dejar constancia del nivel del trabajo ya que por su ejecución, excelente presentación, elevada calidad y contenido, ameritó la nota máxima de veinte (20) puntos. Además, hemos decidido conferirle **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, ya que el jurado consideró que representa una contribución significativa al conocimiento en el diseño y formulación de catalizadores bifuncionales bimetálicos del tipo PtCu/H β , de gran utilidad en la valoración de corrientes C5 excedentes en la refinería.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, en Caracas a los 15 días del mes de enero de dos mil nueve.


Profesor Trino Romero
Jurado


Profesor Luis V. García B.
Jurado


Profesor Ramón Quintero
Tutor


Profesor Luis Melo H.
Tutor

*Para ti mami, por tu apoyo y tu fe en mí,
por levantarme y empujarme a lo que hoy soy.*

*Para mi papi: aunque no estés,
sé que nunca me dejaste.*

*A ti bebe, otra meta más a tu lado,
gracias por seguir apoyándome.*

A la Universidad Central de Venezuela, la Casa que Vence la Sombra, mi casa de estudios, a la que debo mi formación académica y mi crecimiento como una persona integral. Especial agradecimiento a los profesores de la escuela de Ingeniería Química, a quienes debo mi formación académica.

A los profesores Luís Melo y Ramón Quintero, quienes como tutores académicos me guiaron en este trabajo, aportando sus amplios conocimientos y experiencia.

A los profesores Luís Gracia y Trino Romero, por su tiempo y dedicación al ser jurados de este Trabajo Especial de Grado, por cederme sus conocimientos para mi crecimiento académico, y sobretodo por su apoyo y palabras de aliento.

A la profesora Aura Llanos, encargada del Laboratorio de Catálisis y Desarrollo de Nuevos Sólidos del I.U.T.-R.C., quien colaboró de forma constante y tangible con sus ideas, además de hacer posible el desarrollo práctico de este trabajo.

Al Instituto Universitario de Tecnología Región Capital “Dr. Federico Rivero Palacio”, que permitió realizar este trabajo en su Laboratorio de Catálisis y Desarrollo de Nuevos Sólidos. Agradezco así mismo al Dr. Esteban Barrios y al T.S.U. Gustavo Castro, del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis, y al Dr. Jesús Batista del Laboratorio de Materiales, ambas dependencias del IUT-RC, quienes facilitaron la realización de las caracterizaciones de los sólidos estudiados, y sin quienes no hubiese sido posible la realización de este TEG.

A los doctores José Alberto Albornoz y Joaquín Brito del Centro de Química del IVIC, así como a los doctores Roger Solano y Alexander Moronta del INSUC, en la Universidad del Zulia, que prestaron su colaboración para poder realizar análisis fundamentales para el cumplimiento de los objetivos planteados, y por su asesoría en la interpretación de los mismos.

Un agradecimiento muy personal al plantel profesoral del departamento de Procesos Químicos, del I.U.T. Región Capital. En este instituto comenzó mi formación académica, y debo mis destrezas y gran parte de mis conocimientos a la dedicación sincera de estas personas, muchas de las cuales me siguieron guiando durante todo el desarrollo de mis estudios de ingeniería, hasta el día de hoy.

A mis compañeros de carrera, quienes entre computadoras, libros, papers y visitas a la parroquia universitaria me acompañaron durante este largo camino y me enseñaron mucho más que cálculos de ingeniería.

Gracias mamá, por soportarme y ayudarme, por tus regaños, por ser mi inspiración, mi soporte y mi guía durante este arduo camino.

Gracias a ti mi amor, mi compañero de tantos años, no solo por tu apoyo incondicional y por escucharme en los momentos difíciles, también por tu colaboración intelectual a este trabajo.

A mis familiares, amigos, y a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con la realización de este trabajo especial de Grado. Mil gracias ...

...Gracias a Dios!...

González, P., Iliana del V.

**EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
BIFUNCIONALES MONO Y BIMETÁLICOS DEL TIPO Pt Y Pt-Cu
SOPORTADOS SOBRE H-ZEOLITA β PARA LA REACCIÓN DE
HIDROISOMERIZACIÓN DEL N-PENTANO.**

Tutor: Dr. Luis Melo. Tutor: Lic. Ramón Quintero. Tesis. Caracas, U.C.V.

Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2009. 160 p.

Palabras Clave: Catalizadores, Zeolita beta, platino, cobre.

Resumen: En el presente Trabajo Especial de Grado se estudió la reacción de hidroisomerización de n-pentano sobre catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos del tipo Pt y Pt-Cu, con fracciones atómicas de cobre de 0, 0.28, 0.46, 0.66 y 1. Se empleó zeolita Beta como soporte, con una relación Si/Al estimada por EDX en 14.0 ± 0.2 . Mediante el método de intercambio-(co)impregnación por competición se introdujo 0,5 % p/p de cobre en el catalizador Cu/H-Beta, y 0,4 % p/p de platino en el catalizador Pt/H-Beta, mientras en los catalizadores bimetálicos, la cantidad de cobre se incrementó según la fracción atómica deseada. Las cantidades de Pt y Cu introducidas fueron determinadas para los catalizadores bimetálicos por AES-ICP. Además de determinar su área superficial, los catalizadores preparados se caracterizaron por DRX, y se estimó la acidez del soporte H-Beta, y de los catalizadores Pt/H-Beta y Pt Cu H-Beta por TPD NH_3 , observándose una reducción en la cantidad de sitios ácidos a mayor carga metálica. Empleando TEM, se estimó una mayor dispersión y menor tamaño de las partículas metálicas en el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta, con respecto al catalizador Pt/H-Beta. Esto concuerda con lo obtenido en la reacción modelo de hidrogenación de tolueno, en donde los catalizadores bimetálicos Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta presentaron la mayor actividad hidrogenante, seguidos del catalizador Pt/H-Beta, y por tanto parecen tener mayor disponibilidad de átomos de platino. En la reacción de hidroisomerización de n-pentano a 280 °C, $\text{VEHP}=3,74 \text{ h}^{-1}$ y $\text{P}_{\text{H}_2}/\text{P}_{\text{n-C}_5}=3,82$, se encontró mayor actividad, estabilidad y selectividad hacia el isopentano en los catalizadores bimetálicos Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta, indicio de un buen balance entre las funciones ácida y metálica. Estudiando los catalizadores con mejor desempeño y el Pt/H-Beta a isoconversión, se observó que el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta es el más selectivo hacia la producción de isopentano, y al disminuir la temperatura de reacción a 260 °C, el mismo catalizador demostró mantener su alta conversión y selectividad

INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I: Fundamentos de la investigación.....	3
I.1. Planteamiento del problema.....	3
I.2. Antecedentes.....	6
I.3. Objetivos.....	19
CAPITULO II: Marco referencial.....	21
II.1. Catálisis y catalizadores. Definición y generalidades.....	21
II.1.1. Propiedades de un catalizador.....	22
II.2. Composición de los catalizadores sólidos.....	25
II.2.1. Agentes activos.....	25
II.2.1.1. Catalizadores monometálicos.....	26
II.2.2.2. Catalizadores bimetálicos.....	28
II.2.2. Soportes.....	31
II.2.2.1. Zeolitas.....	33
II.2.2.1.1. Tipos de zeolitas. Clasificación.....	35
II.2.2.1.2. Propiedades funcionales de las zeolitas.....	37
II.2.2.1.3. Zeolita β	40
II.2.2.1.4. Técnicas de modificación de zeolitas.....	42
II.3. Catalizadores bifuncionales metal-ácido.....	45
II.3.1. Técnicas de obtención de catalizadores bifuncionales.....	47
II.3.1.1. Introducción de fases metálicas.....	47
II.3.1.1.1. Método de intercambio iónico.....	47
II.3.1.1.2. Método de impregnación.....	48
II.3.1.1.3. Método de intercambio-impregnación.....	49
II.3.1.2. Calcinación.....	50
II.3.1.3. Reducción.....	52
II.4. Reacción de hidroisomerización de n-pentano.....	53
II.5. Caracterización físico-química de catalizadores bifuncionales.....	57
II.5.1. Difracción de Rayos X.....	57

II.5.2. Espectroscopia fotoeléctrica de Rayos X (XPS).....	60
II.5.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y dispersión de energía de Rayos X (EDX)	61
II.5.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	62
II.5.5. Análisis Químico Elemental.....	63
II.5.6. Determinación del área específica por adsorción de nitrógeno (BET)	64
II.5.7. Determinación de la acidez por TPD de amoníaco.....	67
II.5.8. Reacción modelo de hidrogenación de Tolueno.....	67
CAPITULO III: Metodología.....	68
III.1. Materiales y equipos.....	68
III.2. Preparación de los catalizadores.....	70
III.2.1. Obtención de la zeolita en forma amoniacal.....	71
III.2.2. Obtención de la zeolita en forma protónica.....	71
III.2.3. Preparación de catalizadores de Platino.....	72
III.2.4. Preparación de catalizadores de Cobre.....	73
III.2.5. Preparación de catalizadores bimetalicos (Platino-Cobre).....	73
III.3. Caracterización de los catalizadores.....	74
III.3.1. Análisis físico-químicos.....	74
III.3.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	74
III.3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).....	74
III.3.1.3. Adsorción de Nitrógeno (BET).....	75
III.3.1.4. Análisis Químico Elemental.....	75
III.3.1.5. Termodesorción programada (TPD) de amoníaco.....	75
III.3.1.6. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	75
III.3.2. Reacción modelo de hidrogenación de tolueno.....	76
III.4. Reacción de hidroisomerización de n-pentano.....	76
III.5. Variación de la temperatura de estudio y velocidad espacial.....	77
CAPITULO IV: Resultados y Analisis.....	78

IV.1. Caracterización del Soporte Zeolítico de Partida.....	78
IV.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	78
IV.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).	79
IV.1. Caracterización de los Catalizadores.....	80
IV.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	80
IV.2.2. Adsorción de Nitrógeno (BET).....	82
IV.2.3. Análisis Químico Elemental.....	82
IV.2.4. Termodesorción programada (TPD) de amoníaco.....	83
IV.2.5. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	86
IV.2.6. Reacción Modelo de Hidrogenación de Tolueno.....	88
IV.3. Reacción de Hidroisomerización de n-pentano.....	95
IV.3.1. Reacción de Hidroisomerización de n-Pentano a condiciones base.....	95
IV.3.2. Variación de la Temperatura de Reacción.....	110
IV.3.2.1. Conversión y selectividad.....	111
IV.3.2.2. Estabilidad.	112
CONCLUSIONES.....	113
RECOMENDACIONES.....	116
APÉNDICES.....	118
BIBLIOGRAFÍA.....	130
ANEXOS.....	141
GLOSARIO.....	158
LISTA DE ABREVIATURAS.....	160

INDICE DE TABLAS

Tabla N° 1: Resultados del estudio de la isomerización de pentano, con los diferentes catalizadores empleados por Garcia-Alamilla y col. (2005).....	6
Tabla N° 2: Resultados del estudio de la isomerización de n-hexano, con los diferentes catalizadores empleados por Lee y Rhee (1997).	10
Tabla N° 3: Dispersión metálica, cantidad total de sitios ácidos, conversión y selectividad en los catalizadores empleados por Kinger y Vinek (2001) en la hidroisomerización de n-nonano.	15
Tabla N° 4: Clasificación de las sustancias de interés catalítico según su conductividad eléctrica.....	26
Tabla N° 5: Clasificación de las zeolitas según su diámetro.....	36
Tabla N° 6: Resumen de las condiciones más importantes de los principales procesos industriales de hidroisomerización de n-parafinas.	55
Tabla N° 7: Composiciones y nomenclatura empleada para los catalizadores preparados.	71
Tabla N° 8: Área superficial de los diferentes sólidos preparados y otros datos obtenidos empleando el método BET.....	82
Tabla N° 9: Composiciones teóricas y experimentales determinadas por AES-ICP para los catalizadores preparados.....	83
Tabla N° 10: Relaciones entre las áreas debajo de las curvas del perfil de desorción de amoníaco.....	85
Tabla N° 11: Tamaño promedio de las partículas metálicas y dispersión, estimadas por TEM para los catalizadores Pt/H-Beta y Pt-Cu 0,2/H-Beta.....	87
Tabla N° 12: Actividad inicial y residual a los 60 minutos en la reacción de hidrogenación de tolueno ($T= 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $VEHP= 21,5\text{ h}^{-1}$, $P_{H_2}/P_{\text{tolueno}}=4$).....	89
Tabla N° 13: Conversión inicial de los catalizadores estudiados, y actividad residual calculada a los 160 minutos de reacción de hidroisomerización de n-pentano ($T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $VEHP= 3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{H_2}/P_{n-C_5}=3,82$, $m_{\text{catalizador}}=50\text{ mg}$)	96

Tabla N° 14: Conversión, selectividad y rendimiento del soporte ácido H-Beta y del catalizador Pt/H-Beta a tiempo inicial, en la reacción de hidroisomerización de n-pentano ($T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}= 3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$, $m_{\text{catalizador}}=50\text{ mg}$).	97
Tabla N° 15: Distribución de productos a isoconversión para los catalizadores Pt/H-Beta, Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta.....	105
Tabla N° 16: Conversión, selectividad y rendimiento de los catalizadores Pt-Cu 0,6/H-Beta y Cu/H-Beta a tiempo inicial, en la reacción de hidroisomerización de n-pentano ($T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}= 3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$, $m_{\text{catalizador}}=50\text{ mg}$)	110
Tabla N° 17: Actividad residual para el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta a diferentes temperaturas en la reacción de hidroisomerización de n-pentano a 160 minutos de reacción ($\text{VEHP}= 3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$).	112

INDICE DE FIGURAS

Figura N° 1: Variación de la energía de activación entre reacciones catalizadas y no catalizadas.....	22
Figura N° 2: Distribución del mercado mundial de zeolitas.....	35
Figura N° 3: Representación de los sitios ácidos en una aluminosilicato.....	39
Figura N° 4: Estructura de la zeolita Beta.	41
Figura N° 5: Representación de la estructura de los polimorfos de la zeolita Beta.....	42
Figura N° 6: Efecto de la adición de un metal noble a la zeolita base empleada en un proceso industrial de hidroisomerización de n-pentano.....	46
Figura N° 7: Método de impregnación para la introducción de fases metálicas en un soporte.....	49
Figura N° 8: Reacción de hidroisomerización sobre catalizadores bifuncionales.....	53
Figura N° 9: Distribución termodinámica de los isómeros C ₅	54
Figura N° 10: Representación geométrica de la Ley de Bragg.....	58
Figura N° 11: Diagrama de difracción de rayos X para la zeolita Beta.....	59
Figura N° 12: Los seis principales tipos de isothermas de fisisorción de gases, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.....	65
Figura N° 13: Esquema de las instalaciones de reacción.	69
Figura N° 14: Diagrama de difracción de rayos X obtenido para la zeolita Beta en forma sódica, y difractograma de referencia.....	78
Figura N° 15: Imágenes obtenidas a través de SEM para la zeolita Beta en forma sódica con aumento de 100X, 2.000X, 5.000X, y 10.000X.....	79
Figura N° 16: Diagrama de difracción de rayos X obtenido para los diferentes sólidos preparados: Pt/H-Beta, Pt-Cu 0,2/H-Beta, Pt-Cu 0,4/H-Beta, Pt-Cu 0,6/H-Beta, Cu/H-Beta.....	81
Figura N° 17: Perfil de TPD de amoníaco para los catalizadores H-Beta, Pt/H-Beta y Pt-Cu 0,2/H-Beta.....	84
Figura N° 18: Micrografías obtenidas por TEM para los catalizadores Pt/H-Beta, Pt-Cu 0,2/H-Beta.....	87

Figura N° 19: Conversión obtenida en la reacción modelo de hidrogenación de tolueno con los diferentes catalizadores evaluados ($T= 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}= 21,5\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{tolueno}}=4$).....	89
Figura N° 20: Conversión en la reacción de hidroisomerización de n-pentano de todos los catalizadores evaluados ($T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}= 3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$, $m_{\text{catalizador}}=50\text{ mg}$).....	96
Figura N° 21: Distribución de productos en función de la conversión de n-C ₅ para el catalizador Pt/H-Beta ($T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$, 60 minutos de reacción).....	99
Figura N° 22: Selectividad hacia i-pentano en la reacción de hidroisomerización de n-pentano de todos los catalizadores evaluados ($T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}= 3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$, $m_{\text{catalizador}}=50\text{ mg}$).....	100
Figura N° 23: Conversión total y rendimiento hacia los productos de la reacción de hidroisomerización de n-pentano a tiempo inicial y dos horas de reacción, para los catalizadores bimetálicos con distintas fracciones atómicas de cobre, evaluados a las mismas condiciones de reacción ($T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}= 3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$, $m_{\text{catalizador}}=50\text{ mg}$).....	101
Figura N° 24: Distribución de productos en función de la conversión de n-C ₅ para el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta ($T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$, 60 minutos de reacción).....	104
Figura N° 25: Actividad en la reacción de hidroisomerización de n-C ₅ y en la reacción de hidrogenación de tolueno, en función de la fracción molar de cobre en los catalizadores estudiados	107
Figura N° 26: Conversión y selectividad hacia isopentano, productos menores de C ₅ y productos mayores de C ₅ en la reacción de hidroisomerización de n-C ₅ del catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta a diferentes temperaturas ($\text{VEHP}= 3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$) y 120 minutos de reacción.....	111

INTRODUCCIÓN

Desde mediados de 1950, cuando las zeolitas naturales fueron estudiadas por primera vez y obtenidas sus contrapartes sintéticas, los científicos se han interesado en sus particulares cualidades, las cuales incluyen sistemas porosos con diámetros bien definidos y la capacidad de adsorber sustancias de forma reversible y de intercambiar iones. La importancia de estas cualidades se basa en la flexibilidad que poseen estos materiales, permitiendo una gran variedad de aplicaciones. Quizás, el uso más relevante que se les ha dado a nivel industrial es como catalizadores, donde muestran alta selectividad y acidez, propiedades vitales en las reacciones promovidas por el mecanismo de ión carbonio, que son tan frecuentes en los procesos de refinación del petróleo.

En consecuencia, se emplean zeolitas en numerosos procesos catalíticos, entre los cuales se encuentra la hidroisomerización de parafinas lineales a ramificadas, proceso que ha cobrado gran importancia en los últimos tiempos, dado que el producto que puede obtenerse posee un mayor índice de octano que la corriente de alimentación empleada. Estos procesos se han vuelto cada vez más valiosos, gracias a la paulatina eliminación de aditivos en los combustibles, tales como los antidetonantes en las gasolinas.

Más específicamente, el estudio de la reacción de hidroisomerización de n-pentano se ha convertido en una nutrida rama de la investigación en catálisis, debido a la necesidad de aprovechar los excedentes de corrientes de refinería ricas en este hidrocarburo, generadas por la creciente reducción de su cantidad en las mezclas de gasolina, la cual debe ser menos volátil para cumplir con las nuevas y más exigentes restricciones ambientales [Gómez, Ramírez, García, López, Guillén, 2006].

Es por ello que el presente Trabajo Especial de Grado está enmarcado en esta línea de investigación experimental, evaluando los parámetros catalíticos (actividad, selectividad, estabilidad) de los catalizadores preparados para ser utilizados en la reacción de hidroisomerización de n-pentano. En este sentido, se emplearon dos catalizadores monometálicos: uno de platino y otro de cobre, así como también tres

catalizadores bimetálicos Pt-Cu, con fracciones atómicas de cobre de 0,2; 0,4 y 0,6 [X_{Cu} = moles de cobre/(moles de cobre + moles de platino)], todos soportados en una zeolita Beta ácida.

La evaluación de los diferentes sólidos se realizó mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX) para confirmar el tipo de zeolita usada y su grado de cristalinidad, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) para estudiar la dispersión de las fases metálicas y la morfología del sólido respectivamente, análisis de los elementos presentes y su composición por dispersión de energía de rayos X (EDX), obtención de la composición elemental por absorción atómica (AA), determinación del área específica por adsorción de Nitrógeno (BET) y determinación de acidez por TPD de amoníaco. Adicionalmente, se llevó a cabo la reacción modelo de hidrogenación de tolueno con los catalizadores preparados, lo que permitió correlacionar su actividad hidrogenante con la dispersión de la fase metálica soportada, estimada por TEM.

El desarrollo experimental, consistente en la preparación de los catalizadores y en la realización de las reacciones, se ejecutó en el Laboratorio de Catálisis y Desarrollo de Nuevos Sólidos, del IUT-Región Capital. Por su parte, las técnicas analíticas fueron realizadas con la colaboración de los laboratorios del IUT-RC, del Centro de Química del IVIC y de la Escuela de Química de la Universidad del Zulia.

En este trabajo se exponen las caracterizaciones realizadas a cada catalizador y los resultados de las evaluaciones catalíticas realizadas, usando la reacción de hidroisomerización de n-pentano. Se encontró un marcado efecto positivo de la presencia de una pequeña cantidad de cobre en el catalizador a base de platino soportado en zeolita beta, mientras que una alta concentración de cobre lleva a la prácticamente completa desactivación del catalizador, lo cual pudiera deberse a posibles efectos geométricos. El análisis de los resultados permite afirmar que el sistema bimetálico Pt-Cu/H-Beta puede ser una buena opción frente a los catalizadores monometálicos usados a nivel industrial.

CAPITULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.

I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En los últimos años, el interés en los procesos catalíticos se ha incrementado debido a que estos ejercen un rol fundamental en la obtención de diferentes derivados del petróleo y gran variedad de sustancias químicas. Muchas de las investigaciones actuales en catálisis heterogénea están dirigidas a la utilización de compuestos químicos poco aprovechados o que ya no son empleados en ciertos procesos, ello con la finalidad de obtener sustancias de mayor valor agregado.

Con la promulgación del decreto de aire limpio en los Estados Unidos en 1990 (US Clean Air Act Amendment), se inició una tendencia mundial a establecer restricciones ambientales y especificaciones en los combustibles cada vez más severas. En Europa se cuenta con una legislación referente al tema desde el año 2000, y otros países como México, Japón y China están en la vía de promulgar regulaciones respecto a las propiedades de la gasolina [Marchionna, Girolamo, Patrini, 2001]. De aquí nace la llamada gasolina reformulada, cuya composición ha sido modificada con el fin de hacerla ambientalmente más amigable, reduciendo la cantidad de emisiones contaminantes a la atmósfera. Para esto también se han realizado sustanciales cambios en los automóviles, tales como la instalación de catalizadores de tres vías en los sistemas de escape, lo que permite convertir los compuestos contaminantes producto de la combustión en sustancias químicas menos nocivas; así por ejemplo, los NO_x se transforman en nitrógeno, el CO producto de la combustión incompleta se convierte en CO_2 , y los hidrocarburos no transformados son oxidados. Ahora bien, estos catalizadores son altamente sensibles a la presencia de plomo en la gasolina, un aditivo que fue empleado por muchos años para incrementar su poder antidetonante, a pesar de ser altamente tóxico, por lo que hoy día ha sido eliminado.

Para aumentar la capacidad antidetonante de la gasolina en ausencia de los aditivos con plomo, se han empleado otras sustancias, tales como los compuestos aromáticos, cuya presencia es cada vez menos deseable debido a su comprobada

toxicidad. También se han empleado compuestos oxigenados, los cuales facilitan la combustión de los hidrocarburos; los más utilizados hasta hace poco tiempo son el TAME (terc-amil metil eter) y el MTBE (metil terc-butil eter), y aunque aún hoy siguen siendo empleados en muchos países como Venezuela, han sido gradualmente eliminados en los países desarrollados por la gran preocupación que genera su capacidad de contaminar los cuerpos de agua, en especial el MTBE, al ser solubles y difícilmente detectables es estos. Para su sustitución se ha comenzado a usar exitosamente el etanol en países como Estados Unidos y Brasil [Cerpa, 2005], y hoy día se ha desatado una gran polémica respecto al uso específico del bioetanol, con el fin de lograr combustibles más limpios.

Otro cambio que se ha introducido con la gasolina reformulada, es la disminución de la volatilidad del combustible (disminución de la presión de vapor Reid o RVP), lo que busca reducir la emisión de hidrocarburos volátiles del combustible, restringiendo para esto la cantidad de n-pentano y otras parafinas lineales de bajo peso molecular que anteriormente eran componentes importantes en la gasolina comercial.

Esta situación sin duda origina excedentes de corrientes de n-C₅ que deben ser transformadas en otras sustancias de mayor interés industrial y que pueden ser empleadas en procesos posteriores, como por ejemplo en isopentano, que puede ser usado como alimentación a los procesos de alquilación de isoparafinas para la obtención de corrientes con alto octanaje, que son cada vez más valiosas en función de la eliminación de los aditivos antidetonantes. El isopentano también se emplea como solvente en el proceso de obtención de ácidos grasos primarios de alto peso molecular [Patente Europea EP0969827], en el proceso IMPEX de expansión de tabaco [Campaign for Tobacco Free Kids, 2001], y en menor cantidad en el cultivo de la planta de hule (*Parthenium argentatum*), donde ayuda a aumentar su germinación hasta en un 85 % por tratamiento de flotación [CONABIO, http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/info_especies/arboles/doctos/8-aster2m.pdf].

Bajo esta perspectiva, la transformación catalítica de n-parafinas por medio de procesos de hidroisomerización se presenta como una alternativa viable para la obtención de productos de mayor valor agregado. Para dicho proceso se utilizan catalizadores bifuncionales del tipo metales nobles/soporte ácido, que son hoy objeto de numerosos estudios, algunos de los cuales se citarán en el siguiente apartado. Los llamados catalizadores de primera generación, usan como soporte alumina clorada, que debe ser frecuentemente regenerada empleando cloruro de hidrógeno, compuesto altamente peligroso, contaminante y que puede ser fuente de corrosión de los equipos aguas abajo del proceso. Los catalizadores de segunda generación por su parte, emplean como soporte zeolitas ácidas, que por sus propiedades físico-químicas no requieren de promotores o de la adición de otras sustancias, a diferencia de los catalizadores de primera generación, y por ende tienen menos riesgos asociados de contaminación ambiental y de seguridad industrial.

En la actualidad, muchos son los investigadores que se encuentran trabajando en alternativas a los catalizadores de las reacciones de hidroisomerización a nivel industrial [García-Alamilla, Ramos, Sandoval, Melo y García Serrano, 2005]. En estos trabajos se han evaluado nuevos soportes, diferentes fases metálicas activas, e incluso se han realizado avances en la evaluación de catalizadores bimetálicos, que buscan regular la alta actividad del platino (metal empleado a nivel industrial) y otros metales nobles, para hacerlos más selectivos y mejorar otras cualidades como su resistencia al envenenamiento y proporcionar una mayor estabilidad, esto último a través del retraso en la formación de residuos carbonosos.

Por los motivos antes expuestos, este Trabajo Especial de Grado se propone evaluar los parámetros catalíticos de catalizadores de tipo platino (Pt) y platino/cobre (Pt/Cu) en diferentes relaciones atómicas, soportados sobre una zeolita Beta ácida (H-zeolita β), en la reacción de hidroisomerización de n-pentano para producir isopentano.

I.2. ANTECEDENTES.

Numerosos son los trabajos que se han realizado, dirigidos al estudio del uso de zeolitas en las reacciones de hidroisomerización de parafinas ligeras, y específicamente en el caso de la hidroisomerización de n-pentano a isopentano. Uno de estos fue realizado por García-Alamilla, Ramos, Melo y García-Serrano (2005), quienes evaluaron la hidroisomerización de n-pentano sobre Pt/H-mordenita y Pt/H-Mordenita-Al₂O₃, así como en sus contrapartes bimetálicas Platino/Renio (Pt/Re), a 250 °C, durante 60 horas de reacción. Como se observa en la [Tabla N° 1](#), obtuvieron la mayor conversión con el catalizador Pt/HMOR, seguido del catalizador monometálico soportado en mordenita-alumina. Los catalizadores bimetálicos Pt-Re/HMOR y Pt-Re/HMOR-Al₂O₃, tuvieron actividades menores y similares entre sí al finalizar el tiempo de estudio.

Tabla N° 1: Resultados del estudio de la isomerización de pentano, con los diferentes catalizadores empleados por García-Alamilla y col. (2005).

	Catalizador fresco. 1 hora		Catalizador fresco. 60 horas		Luego de la regeneración, 60 horas	
	% Conv.	% Select.	% Conv.	% Select.	% Conv.	% Select.
Pt/HMOR	75	30	23	62	75	24
Pt/HMOR- Al₂O₃	30	32	15	82	24	34
Pt-Re/HMOR	26	35	4	60	60	38
Pt-Re/HMOR- Al₂O₃	8	80	4	80	45	40

% Conv = Conversión de n-pentano, expresada en porcentaje.

% Select = Porcentaje de selectividad hacia n-pentano.

Luego de la desactivación de los catalizadores por aumento de la temperatura hasta 400 ° C, y su posterior regeneración en atmósfera de aire a 600 °C por 8 horas, los investigadores observaron un incremento en la conversión a isopentano en los catalizadores bimetálicos, tal como muestra la tabla anterior, posiblemente debido a la destrucción de los precursores de coque o a la activación del renio, lo cual podría indicar la necesidad de una mayor temperatura de calcinación de los catalizadores frescos que contienen este metal, considerando que dicho proceso se llevó a cabo a 500 °C por 5 horas en atmósfera de aire.

La selectividad por su parte aumenta en todos los casos con el tiempo de reacción, pero no se recupera luego de la regeneración. Según los autores, este fenómeno es debido probablemente a la pérdida de acidez a causa del tratamiento térmico usado para la regeneración.

Por su parte, Gómez, Ramírez, García, López y Guillen (2006) estudiaron la reacción de hidroisomerización de n-pentano a diferentes temperaturas entre 250 y 400 °C, sobre zeolitas Beta desaluminada (Si/Al = 42), ZSM-5 (Si/Al = 11) y SAPO-11, a las que se incorporó un porcentaje en peso 0,5 % de platino, empleando en todos los casos el método de impregnación húmeda con exceso de solución. En este sentido, encontraron que dicho método ocasiona valores relativamente bajos de dispersión del metal, siendo esta mayor en la zeolita beta (24 %) respecto a SAPO-11 (16 %) y ZSM-5 (13 %), lo que atribuyeron a las características propias de la estructura de los sólidos soporte.

La acidez de los soportes fue determinada por adsorción de piridina, obteniendo la mayor concentración de sitios ácidos Brønsted en la zeolita ZSM-5 y una acidez Lewis comparable a la zeolita beta desaluminada; esta por su parte presentó una acidez Brønsted intermedia, con 56 % de sitios fuertes, mientras que el SAPO-11 resultó ser el soporte con menor acidez Brønsted, son solo 8 % de sitios ácidos fuertes.

En esta investigación, el catalizador Pt/HDBeta mostró una alta selectividad a isopentano (90-98%) entre las temperaturas de 250 y 330 °C. El producto principal obtenido, aún a temperaturas más altas, siempre fue el isopentano. Por otro lado, con Pt/ZSM-5 se obtiene mayor selectividad a productos menores de C₅ que a isopentano a partir de 290 °C, lo cual puede estar aunado a los límites estéricos para los diferentes intermediarios. A temperaturas mayores de 350 °C, la selectividad a isopentano es menor con todos los soportes, debido al aumento de los productos de craqueo, gracias a que se favorece el rompimiento de los iones carbenio intermediarios, más que su rearrreglo para dar la parafina ramificada; sin embargo,

mientras la conversión hacia productos menores de C₅ usando Pt/HDBeta tiene su máximo apenas por encima del 20 %, para Pt/SAPO-11 llega cerca del 40 % y para Pt/ZSM5 alcanza el 80 %.

De este estudio, los investigadores concluyeron que aparentemente el catalizador Pt/H-Beta presentaba el mejor desempeño, siendo estable y regenerable en corriente de aire sin pérdida de sus propiedades, y obteniéndose los resultados más satisfactorios a 300 °C, con una velocidad espacial (WHSV) de 1,25 h⁻¹ y una relación molar H₂/n-pentano de 2,75. La alta selectividad a la isomerización con alta actividad con los catalizadores Pt/H-Beta ha sido atribuida a la estructura abierta de los canales tridimensionales en esta zeolita y a su acidez, indicando que si bien la zeolita ZSM-5 posee mayor cantidad de sitios ácidos que la zeolita beta desaluminada, al tener una menor dispersión del metal se produce un desbalance en las funciones ácida y metálica con exceso de sitios ácidos, lo que favorece la formación de productos menores de C₅, mientras que en la zeolita beta desaluminada, donde el metal se encuentra mejor disperso, estas dos funciones parecen estar bien balanceadas. Un estimado de la relación sitio ácido/sitio metálico (A/M), tomando la acidez Brønsted total de los soportes arrojó los siguientes resultados: A/M = 129 para el catalizador Pt/ZSM-5; A/M = 23 para Pt/HDBeta, y A/M = 13 para SAPO-11. Finalmente, los autores señalaron que la presencia de hidrógeno no solo es indispensable para que ocurra la reacción, sino que también previene la desactivación de los catalizadores utilizados.

Calcurian, en su Trabajo Especial de Grado realizado en el año 2007 acerca de la hidroisomerización de n-pentano a isopentano sobre catalizadores bifuncionales Pt-Sn/HY, preparados usando el método de impregnación simultánea (co-impregnación), observó que al aumentar la fracción atómica de estaño, la conversión de n-pentano disminuye, lo que puede indicar la existencia de efectos electrónicos y/o geométricos en el catalizador que ocasionen la formación de aleaciones o la disminución de la superficie expuesta del platino, inhibiendo la capacidad deshidrogenante/hidrogenante de este metal noble. Así mismo, describe que al

al aumentar la temperatura de reacción desde 280 °C hasta 350 y 400 °C, se obtuvo una mayor conversión de n-pentano, pero este incremento en la actividad está asociado a la formación de compuestos mayores y menores de C₅ (oligomerización y craqueo, respectivamente).

Igualmente, se han realizado estudios acerca de la hidroisomerización de otras n-parafinas, e incluso de sus mezclas, cuyos resultados pueden ayudar a comprender también la hidroisomerización de n-pentano sobre diferentes soportes, así como las características de la zeolita Beta. Dichos estudios se mencionan a continuación:

✓ Lee y Rhee, en 1997, evaluaron la isomerización de n-hexano a 270 y 280 °C, sobre zeolitas beta y mordenita, a las que se introdujo 0,5 % en peso de platino por el método de intercambio-impregnación. La determinación de la acidez total se realizó a través de un análisis de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃), lo que permitió concluir que la acidez de la zeolita mordenita era mucho mayor que la acidez de la zeolita beta. Adicionalmente, la cantidad de sitios ácidos disponibles, o “acidez efectiva” se determinó por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con adsorción de piridina, encontrando una mayor acidez en la zeolita beta que en la mordenita. Considerando que el diámetro cinético de la piridina es mayor que el del amoníaco (5,85 Å y 3,57 Å respectivamente), estos resultados aparentemente contradictorios pueden explicarse con el hecho de que la zeolita beta, al tener un volumen de poro mayor, puede acomodar muchas más moléculas de piridina que la zeolita mordenita, mientras que la piridina no tiene acceso a algunos de los sitios ácidos que contiene la mordenita. Estos resultados permitieron deducir que en la zeolita beta existen mayor cantidad de sitios ácidos disponibles para la adsorción de moléculas relativamente grandes, como los alquenos mono y bi-ramificados, en comparación con la zeolita mordenita.

Por otra parte, la dispersión de la fase metálica se evaluó por quimisorción de hidrógeno, observando que en ambos catalizadores, Pt/H-MOR y Pt/H-Beta, los cúmulos de platino se encontraban bien distribuidos en los canales de ambas zeolitas,

siendo la dispersión muy similar entre si. Combinando estos resultados con las mediciones de acidez efectiva determinada por FTIR, los autores estimaron la relación H/Pt en la zeolita Beta y mordenita en 0,94 y 0,87 respectivamente.

En cuanto a los resultados de las pruebas catalíticas, los investigadores notaron que la actividad del sólido Pt/H-Beta resultó mayor, comparada con el catalizador Pt/H-MOR, a pesar de que este último presenta una mayor acidez total. Además, se observó una diferencia en el rendimiento hacia la producción de dimetilbutanos como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla N° 2: Resultados del estudio de la isomerización de n-hexano, con los diferentes catalizadores empleados por Lee y Rhee (1997).

	T=270 °C		T=280 °C	
	Selectividad (%)	Conversión a dimetilbutanos (%)	Selectividad (%)	Conversión a dimetilbutanos (%)
Zeolita Beta (Si/Al = 15,4)	98,4	78,4	97,1	82,0
Zeolita mordenita (Si/Al = 6,5)	98,3	70,7	95,3	74,3

Adicionalmente, la actividad hidrogenante se comparó en ambos sólidos a través de la reacción modelo de hidrogenación de benceno, encontrando que dicha propiedad es mucho mayor en Pt/H-Beta que en Pt/H-MOR, a pesar de que la cantidad de metal es la misma, y que la dispersión del platino en ambos sólidos es muy similar. Este resultado puede ser atribuido a una diferencia en la cantidad de sitios metálicos expuestos al benceno, o a la accesibilidad del benceno a los cúmulos de platino en los canales de la zeolita: de acuerdo con los estudios de Reducción a Temperatura Programada (TPR) e FTIR con adsorción de CO in situ, se llegó a la conclusión de que algunas partículas de platino quedaban aisladas en los canales laterales de 8 átomos de oxígeno (8 MR) de la zeolita la H-MOR, por lo que estos centros metálicos no funcionaban como sitios deshidrogenantes/hidrogenantes durante la reacción. Esto indica que la relación metal/ácido en el canal principal de la zeolita mordenita (con aberturas de 12 MR) sea menor a la calculada, generando un

desbalance entre las dos funciones, lo que se traduce en una mayor dificultad del rearreglo de los intermediarios de la reacción de hidroisomerización de n-hexano hacia dimetilbutanos, explicando así las diferencias en la selectividad obtenidas con la mordenita, respecto a la zeolita beta.

Para entender estos resultados es necesario recordar que la mordenita tiene una estructura mono-dimensional con canales laterales o “bolsillos” en las paredes de los canales principales, por lo que si los cúmulos de platino en el canal principal crecen en tamaño durante la etapa de reducción, hasta llegar al tamaño de poro de la zeolita mordenita, muchos de los sitios ácidos y metálicos ubicados en el interior del poro tapado se volverán inaccesibles a los reactantes y a los intermediarios de la reacción. Por otra parte, la zeolita beta cuenta con canales interconectados con un tamaño de 12 MR, y otros canales más pequeños con intersecciones entre si; entonces, incluso si uno de los canales es bloqueado por partículas grandes de metal, lo que generalmente ocurre primero en el canal lineal, los reactantes y los intermediarios de la reacción pueden tener acceso a otros sitios metálicos a través de los otros canales. En conclusión, existen muchos mas sitios metálicos que son accesibles al reactante y a los intermediarios en el catalizador Pt/H-beta, y su difusión es mucho más sencilla que en el catalizador Pt/H-MOR.

✓ Chica y Corma (1999) realizaron estudios de la hidroisomerización de mezclas de n-hexano, n-pentano y n-heptano (relación molar 3:1:1) sobre zeolitas como la Mordenita (Si/Al de 17 y 40), SSZ-24 (Si/Al = 50), SSZ-33 (Si/Al = 16), y BEA (Si/Al de 13, 16 y 50), a las cuales se incorporó 0,5% en peso de platino por el método de impregnación.

Las reacciones se llevaron a cabo a una presión total de 20 bar, WHSV de $5,13 \text{ h}^{-1}$, relación molar $\text{H}_2/\text{hidrocarburo} = 15$ y temperaturas entre 240 y 380 °C, encontrándose que la mordenita craquea el n-heptano presente rápidamente, provocando bajas selectividades hacia los productos ramificados (máximo 20 % obtenido a temperaturas cercanas a 280 °C con Si/Al = 17, y a 270 °C con

Si/Al = 40), mientras que con una zeolita de poros grandes y unidireccionales como SSZ-24 y SSZ-33 se obtienen mejores resultados (conversiones cercanas al 50 % a 330 °C para SSZ-24 y a 260 °C para SSZ-33), debido presumiblemente a una mejor y mas rápida difusión de los isómeros ramificados del n-heptano.

Al estudiar los hidrocarburos por separado, los investigadores concluyeron que la zeolita Beta (Si/Al = 13) es más activa y selectiva que la H-mordenita en la isomerización de n-hexano y n-heptano: si bien el n-pentano es difícilmente craqueado por ambos soportes, en el caso del n-hexano es posible alcanzar 80 % de conversión total con 96 % de selectividad en la zeolita Pt/H-Beta, pero para el mismo nivel de conversión total, la selectividad a la isomerización con la mordenita es menor de 88 %. La diferencia de selectividad obtenida con cada soporte es aun más notoria en el caso del n-heptano, que es craqueado preferentemente al emplear la zeolita mordenita, mientras que al emplear la zeolita Beta se obtiene una selectividad hacia la isomerización cercana al 75 %. Estos investigadores afirmaron que la isomerización con la zeolita beta es exitosa, indicando además que puede ser una alternativa comercial al uso de la mordenita, especialmente cuando en la alimentación esta presente n-heptano, ya que se produce mucho menor craqueo de este compuesto, comparado con los demás soportes estudiados.

✓ Baburek y Nováková, en 1999 investigaron el rol de los sitios ácidos Brønsted y Lewis en la isomerización de n-butano a isobutano, sobre zeolitas ácidas HMOR (Si/Al = 20), HBeta (Si/Al = 25) y ZSM-5 (Si/Al = 50). Los investigadores encontraron que la estructura de los canales de la zeolita afecta la conversión, observando que las reacciones de craqueo aparecen a más baja temperatura en zeolitas H-ZSM-5 y HMOR (300 °C), que en las zeolitas H-Beta (350 °C). La zeolita mordenita, que posee la mayor cantidad de sitios ácidos Brønsted, exhibe la mayor actividad inicial y selectividad, sin embargo, se desactiva rápidamente, en comparación con la zeolita beta. Esto debe ser consecuencia de la estructura virtualmente monodimensional de la zeolita mordenita (su sistema de canales

secundarios de 8 MR en muy estrecho), lo que hace más probable el bloqueo de sus sitios activos por deposición de carbón.

Luego de la deshidroxilación por tratamiento térmico a 650 °C por 3 horas en corriente de Helio, se observó el aumento de sitios ácidos Lewis con respecto a los sitios Brønsted en ambos soportes, además de una disminución notable de la selectividad y la conversión en la reacción de isomerización de nC₄ a una temperatura de 350 °C: en la zeolita Beta se observó la mayor disminución de la conversión, descendiendo de 40 % a 6 % en el sólido deshidroxilado, mientras que el rendimiento hacia isobutano pasó de 6,9 % a 1,1 %. De estas observaciones los investigadores concluyeron que la reacción de transformación de n-C₄ a i-C₄ es catalizada sobre sitios ácidos fuertes Brønsted.

✓ Arribas y Martínez (2001), evaluaron la hidroisomerización de n-heptano y la hidrogenación de benceno de manera simultánea a temperaturas de reacción entre 230 y 290 °C, relaciones H₂/alimentación = 10 y WHSV = 3.3 h⁻¹, sobre catalizadores Pt/Beta con 1 % en peso del metal, introducido por el método de impregnación. Estudiaron soportes con tamaño de cristal entre 10 y 20 nm (zeolita beta nanocristalina) con una relación Si/Al = 8, y entre 500-1000 nm (Si/Al = 13), concluyendo que la disminución del tamaño de los cristales tiene un claro beneficio en el rendimiento de los productos. La alta selectividad en la hidroisomerización de nC₇ del catalizador con menor tamaño de partícula (más del 95 %), con respecto al catalizador de mayor tamaño (selectividad cercana al 85%), observada con y sin la presencia de benceno, puede deberse a la rápida difusión de los productos iso-C₇ a través de los pequeños cristales, previniendo la ocurrencia de las reacciones de craqueo.

La dispersión del platino en la zeolita beta nanocristalina, determinada por quimisorción de hidrógeno, resultó de 25 %, mientras que para la zeolita beta de mayor tamaño de cristal fue de 13 %. La zeolita beta nanocristalina cuenta con mayor área superficial y también con mayor cantidad de mesoporos que la zeolita beta de

cristales más grandes. Esta mesoporosidad es debida principalmente a la formación de vacíos entre las partículas, creados por la agregación de los pequeños cristales y puede ser la razón de la mejor dispersión del metal en este soporte y del comportamiento catalítico observado.

Los autores indican además que el efecto inhibitor que los compuestos aromáticos tienen en otros catalizadores usados en hidroisomerización de parafinas, como lo basados en la zeolita mordenita, puede ser explicado por la competición en la adsorción en los sitios ácidos entre los aromáticos y los intermediarios olefínicos de la hidroisomerización, y por limitaciones difusionales causadas por la adsorción de las especies aromáticas. Tomando esto en cuenta, los investigadores sugieren que el pequeño efecto inhibitor del benceno observado en este estudio para la zeolita beta nanocristalina es principalmente debido a las pocas restricciones difusionales que se encuentran en los pequeños cristales de la zeolita.

Para investigar el efecto de la presencia de compuestos de azufre en la alimentación, se agregó a esta 200 ppm de 2-metiltofeno. Bajo dichas condiciones, la selectividad hacia *i*-C₇ disminuyó notablemente de 80 % hasta 55 % en la zeolita beta de mayor tamaño de cristal, especialmente en los primeros 60 minutos, mientras que la selectividad en la zeolita nanocristalina disminuyó levemente, manteniéndose cercana al 80 %. La disminución de la selectividad indica que el mecanismo bifuncional de la hidroisomerización no se lleva a cabo correctamente en presencia de azufre, probablemente debido a la pérdida de balance entre las funciones metálica y ácida del catalizador, causado por el envenenamiento de la superficie del platino por átomos de azufre. La alta resistencia de la zeolita beta nanocristalina puede estar relacionada a la mejor dispersión de los átomos de platino en el soporte.

✓ Kinger y Vinek (2001), estudiaron la hidroconversión de *n*-nonano en zeolitas HMF1 (Si/Al = 26), HMOR (Si/Al = 7), y HBEA (Si/Al = 13,5), impregnadas con distintas cantidades de níquel y platino, con el objetivo de investigar el rol de la densidad de los sitios ácidos y metálicos. Encontraron que la dispersión metálica

(determinada por quimisorción de H₂) fue mayor en las zeolitas BEA, seguida por las zeolitas MFI y MOR, mientras que la cantidad de sitios ácidos determinados por TPD de amoníaco fue mayor para las zeolitas MOR, seguida de BEA y MFI, tal como se aprecia en la [Tabla N° 3](#) para los catalizadores con mejor comportamiento catalítico.

Tabla N° 3: Dispersión metálica, cantidad total de sitios ácidos, conversión y selectividad en los catalizadores empleados por Kingery y Vinek (2001) en la hidroisomerización de n-nonano

	Contenido de metal (%)	Dispersión metálica (%)	Número de sitios ácidos (mmol/g)	Conversión (%)	Selectividad hacia i-C₉ (%)
HBEA	---	---	0,61	---	---
Ni/HBEA	11,6	20,8	0,57	9,7	94,3
Pt/HBEA	1,1	27,4	0,60	7,9	96,6
HMOR	---	---	1,94	---	---
Ni/HMOR	9,7	5,3	1,88	6,8	40,0
Pt/ HMOR	1,1	12,4	1,94	7,1	40,7
HMFI	---	---	0,38	---	---
Ni/HMFI	10,4	9,2	0,36	7,8	18,7
Pt/HMFI	1,1	15,3	0,37	8,7	19,6

En este estudio se determinó que es necesaria una mayor cantidad de Ni que de Pt para obtener un buen balance con los sitios ácidos traducido en una actividad máxima, siendo las relaciones Ni/H de aproximadamente 4, y Pt/H de 0,08. La máxima velocidad de reacción alcanzada con los catalizadores de Pt fue 10 % superior a la lograda con los catalizadores de Ni. Para este punto los autores concluyeron que la actividad y selectividad se incrementa con el contenido de metal hasta que se alcanza el contenido óptimo de sitios metálicos; si el contenido de metal es muy alto, la actividad disminuye debido al bloqueo de los sitios activos.

En la evaluación de los diferentes soportes, encontraron que la actividad a la transformación del n-nonano seguía la secuencia: MFI>BEA>MOR. Los investigadores encontraron que si bien el sólido Pt/HBEA es menos activo, es más selectivo a la transformación de n-C₉ a i-C₉, con respecto al catalizador Pt/HMFI ([Tabla N° 3](#)), cuya actividad esta relacionada a una mayor cantidad de productos de

craqueo. Para el catalizador Pt/HMOR, se debe tomar en cuenta que según estudios de FTIR-piridina, solo el 40 % de los sitios ácidos son accesibles al n-nonano, afectando su actividad.

Los autores indican que los rearrreglos de las moléculas en la isomerización están sujetos a los efectos de la selectividad de forma en los microporos de las diferentes zeolitas. La estructura de los poros afecta la conversión y la distribución de productos en la transformación de n-parafinas. Se ha sugerido que la alta selectividad a la isomerización sobre el soporte HBEA con respecto a HMOR y HMFI es probablemente debido a la presencia de grandes poros en las intersecciones de los canales en la estructura BEA; esta zeolita con anillos de 12 átomos de oxígeno ofrece menores impedimentos estéricos para la difusión de moléculas gaseosas o para la migración de especies a la superficie que las zeolitas MOR y MFI.

Al analizar los productos de reacción, se encontró que los isómeros más abundantes resultaron ser los monometiloctanos, siendo el 3-metiloctano (3MC8) el más obtenido con todos los sólidos. Con los catalizadores soportados en zeolitas MFI, se obtuvo mayor cantidad de 2-metiloctanos (2MC8) que de 4-metiloctanos (4MC8), mientras que en las zeolitas de poros más grandes, BEA y MOR, se obtuvo aproximadamente la misma cantidad de estos hidrocarburos, o incluso mayor cantidad de 4MC8. La cantidad de isómeros bi-ramificados fue menos significativa y solo se detectaron pequeñas cantidades de isómeros tri-ramificados. Adicionalmente, los autores notaron que el craqueo de las moléculas de n-nonano a la mitad (obtención de productos C₄-C₅), se vio favorecida sobre los soportes BEA y MOR, mientras que la probabilidad de obtener productos C₃-C₆ y C₄-C₅ era la misma en los catalizadores con soportes MFI. Los soportes MOR y BEA poseen canales de diámetros mayores (12 MR), en los cuales se pueden formar los precursores de los isómeros di y tri-ramificados más voluminosos, pero por su tamaño tienen mayores problemas de difusión que los isómeros mono-ramificados, por lo que se favorece su craqueo, preferencialmente el de los enlaces C-C cercanos al centro de la molécula. Por otra parte, el incremento del tiempo de residencia de las moléculas más grandes

en el espacio intercrystalino de las zeolitas MFI con anillos de 10 MR debido a una difusión más lenta, incrementa la probabilidad de que estas sean craqueadas.

Sintetizando soportes MFI y BEA con diferentes relaciones Si/Al, observaron que para una misma zeolita, la actividad se incrementaba con la densidad de sitios ácidos, mientras que la selectividad hacia la hidroisomerización es aproximadamente constante, y en base a esto los investigadores afirmaron que si el balance entre los sitios ácidos y metálicos está bien establecido, el paso limitante del mecanismo de reacción de hidroisomerización de n-nonano es el rearreglo del ión alquilcarbenio, que ocurre en los sitios ácidos.

Al evaluar la influencia de la velocidad espacial, encontraron que sobre las zeolitas BEA, la selectividad inicial a la isomerización siempre fue mayor de 95 %, pero con una conversión de más de 40 % la selectividad comenzaba a descender. Este efecto fue aún más pronunciado en los soportes MOR, donde la selectividad comienza a declinar incluso con conversiones menores de 20 %. Sobre las zeolitas MFI, la selectividad a la isomerización fue mucho menor y desapareció a niveles de conversión mayores de 30 %. No se encontró prácticamente diferencia entre la selectividad con soportes impregnados con Ni y Pt, concluyendo que la selectividad a la isomerización solo es afectada por el tamaño de poro de las diferentes zeolitas.

Finalmente Kingery y Vinek realizaron pruebas sobre el catalizador Pt/HBEA, a una temperatura de 508 K (235 °C) variando la presión parcial de hidrógeno entre 2,5 y 20 bars. Observaron que en este rango, la actividad disminuye con el incremento de la presión parcial de hidrógeno, debido a la disminución del craqueo, mientras que la selectividad a la isomerización se incrementa desde 10 % hasta más de 90 %. Los autores sugieren que el hidrógeno puede distribuirse en los sitios metálicos y ayudar a la desorción de los iones carbenio como especies saturadas, pudiendo inhibir efectivamente la desactivación del metal, así como la formación de residuos carbonosos.

✓ Villegas, Kumar, Heikkilä, Lehto, Salmi y Murzin (2006) llevaron a cabo la isomerización de n-butano a 350 °C y $VEHP = 1.6 \text{ h}^{-1}$ bajo atmósfera de hidrógeno, con el objetivo de estudiar la desactivación en los catalizadores ácidos H-Beta, H-ZSM-5 y bifuncionales Pt-Beta y Pt-ZSM-5, preparados por el método de impregnación con 2 % en peso de metal. Luego de la desactivación de los catalizadores, estudiaron el tipo de coque encontrado, dividiéndolo en dos tipos: coque insoluble y soluble en diclorometano; el primero se atribuye a reacciones sucesivas, por ejemplo oligomerización, mientras que el segundo se produce por reacciones como alquilación y ciclización. Se encontró que al final de las reacciones, los catalizadores bifuncionales contenían mayor cantidad de coque insoluble con respecto a los sólidos ácidos, lo que se atribuyó a la inhibición de las reacciones promotoras de coque insoluble por parte del platino.

Se observó así mismo una mayor actividad y cantidad de coque soluble en los catalizadores de zeolita beta (con relación $Si/Al = 11$) en comparación a sus equivalentes para la ZSM-5 ($Si/Al = 35$) bajo las mismas condiciones de reacción, lo que fue atribuido a las diferentes estructuras de los soportes y a la mayor acidez Brønsted en la zeolita Beta (medida por espectroscopia infrarroja usando piridina), que no favorece las reacciones de ciclización. La zeolita beta tiene una estructura tridimensional con canales interconectados de 12 átomos de oxígeno, mientras que la zeolita ZSM-5 es también tridimensional pero con canales de abertura de 10 átomos de oxígeno con dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, de los cuales uno es rectilíneo y otro sinusoidal

La dispersión del metal, determinada por adsorción de CO, también fue mayor en la zeolita Beta que en la ZSM-5 (46 % y 19 % respectivamente). Por otra parte, la zeolita Pt-Beta presentó mayor actividad que la H-Beta, y su regeneración en aire sintético por 2 horas a 450 °C fue prácticamente completa, obteniéndose una pequeña diferencia en la transformación del n-butano con respecto al catalizador fresco: el coque residual reduce el diámetro de poro efectivo, incrementando la selectividad de forma hacia la isomerización. Por otra parte, la regeneración del catalizador

Pt/ZSM-5 no fue exitosa y no se logró recuperar su actividad. Posiblemente las condiciones de regeneración fueron insuficientes para remover el coque atrapado en los poros y en las aberturas de los canales de esta zeolita.

I.3. OBJETIVOS.

I.3.1. Objetivo general:

Preparar y caracterizar catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos del tipo Pt y Pt-Cu soportados sobre H-zeolita β para utilizarlos en la hidroisomerización de n-pentano.

I.3.2. Objetivos específicos:

1. Obtener la H-zeolita β a partir de una zeolita β sódica comercial con una relación Si/Al \approx 13 por intercambio iónico y posterior calcinación.
2. Preparar catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos del tipo Pt-Cu/H-zeolita β , con fracciones atómicas de cobre [X_{Cu} = moles de cobre/(moles de cobre + moles de platino)] del orden de 0; 0,2; 0,4; 0,6; y 1, utilizando la técnica de intercambio-impregnación.
3. Caracterizar los catalizadores bifuncionales preparados, empleando las técnicas de: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM), dispersión de energía de rayos X (EDX), análisis químico por absorción atómica (AA), determinación del área específica por adsorción de Nitrógeno (BET) y determinación de acidez por TPD de NH_3 .
4. Evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales preparados, mediante la reacción modelo de hidrogenación de tolueno bajo condiciones estándar [Melo, 1994].

5. Evaluar la actividad, estabilidad y selectividad de los diferentes catalizadores preparados en la reacción de transformación de n-pentano, a diferentes temperaturas (entre 260 y 300 °C) y velocidad espacial (VEHP) variable.

CAPITULO II: MARCO REFERENCIAL.

II.1. CATÁLISIS Y CATALIZADORES. DEFINICIÓN Y GENERALIDADES.

Existen muchas reacciones químicas que, aunque tienen grandes constantes de equilibrio, se desarrollan a velocidades extremadamente pequeñas. Para poder sacar ventaja de estas reacciones, especialmente en los procesos industriales, es importante encontrar la manera de aumentar sus velocidades de transformación; es este el objetivo general de la catálisis: el desarrollo y uso de los catalizadores como parte importante de la constante búsqueda de nuevas formas de incrementar el rendimiento de los productos de interés en las reacciones químicas, a través de su aceleración y el aumento de su selectividad.

Según la definición más usual, un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química, sin experimentar ningún cambio químico al final del proceso catalítico. Sin embargo, en términos estrictos, un catalizador puede acelerar o frenar la formación de una especie particular [Mahan, 1968].

Los catalizadores proveen caminos nuevos y más cortos por los cuales una reacción se puede llevar a cabo, por ejemplo, uno que tiene una barrera energética más baja (Figura N° 1). También pueden actuar modificando la estructura electrónica de los reaccionantes [Mahan, 1968]. Debido a esto, pueden afectar tanto el rendimiento como la selectividad de los productos obtenidos [Fogler, 2001].

Los procesos catalíticos se pueden dividir en dos grandes grupos: los procesos catalíticos homogéneos y los heterogéneos. Los primeros se refieren a procesos en los que el catalizador está en la misma fase que los reactivos. Por otra parte, en un proceso catalítico heterogéneo interviene más de una fase, por lo general el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa o ambas [Fogler, 2001]. Esta rama es la que más se aplica actualmente en la industria, especialmente en la refinación de petróleo [Figuerola, 2003], debido a la facilidad que presentan los catalizadores sólidos para separarse naturalmente de los productos de reacción y de los reactivos en exceso. Esto desde luego influye en la economía de los

procesos de separación y recuperación, dado que los catalizadores son muy valiosos y es imperativo reutilizarlos [Fogler, 2001].

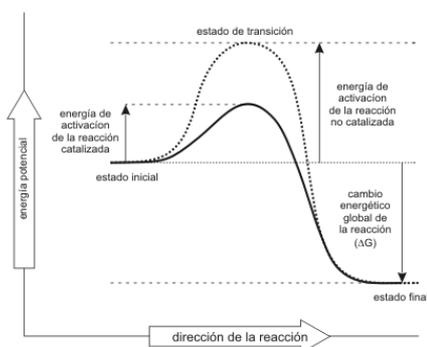


Figura N° 1: Variación de la energía de activación entre reacciones catalizadas y no catalizadas [Castellan, 1998].

En los procesos catalíticos heterogéneos el catalizador es el corazón del sistema reaccionante [Droguett, 1983], no solo porque hace posible la obtención del producto de interés en cantidades económicamente rentables, sino también porque el diseño y operación del reactor y los demás equipos del proceso dependen de sus características (forma, tamaño, sensibilidad a los contaminantes, etc.), buscando alargar su vida útil y facilitar su recuperación, además de un contacto adecuado con los reactantes. Los catalizadores pueden ser partículas muy pequeñas que se mantienen circulando en el sistema, como el catalizador de craqueo catalítico fluidizado, o estar arreglados en lechos fijos, formados por capas de pellets de distintas formas y tamaños a través de los cuales circula la carga, como es el caso de los catalizadores de hidrocrqueo, hidrodesulfuración, etc.

II.1.1. Propiedades de un catalizador.

El catalizador en si puede ser un sólido, un gas o un líquido, pero cualquiera sea su naturaleza o el tipo de reacción en la que interviene, en todo proceso catalítico se encuentran las características siguientes [Crockford, 1964]:

- (a) El catalizador no se altera durante la reacción química. Esto no significa que el catalizador no participe en uno de los pasos de la reacción; algunas veces hasta

altera el curso de la reacción en sí, pero al terminarse la reacción el catalizador queda sin ningún cambio químico.

- (b)** El catalizador no afecta la posición de equilibrio en una reacción reversible. La ausencia o presencia del catalizador no afecta las concentraciones finales en el equilibrio, su único efecto es el de aumentar o disminuir el tiempo necesario para alcanzarlo. Como corolario de ello, es evidente que un catalizador afecta en la misma forma la velocidad de los procesos de izquierda a derecha y de derecha a izquierda en una reacción reversible.
- (c)** El catalizador no inicia la reacción: esta tendría lugar, por muy lenta que fuese, sin la presencia del catalizador, aunque este pueda influenciar el curso de la reacción.

Ahora bien, en la práctica existe una gran cantidad de propiedades que requiere un catalizador para ser eficiente en una reacción particular y ser exitoso a nivel industrial. Son fundamentales aquellas características que se relacionan con los parámetros cinéticos de la reacción, para lo cual la escogencia de una fase activa adecuada es esencial; esta es la base del catalizador y sin ella no se obtendrá un material adecuado, aunque el éxito final dependa también de otros parámetros, como los factores económicos del proceso catalítico global. [Bowker, 1998].

El fundamento químico del catalizador se ve reflejado principalmente en su actividad, selectividad y estabilidad, que pueden ser determinados cuantitativamente, según las ecuaciones que se presentan en el [APÉNDICE 1](#). La conversión es una forma de cuantificar el avance de la reacción, es decir, cuanto de reactivo se ha transformado en producto o cuanto se obtiene de producto deseado [Santander y Sarco Lira, 2007]. Naturalmente, el avance de la reacción está limitado por las características termodinámicas de las especies reaccionantes, definidas por la constante de equilibrio de la reacción [Droguett, 1983].

La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc.

La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que llevan a la obtención de una mezcla de productos cuya separación no siempre es sencilla o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento hacia el producto de interés y reduce la formación de especies secundarias

Para que el rendimiento sea óptimo, el catalizador usualmente debe tener gran área superficial expuesta al reactante, aunque para algunas reacciones es deseable un área superficial modesta para evitar la formación de algunos productos intermediarios; por esto es importante la intervención de la ingeniería, la química, la física y la ciencia de los materiales de forma mancomunada, para diseñar sólidos con una área superficial apropiada para la reacción de interés

La estabilidad es un parámetro muy importante en el diseño de catalizadores y es crucial para la eficiencia de costos del proceso. La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial, la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo, debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante su uso, y/o a la deposición de residuos carbonosos sobre su superficie, aislando los sitios activos. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe permanecer inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años) según el tiempo de reacción. En términos más específicos, la pérdida de estabilidad puede atribuirse al envejecimiento, ensuciamiento y envenenamiento [Droguett, 1983].

Los materiales de soporte, cuyas características y funciones se describirán más adelante en este capítulo, juegan un papel vital en la prolongación de la vida útil de un catalizador: la selección de un soporte adecuado puede mejorar la resistencia al ensuciamiento del catalizador, y si se tiene especial cuidado en la escogencia de una fase activa conveniente y de un soporte que proporcione un área superficial adecuada,

es posible retrasar el envejecimiento [Bowker, 1998]. Por otra parte, el diseño de una forma apropiada para el sólido es determinante para obtener características fluidodinámicas y de transferencia de calor correctas en el reactor, y para minimizar el choque del material, que a la final representa pérdida de masa del catalizador.

Es posible manipular las propiedades del catalizador para una reacción en particular, modificando las propiedades de su superficie. En términos termodinámicos, se puede incrementar o disminuir la energía libre de la interfaz; en términos microscópicos se puede alterar la naturaleza de los sitios activos individuales en la superficie que son los responsables de obtener los productos deseados. En el [ANEXO 1](#) se muestra una tabla resumen de las variables que pueden manipularse en un catalizador soportado y su efecto en el desempeño del mismo.

El aspecto ambiental ha tenido gran importancia en los años recientes en el diseño de los catalizadores. En ese sentido, estos deben ser ambientalmente compatibles en una variedad de formas: debe minimizar la obtención de productos colaterales tóxicos, no debe liberar sustancias tóxicas de sí mismo durante su uso (por ejemplo metales pesados), y debe tener una baja toxicidad por conveniencia al ser desechado, o mejor aún, debe ser regenerable o reciclable. En síntesis, debe ser amigable con el ambiente.

II.2. COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS.

Aunque algunos catalizadores heterogéneos se usan en estado puro (solo el agente activo), lo que también se conoce como catalizadores másicos (por ejemplo, catalizadores Fe-Mo-Sb en la deshidrogenación oxidativa del etanol, carburos y nitruros de vanadio usados en la hidrodesulfuración de tiofeno, etc.), la gran mayoría de ellos son soportados. Sus componentes se describen a continuación.

II.2.1 Agentes activos.

Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. En el campo industrial, los sólidos de interés catalítico son metales

(Pt, Ni, Ag, etc.), óxidos simples y compuestos (V_2O_5 , NiO, Al_2O_3 , aluminosilicatos) y ácidos (H_3PO_4 , entre otros), ya sea en forma pura, mezclados o soportados [Droguett, 1983]. Hay varias maneras de ordenar o clasificar las sustancias catalíticas sólidas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Una de las más conocidas, basada en la conductividad eléctrica, se presenta en la siguiente tabla:

Tabla N° 4: Clasificación de las sustancias de interés catalítico según su conductividad eléctrica [Droguett, 1983].

Tipo	Conductividad	Ejemplos	Función principal
Metales	Conductores	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag	Hidrogenaciones deshidrogenaciones
Óxidos y sulfuros metálicos	Semiconductores	NiO, ZnO, V_2O_5 , CuO, Cr_2O_3 .	Oxidaciones, reducciones, desulfuraciones
Óxidos metálicos	No conductores	Al_2O_3 , SiO_2 , zeolitas	Deshidratación, isomerización
Ácidos	No conductores	$SiO_2-Al_2O_3$, H_3PO_4	Craqueo, isomerización, alquilación, polimerización

Como se observa en la tabla anterior, la escogencia de la fase activa en el diseño de un catalizador dependerá del tipo de reacción o reacciones de interés. Para los fines de este trabajo, son de importancia las fases activas metálicas y los óxidos metálicos compuestos, como los aluminosilicatos, que son de interés catalítico por sus características ácidas. A continuación se explicará con más detalle la actividad catalítica de los metales, mientras que las propiedades de los aluminosilicatos, específicamente de las zeolitas, serán discutidas mas adelante, teniendo en cuenta que también pueden ejercer la función de soporte.

II.2.1.1. Catalizadores monometálicos.

Los metales del grupo VIII B tienen una tendencia particular a catalizar las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación e hidrogenólisis, por su habilidad de quimisorber hidrógeno, hidrocarburos y otras moléculas. Esta capacidad varía en forma racional con la naturaleza química del elemento, y más aún con la fuerza con

que estas moléculas se enlazan a las superficies metálicas, que es una función de la posición del metal en la tabla periódica [Bond, 1987].

La aplicación de la física de los sólidos a los fenómenos catalíticos heterogéneos ha permitido elucidar e interpretar muchos comportamientos y mecanismos de difícil explicación e igualmente definir los llamados “factores geométricos y electrónicos” como causas inmediatas y fundamentales de la actividad catalítica. A continuación se tratará de forma breve estas propiedades de los metales.

Factores geométricos de los metales: Los factores geométricos en los metales comprenden los defectos puntuales, las dislocaciones y las distancias entre átomos de la malla cristalina. Este último factor, también llamado “Parámetro Cristalino” influye directamente en la actividad catalítica: se ha estimado teóricamente que en la adsorción de los reactivos en la superficie metálica, la energía de activación depende de la longitud del enlace entre los átomos del metal, y al parecer existe una distancia óptima, a la cual la energía de activación de la adsorción es mínima, lo que influye en el aumento de la actividad catalítica.

Por otra parte, se ha encontrado que las superficies con índices de Miller bajo, como (111), (100) y (110) tienen gran densidad atómica superficial; la mayor parte de los átomos se encuentran en terrazas y tienen un alto número de coordinación, además de que la superficie es de escasa rugosidad a escala atómica. En cambio, las superficies con altos índices de Miller exhiben baja densidad atómica superficial, alta energía libre y superficie muy heterogénea con abundancia de peldaños y quiebres, lo que disminuye su actividad catalítica [Droguett, 1983].

Factores electrónicos en los metales: Los factores electrónicos se refieren a la participación e influencia de los electrones del metal en la reacción superficial. La teoría de enlace de valencia, enunciada por Pauling y aplicada a los metales de transición, puede usarse para explicar este fenómeno, y se basa en la observación de una considerable reducción del calor de adsorción a medida que disminuye la

cantidad de electrones d disponibles, lo que indica una efectiva influencia de estos en la quimisorción. Cuanto mayor es el número de orbitales d disponibles para formar enlace con el adsorbato, la energía de adsorción resultante es mayor y la fuerza de los enlaces entre el adsorbato y las superficies metálicas se incrementa [Bowker, 1998]. No se obtiene una actividad catalítica máxima si los enlaces son demasiado fuertes y los productos no se liberan fácilmente de la superficie del sólido, así como las moléculas no cubrirán gran parte de la superficie catalítica y no se quedarán quimisorbidas el suficiente tiempo como para reaccionar si la fuerza de enlace es muy débil. Por tanto, el máximo de actividad catalítica se presenta cuando hay aproximadamente un orbital d vacante por átomo. Los metales más activos para las reacciones en las que interviene el hidrógeno suelen ser Co, Ni, Rh, Ru, Os, Pd, Ir, y Pt (Grupo VIII de la tabla periódica). Por otra parte, V, Cr, Mo, Ta y W, que se encuentran del lado izquierdo del Grupo VIII de la tabla periódica y que tienen un gran número de orbitales d vacíos, son relativamente inactivos como resultado de la fuerte adsorción de los reactivos o los productos o ambas cosas [Fogler, 2001]. En el otro extremo, para los metales del grupo IB (Cu, Ag, Au) la fijación de los adsorbatos es muy débil, por lo que se espera poca actividad y poco incremento en la velocidad de reacción [Bond, 1987].

II.2.1.2. Catalizadores bimetálicos.

Las propiedades de un metal pueden ser alteradas mezclándolo con otro metal. A principios de los 70 se descubrió que la adición de Rh a los catalizadores basados en Pt en la reformación de nafta generaba un aumento en la eficiencia del proceso, debido al aumento en la vida útil del catalizador, dada la reducción del ensuciamiento por carbón [Bowker, 1998]. Este descubrimiento y otros realizados por diferentes organizaciones iniciaron un programa de investigación extensiva de los catalizadores multimetálicos. Pronto se encontró que las aleaciones y los cúmulos bimetálicos soportados pueden obtenerse en forma de partículas muy pequeñas casi tan fácil como con los metales simples soportados. Las combinaciones de los grupos VIII₃-IB

(por ejemplo Ni-Cu, Pd-Au, etc.) fueron favorecidos por los estudios de modelaje [Bond, 1987], impulsando el estudio de su actividad catalítica.

Las aleaciones pueden tener una amplia cantidad de efectos que son determinados tanto por la distribución de los metales, así como por sus propiedades químicas. Incluso si dos elementos tienen baja solubilidad mutua pueden estar juntos en el soporte como un cúmulo bimetálico, y la localización de cada metal depende en gran medida de los tamaños relativos y de la fuerza de las uniones de los dos elementos: si hay una gran diferencia en el tamaño de los átomos, el de átomos más grandes va a tender a acumularse en la superficie (segregación), formando probablemente una fase totalmente separada. Por otra parte, si la energía de enlace de uno de los metales es mucho menor que la del otro, este va a tender a segregarse preferentemente a la superficie, debido a que la energía superficial es minimizada por efecto del metal de enlaces más débiles. Para los casos en los que la energía de enlace y el tamaño de los átomos son similares, pueden formarse aleaciones, en las que existe un adecuado balance en la población de átomos, el cual depende sensiblemente de la estructura superficial, temperatura y composición [Bowker, 1998].

Los efectos químicos de las mezclas metálicas son variados y de nuevo dependen de la naturaleza de los átomos solutos y solventes en general. Si un metal “inerte” catalíticamente (Cu, Au, etc.) es añadido a un catalizador de metal noble, el efecto es diluir los sitios activos de este último; si la reacción requiere un gran conjunto de sitios para facilitarla, una pequeña cantidad del segundo metal puede tener un efecto dramático en la actividad, e incluso actuar como un veneno [Bowker, 1998]. Por otra parte, se ha observado que esta mezcla de metales en catalizadores usados en reacciones de hidrocarburos favorece una rápida disminución en la actividad de hidrogenólisis, mientras que la actividad de deshidrogenación, por ejemplo, es apenas afectada. Esto sugiere que la deshidrogenación requiere de menor cantidad de sitios activos que los que se necesitan para la hidrogenólisis. Igualmente se ha encontrado que los intermediarios formados en la hidrogenólisis son probablemente idénticos a aquellos que eventualmente forman depósitos de carbón;

entonces, cualquier variable que disminuya la actividad de la hidrogenólisis es deseable para prolongar la vida útil del catalizador [Bond, 1987]. Desde otra perspectiva, Jordão y colaboradores (1999), en sus estudios de catalizadores bimetalicos Pt-Ni y Pt-Cu/HUSY para la isomerización de n-hexano, indican que estos sistemas pueden ser una buena alternativa para la disminución del costo de los catalizadores industriales, al sustituir parte del contenido de platino por metales de más bajo costo (Ni o Cu), debido a que han observado que estos catalizadores bimetalicos tienen una actividad superior a los monometalicos con el mismo contenido de Pt.

También existen efectos que son consecuencia no solo de la naturaleza de los metales, sino también del método empleado para su preparación, la relación atómica entre los dos metales y el tipo de reacción a catalizar. Por ejemplo, en un estudio comparativo de dos técnicas de introducción de las fases metálicas Pt-Re y Pt-Sn en el soporte zeolítico ZSM-5 para obtener catalizadores bifuncionales, Morales, Melo, Llanos y Zaera, (2005), encontraron que existe una mejora en las características de la fase platino al usar métodos de co-impregnación (introducción simultánea de los metales), observándose menores tamaños de partícula, similares a los catalizadores monometalicos de platino, con respecto a técnicas de impregnaciones sucesivas (el metal más activo primero), en donde se obtienen partículas mayores. Esto afecta incluso la actividad hidrogenante del catalizador, la cual es mayor en los catalizadores bimetalicos preparados con técnicas de co-impregnación.

Adicionalmente, las aleaciones y cúmulos bimetalicos cambian las bandas *d* de los metales, modificando su estructura electrónica. Esto afecta la estabilidad de los intermediarios superficiales, cambiando el camino cinético y la selectividad de las reacciones catalizadas [Bowker, 1998]. Borges y Díaz (2003) detectaron evidencias de una posible interacción Pt-Cu en catalizadores 0,5 % Pt-0,375 % Cu preparados sobre soportes H-ZSM-5 y HY, la cual confirió a estos sólidos mejoras en sus propiedades catalíticas con respecto a otros catalizadores bimetalicos y monometalicos estudiados en la reacción de transformación de acetona. También

observaron que los valores de la actividad inicial en dicha reacción sobre el soporte H-ZSM-5 disminuyen con el aumento de la fracción atómica de cobre, comportamiento relacionado con la presencia de efectos de tipo electrónico y geométrico.

En otro estudio de los efectos de la adición de un segundo metal, Lee y Rhee, en 1998, encontraron que la adición de Pd a catalizadores bifuncionales Pt/H-Beta usados en la isomerización de n-hexano, aumentaba notablemente su resistencia al envenenamiento con azufre, comparado con la presencia de otros metales, como Cu, Ga, Ni, y con los catalizadores monometálicos de platino y paladio, aunque a expensas de la disminución de la actividad catalítica en la hidrogenación y en la dispersión del metal, con respecto al catalizador monometálico Pt/H-Beta. Esto hace evidente la interacción entre el paladio y el platino, lo que incrementa la deficiencia de electrones en los sitios metálicos, reduciendo la adsorción electrofílica irreversible del azufre.

II.2.2 Soportes.

Una reacción catalítica heterogénea ocurre en la interfase fluido-sólido, estando limitadas las reacciones tanto por la transferencia de masa como por razones de equilibrio químico. Debido a esto, un área de interfase extensa puede ser muy útil o incluso indispensable para alcanzar una velocidad de reacción significativa. [Fogler, 2001]. Los metales y la mayoría de los óxidos tienen poca superficie por unidad de masa, y como la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa es necesario aumentar esta propiedad, lo cual puede lograrse perfectamente, por ejemplo, reduciendo el tamaño de las partículas de material al de un grano muy pequeño, del orden de unos micrómetros, pero este procedimiento además de ser costoso dificulta el manejo del catalizador en el reactor, y aumenta las pérdidas de carga de presión y el arrastre del material catalítico en el fluido [Droguett, 1983].

La solución más apropiada ha consistido en cubrir una sustancia de gran área específica y con muchos poros finos llamada soporte, con una delgada capa del

agente activo. Por ejemplo, un grano de un metal, cuya superficie es de unos pocos cm^2 en estado puro, al extenderse sobre las caras de un material altamente poroso con un espesor de 10 nm, alcanza una superficie de 100 m^2 aproximadamente. En términos estrictos, el agente activo no forma una lámina continua sobre el soporte, sino que se distribuye en pequeños gránulos o microcristales [Droguett, 1983], exponiendo un área aún mayor, lo que maximiza la fracción de átomos que están en la superficie, también conocida como “Fracción Expuesta”. Este factor es particularmente importante con los metales nobles del grupo VIII, los cuales son caros pero altamente activos catalíticamente [Bond, 1987]. Esto da origen a los “Catalizadores Soportados”, llamados así para diferenciarlos de los catalizadores empleados en forma pura.

Son muchas las sustancias que se utilizan como soporte; algunas de las más usadas comercialmente son el carbón activado, las aluminas activadas, las arcillas naturales y las zeolitas. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las cuales cabe destacar las siguientes [Droguett, 1983]:

- (a)** Mejora la estabilidad del catalizador, evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura.
- (b)** Facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, evitando así la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.
- (c)** Mejora las características mecánicas: los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las pastillas deben soportar gran peso y roce entre ellas. Un soporte adecuado aumenta la resistencia mecánica, evitando la disgregación de las partículas y asegurando una mayor vida útil.
- (d)** Facilita el manejo y transporte del catalizador.
- (e)** Proporciona un espacio para que la fase activa y el promotor (en caso de que se use), tengan un contacto íntimo.

- (f) Aunque generalmente el soporte no es activo catalíticamente, algunos de ellos como la gamma alumina y las zeolitas pueden desarrollar una acción catalítica importante. Ambos materiales manifiestan características catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal disperso en ellas, dando lugar a la formación de un catalizador bifuncional, como los que se pretenden preparar y caracterizar en este trabajo, por lo que se tratarán en detalle más adelante.

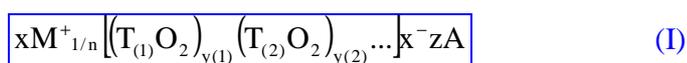
II.2.2.1 Zeolitas.

Las zeolitas son un grupo de minerales descubiertos en el año 1756 por el mineralógico sueco Barón Cronstedt, quien les otorgó el nombre del griego “zeos” y “lithos”, que significa “piedras hirvientes”, en alusión a la peculiar característica que exhiben estos minerales al ser calentados en un tubo de ensayo abierto, debido a su capacidad de adsorber reversiblemente el agua. No fue hasta inicios de los años 50, cuando estos minerales fueron estudiados en mayor detalle, luego de lo cual sus primeras contrapartes sintéticas fueron preparadas, siendo de especial interés para la industria las zeolitas A y X; a partir de ese momento se ha desarrollado un gran mercado para este tipo de sólidos.

Químicamente, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos cuyas estructuras son redes tridimensionales compuestas por cavidades y canales de dimensiones moleculares construidas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . La unidad de SiO_4 es neutra, porque cada oxígeno forma parte de un puente entre dos átomos coordinados del tetraedro, pero la carga formal de las unidades AlO_4 es -1, por lo que la estructura de la zeolita está cargada negativamente. Esta carga negativa es balanceada con cationes metálicos de compensación, $\text{M}^{\text{x}+}$ (generalmente por sodio al ser sintetizadas), o por protones cuando el sólido se encuentra en forma ácida. Estos iones de compensación de las cargas no son parte de la estructura, así que pueden ser intercambiados por otros cationes. Tales intercambios tienen un pequeño efecto en la estructura del cristal, que depende de la forma en que las unidades TO_4 se arreglen entre sí (T=Al y Si principalmente, aunque también se han encontrado B, Ga, Ge, Fe, P, Co, en cuyo

caso el mineral se conoce como “zeotipo”), pero afecta otras propiedades relevantes de las zeolitas, como su acidez y los campos eléctricos internos [Omegna, 2003], propiedades que son de gran utilidad en los procesos de transformación químicos a realizar sobre sus superficies.

La fórmula química de cada celda unitaria puede escribirse de manera general como:



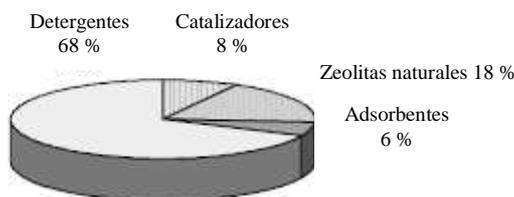
siendo M un catión de valencia n ($x > 0$), T: T(1), T(2)...: elementos del esqueleto cristalino y A: Agua, moléculas diversas, pares iónicos ($z > 0$) [Giannetto, 1990]. Esta ecuación general de las zeolitas implica un 100 % de entrecruzamiento molecular de los tetraedros en la estructura de la zeolita [Meier, 1986].

El tipo de estructura de las zeolitas es independiente de la composición química y de la distribución de los átomos T. Es así como no solo es importante determinar los elementos presentes en las zeolitas, sino también como se relacionan y como están distribuidos en el espacio, pues dependiendo del ordenamiento de los elementos constituyentes se tendrán materiales diferentes.

Una característica de las zeolitas es su porosidad estructural: la estructura de las zeolitas define sistemas regulares de cavidades y canales intercristalinos de tamaño discreto, usualmente del rango de nanómetros, accesibles a través de aberturas bien definidas de dimensiones moleculares, en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos. Esta característica hace que las zeolitas presenten una superficie interna muy grande (de varios cientos de metros cuadrados por gramo) respecto a su área externa, y también marca la diferencia con otros materiales porosos, como el carbón amorfo o la silca-gel, que también tienen sistemas de poros pero de tamaños irregulares [Omegna, 2003]. A pesar de que por esta propiedad muchos autores las colocan en la misma clase de los tamices moleculares, es importante indicar que no todas las zeolitas lo son. Muchas estructuras zeolíticas (tales como la natrolita) se contraen con la

deshidratación, y una característica de los tamices moleculares es que cuentan con una estructura relativamente rígida con una abertura de poros bien definida por lo que no cambian apreciablemente con la deshidratación [Meier, 1986].

Su estructura cristalina y ordenamiento, el amplio rango de composición química, su acidez superficial y la posibilidad de variar sus campos eléctricos por la elección adecuada de los cationes de compensación, son factores claves que hacen a las zeolitas materiales muy versátiles con un número de aplicaciones comerciales e industriales creciente. Por ejemplo, en el campo de los detergentes en polvo, las zeolitas reemplazan los fosfatos, hoy prohibidos en muchas partes del mundo debido a los riesgos de contaminación del agua, y como se observa en la [Figura N° 2](#) este es actualmente su principal uso. Además, se tienen aplicaciones potenciales en un considerable número de campos tecnológicos, como la fotoquímica, optoelectrónica, semiconductores, dispositivos y sensores químicos, etc.



[Figura N° 2](#): Distribución del mercado mundial de zeolitas [Omegna, 2003].

Puede observarse en la misma figura que la aplicación catalítica de las zeolitas es solo una pequeña fracción, pero estas poseen más del 55 % del mercado de los catalizadores. Los productos obtenidos por el uso de estos catalizadores tienen un valor de varios órdenes de magnitud mayor que el del catalizador en si, y esto hace que las zeolitas sean de extrema importancia para muchos procesos. En el [ANEXO 2](#) se presenta un apartado mas detallado de las aplicaciones actuales de las zeolitas.

II.2.2.1.1. Tipos de zeolitas: Clasificación.

Según diámetro: Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se accede al espacio intercrystalino, las zeolitas pueden clasificarse como sigue:

Tabla N° 5: Clasificación de las zeolitas según su diámetro [Giannetto, 1990].

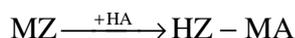
Zeolita	Átomos de O que forman la abertura	Diámetros de poro (Å)	Ejemplos
Poro extragrande	18	Mayor a 9	MCM-9; VPI-5
Poro grande	12	Entre 6 y 9	Y, β, Ω
Poro mediano	10	Entre 5 y 6	ZSM5, ZSM11
Poro pequeño	8	Entre 3 y 5	Heroinita, A

Según la relación Si/Al: La relación Si/Al varía considerablemente, desde 1 hasta cercano al infinito (en los silicatos). Las uniones Al-O-Al están prohibidas por restricciones de cargas locales, por lo que 1 es la menor relación Si/Al que se puede obtener, según la regla de Loewenstein [Omegna, 2003]. Las zeolitas pueden clasificarse de acuerdo a su relación Si/Al de la siguiente forma:

- (a) Ricas en aluminio: Relación Si/Al entre 1 y 2
- (b) Intermedias: Relación Si/Al entre 2 y 10
- (c) Ricas en silicio: Relación Si/Al mayores a 10.
- (d) Silícicas: Cuando su relación Si/Al tiende a infinito

Por su resistencia a tratamientos ácidos: Siendo las estructuras de las zeolitas extremadamente abiertas, ellas permiten el ataque de sus átomos de aluminio por ácidos. En estos casos, la estabilidad de las zeolitas en dicho medio quedará limitada por la solubilidad del aluminio interreticular. Estos sólidos pueden clasificarse en tres grupos, dependiendo de la estabilidad de su forma ácida:

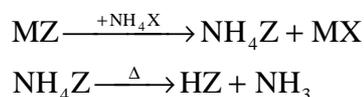
- (a) Grupo I: Zeolitas que no pueden obtenerse en forma ácida sin el colapso de la estructura cristalina. Son ejemplos las zeolitas A, X, L, cancrinita y sodalita.
- (b) Grupo II: Zeolitas que pueden prepararse en forma ácida por intercambio iónico de forma directa con una solución ácida:



Se incluyen dentro de este grupo la mordenita, la clinoptilonita, heroinita, heulandita, ferrierita, ZSM5, ZSM11 y beta.

- (c) Grupo III: Zeolitas que pueden obtenerse en forma ácida solamente por método indirecto. Este método implica el intercambio de la zeolita con un ión

(por ejemplo NH_4^+) el cual se descompone por calentamiento, originando la zeolita ácida, tal como se ilustra en el esquema reaccional siguiente:



En este grupo entran la faujasita, la chabazita y la gmelinita.

Existen otras clasificaciones para las zeolitas, las cuales pueden ser consultadas en los [ANEXOS 3, 4 y 5](#).

II.2.2.1.2. Propiedades funcionales de las zeolitas.

Las propiedades funcionales más importantes para los fines de este trabajo serán las que le proporcionan utilidad a las zeolitas en catálisis. Estas son debidas principalmente a tres factores [Bond, 1987]:

- (a)** Estructura cristalina regular y tamaño de poro uniforme, lo que permite que solo moléculas de cierto tamaño puedan acceder hasta los sitios activos y reaccionen.
- (b)** La presencia de grupos hidroxilo fuertemente ácidos, los cuales pueden iniciar reacciones de mecanismo ión carbonio.
- (c)** La presencia de grandes campos electroestáticos internos en los sólidos, los cuales pueden inducir la reactividad en las moléculas reactantes.

La importancia de las zeolitas en la industria de los procesos catalíticos se debe también a su flexibilidad y capacidad de ser modificadas para adaptarlas a las necesidades catalíticas de la reacción. De aquí que se observen tres grandes propiedades funcionales en estos materiales, que se describen a continuación:

Capacidad de intercambio catiónico: La actividad catalítica depende fuertemente de la naturaleza del catión de compensación, el cual también puede afectar la acidez de los grupos hidroxilo, su capacidad de adsorción y su estabilidad térmica [Bond, 1987]. De aquí que una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambiar total o parcialmente dichos cationes

(generalmente Na^+ y K^+), por otros. Mientras las zeolitas sódicas son inactivas catalíticamente, las zeolitas protónicas y las zeolitas intercambiadas con metales alcalinotérreos y nobles presentan una gran actividad catalítica. Esta actividad en las zeolitas intercambiadas con cationes multivalentes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , La^{+2} , Ce^{+2} , Re^{+3} , etc) se debe a la formación de sitios ácidos Brønsted, los cuales se producen por reacciones de hidrólisis de los cationes hidratados [Giannetto, Montes Rodríguez, 2000]. La ausencia de sitios ácidos en las zeolitas sódicas explica su inactividad en las reacciones de catálisis ácida.

Propiedades ácidas: Cuando las zeolitas son sometidas a procesos de intercambio catiónico para eliminar el sodio y sustituirlo por protones, exhiben características ácidas que son de utilidad en los procesos catalíticos que se llevan a cabo a través el ión carbonio como intermediario, entre los cuales se pueden mencionar las hidrataciones, deshidrataciones, isomerizaciones y craqueo. El ión carbonio puede formarse por la entrega de un protón, como ocurre en las olefinas e hidrocarburos insaturados, o por extracción de un ión hidruro mediante un ácido Brønsted o un ácido Lewis, como sucede en las parafinas saturadas [Droguett, 1983].

La explicación de las propiedades ácidas de las zeolitas se puede dar de la siguiente manera: Con cada átomo de aluminio presente en la estructura se tiene una carga negativa en exceso que necesita ser balanceada; si esto es realizado por un protón, el material se vuelve fuertemente ácido (del tipo Brønsted), mientras que si es balanceada por un protón en forma de grupo hidroxilo se constituye un centro ácido de Lewis (cuya acidez se debe a la presencia de orbitales desocupados capaces de aceptar pares de electrones), que puede actuar a su vez con el grupo silanol para formar un centro ácido de Brønsted [Bond, 1987]

En la [Figura N° 3](#) se esquematizan los sitios ácidos Brønsted. y Lewis descritos. Los tratamientos térmicos pueden generar la deshidroxilación parcial de la superficie del sólido, dando lugar a la transformación de sitios ácidos Brønsted en

sitios ácidos Lewis, por lo que se puede esperar encontrar sitios ácidos de ambos tipos en zeolitas sometidas a dichos tratamientos [Bond, 1987].

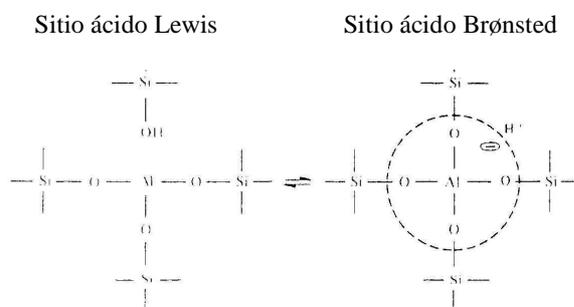


Figura N° 3: Representación de los sitios ácidos en una aluminosilicato [Bond, 1987].

Selectividad: El tipo de estructura microporosa de las zeolitas, formada por una combinación de canales y cavidades accesibles a través de aberturas o poros de tamaños diferentes pero bien definidos le confiere a las zeolitas una selectividad muy particular tanto para la adsorción como para la catálisis. Esta presenta dos aspectos fundamentales que son los siguientes [Giannetto, 1990]:

(a) *Selectividad geométrica o de forma:* Es determinada por las dimensiones de los poros y de las moléculas que intentan penetrar el espacio intercrystalino. Es decir, debido a que el diámetro de los poros y canales es de un tamaño cercano al de las moléculas más comúnmente utilizadas como reactantes, las zeolitas se comportan como tamices moleculares, ya que en algunos casos impiden el acceso y en otros dificultan la difusión dentro del espacio intercrystalino de moléculas muy voluminosas. La selectividad geométrica de las zeolitas es de suma importancia, siendo la base de numerosos procesos industriales de refinación y petroquímica, tales como el selectoforming, el dewaxing, la alquilación de tolueno, etc. Se pueden distinguir específicamente para el área de catálisis tres tipos de selectividad geométrica y que se ejemplifican gráficamente en el [ANEXO 6](#):

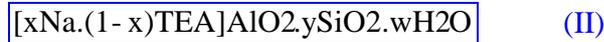
- ✓ **Selectividad hacia los reactivos:** Está ligada a la dificultad o imposibilidad de ciertas moléculas de reactivos a alcanzar los sitios activos internos de la zeolita.

- ✓ Selectividad hacia los productos: Está relacionada con la dificultad o imposibilidad que presentan ciertas moléculas de productos en difundir hacia el exterior de los poros de la zeolita. Esta selectividad conduce a la formación preferencial de aquellas moléculas que presenten diámetros cinéticos más pequeños.
 - ✓ Selectividad hacia los estados de transición: Está ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos debido a impedimentos estéricos, ocasionados por el espacio limitado existente en la cercanía de los sitios activos internos. Generalmente se manifiesta en reacciones bimoleculares. Esta causa que la formación de depósito carbonoso sea más lenta en las zeolitas que en las sílica-alumina, ya que los intermediarios de esta reacción son extremadamente voluminosos como para formarse muy rápidamente en los poros de las zeolitas.
- (b)** *Selectividad de naturaleza energética o electrostática:* Tiene su origen en las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran al espacio intercrystalino. Esta selectividad es la responsable de la adsorción selectiva, tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas y es la base de numerosos procesos industriales de purificación y separación, tales como la deshidratación y la adsorción de CO₂ del gas natural, entre otras. Mientras que la selectividad geométrica depende básicamente de la estructura y de la geometría de los poros, la selectividad energética viene determinada fundamentalmente por la composición química del sólido (relación Si/Al, distribución de los sitios ácidos, naturaleza del catión de compensación, etc.).

II.2.2.1.3. Zeolita β .

La zeolita Beta ([Figura N° 4](#)), cuya estructura esta en la clasificación BEA, es una zeolita rica en sílice que fue descrita por primera vez en 1967 (US Patent 28.341), siendo la primera en ser sintetizada empleando compuestos orgánicos, a partir de

geles alcalinos de aluminosilicatos en presencia de sodio y cationes tetraetilamonio. Puede ser representada por la formula empírica:



donde $x < 1$. $Y=5-100$, w es hasta aproximadamente 4 y TEA representa el catión tetraetilamonio.

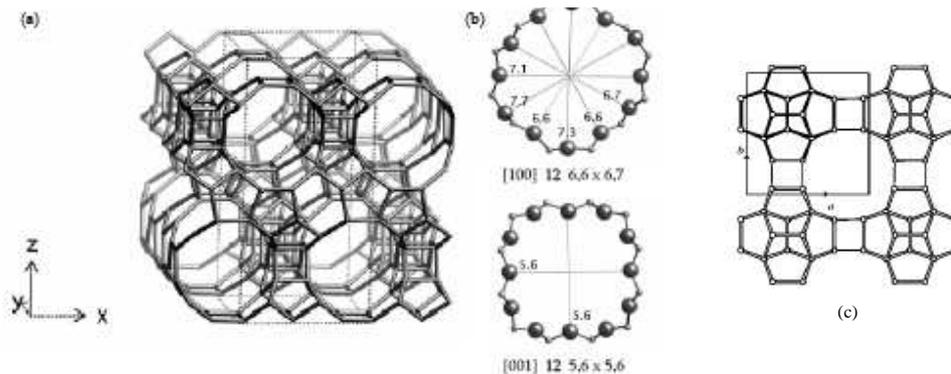


Figura N° 4: Estructura de la zeolita Beta [Omegna, 2003].

(a) Estructura de la zeolita beta vista a lo largo de la dirección (100), (b) canales y (c) Unidad de construcción periódica.

El producto sintetizado tiene generalmente un tamaño de cristal entre 0,1 y 1 μm . Su forma protónica se puede obtener por tratamiento directo con ácidos fuertes o por intercambio catiónico para eliminar los metales alcalinos introducidos durante su preparación, seguida de una calcinación para descomponer el ión amonio proveniente del intercambio y el catión tetraetilamonio [Omegna, 2003].

La topología BEA muestra un sistema de poros tridimensionales de aberturas de 12 átomos de oxígeno, lo cual la clasifica como una zeolita de poro grande. Se ha reportado la existencia de tres politipos ordenados, A, B y C, todos ellos mutuamente interconectados: los politipos A y B (Figura N° 5) contienen solo 9 sitios estructurales tetraédricos, mientras que el politipo C contiene 32 de estos [Omegna, 2003]. La estructura tetraédrica luce “desordenada”, lo cual estaría relacionado con un desplazamiento de los tres politipos en el plano (001). En la estructura de esta zeolita (y en la de los tres politipos señalados) se observan tres sistemas de canales que se interceptan entre si [Giannetto y otros, 2000]: dos sistemas de canales

topológicamente idénticos, mutuamente ortogonales, perpendiculares al plano (001), con un diámetro de 6,6 x 6,7 Å, y un tercer sistema de canales que es no lineal o “tortuoso”, y posee aberturas de poro de 5,6 x 5,6 Å, siendo paralelo a la dirección (001) [Omegna, 2003].

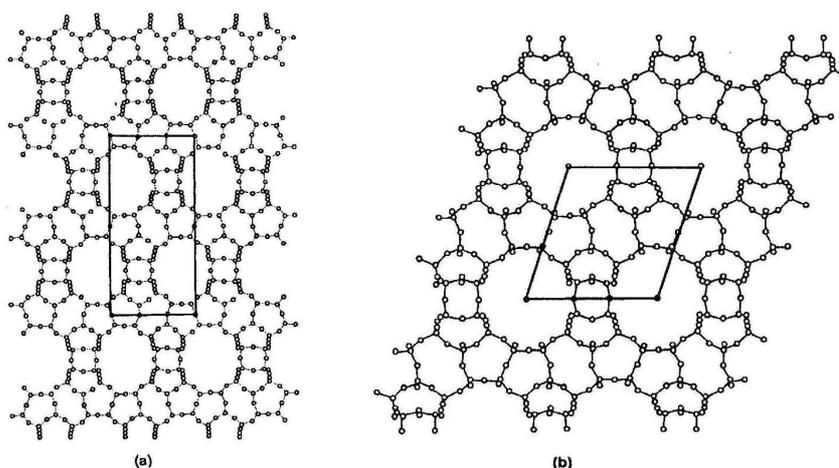


Figura N° 5: Representación de la estructura de los polimorfos de la zeolita beta [Giannetto y otros, 2000]: (a) Polimorfo A a lo largo del eje [010]; (b) Polimorfo B a lo largo del eje [110].

La publicación de la estructura de la zeolita beta en el año 1988 despertó el interés en este material, debido a su elevada acidez y a su particular sistema de poros, señalado como uno de los más complejos. El comportamiento catalítico de la zeolita beta pueden ser incrementado por desaluminación [Omegna, 2003], y hasta ahora ha sido estudiada como componente activo o aditivo en reacciones de hidroisomerización de parafinas, como aditivo de catalizadores de craqueo y como catalizador en reacciones de hidrocraqueo, desparafinado e isodesparafinado, hidrogenación de aromáticos, alquilación de isoparafinas con olefinas y alquilación de aromáticos con olefinas y alcoholes, isopropilación de cumeno a diisopropilbenceno, entre otras [Patente española 2.124.142].

II.2.2.1.4. Técnicas de modificación de zeolitas.

La producción de un catalizador activo y estable requiere generalmente la modificación de los materiales a emplear, lo que permite ajustar las características del

sólido a las condiciones óptimas para que ocurra determinada reacción química. Gracias a su flexibilidad, las zeolitas pueden ser modificadas incluso después de ser sintetizadas. A continuación, se describen las bases de las principales técnicas empleadas en la modificación de las zeolitas.

Intercambio catiónico: Permite cambiar el tipo de catión de compensación presente en la zeolita; de este proceso dependen las propiedades del sólido. Con esta modificación se puede, por ejemplo, realizar la introducción de cationes de metales nobles, que luego de un tratamiento térmico adecuado se convierten en fases activas. También es posible la obtención de zeolitas protónicas, bien sea por intercambio directo con soluciones ácidas (zeolitas pertenecientes al grupo II) o por el método indirecto descrito a continuación. El proceso depende de la temperatura, pH, concentración de la solución, y del tiempo de contacto; las condiciones adecuadas varían con el tipo de catión que se desea intercambiar.

Obtención de zeolitas protónica por método indirecto [Giannetto, 1990]: Para esta modificación se aprovecha la capacidad de las zeolitas de intercambiar cationes, colocando el sólido en contacto con una solución acuosa en la cual está presente el ión amonio (NH_4^+). Este es posteriormente eliminado por tratamiento térmico, con el fin de obtener sólidos ácidos que pueden emplearse en catálisis. Normalmente se prefiere el método indirecto para la obtención de la H-zeolita, ya que tiende a ser menos agresivo con la estructura y porque el intercambio con ácidos conduce a desaluminaciones, en la mayoría de los casos acompañadas de pérdida de cristalinidad.

Aunque aparentemente sencillo, el proceso de desamoniación de zeolitas es sumamente delicado ya que, dependiendo de las condiciones bajo las cuales se realice (altura del lecho zeolítico, velocidad de descomposición, temperatura final de calcinación, etc.) se pueden producir reacciones de deshidroxilación y de desaluminación. La descomposición de la zeolita amoniacal, se efectúa a través de varias etapas:

- (a)** *Desorción de agua entre 150 y 250 °C:* Las zeolitas son sustancias altamente higroscópicas; por ello el primer proceso que se observa durante la calcinación es la pérdida del agua fisisorbida.
- (b)** *Evolución de amoniaco entre 300 y 400 °C con formación simultanea de la H-zeolita:* Bajo condiciones de activación adecuadas, se encuentra que la población de grupos hidroxilos permanece relativamente constante entre 400 y 550 °C.
- (c)** *Deshidroxilación entre 550 y 650 °C:* Este proceso ocurre gradualmente y es el responsable de la transformación de sitios ácidos Brønsted en sitios ácidos Lewis. Esta reacción es aparentemente reversible ya que los sitios Brønsted pueden regenerarse (si no ha colapsado la estructura) tratando la zeolita deshidroxilada con vapor de agua. La temperatura de deshidroxilación incrementa al aumentar la relación Si/Al y disminuye al aumentar el porcentaje de intercambio de iones amonio.

Procesos de Desaluminación [Omegna, 2003]: La desaluminación es uno de los post-tratamientos más frecuentemente empleados, y consiste en la remoción de átomos de aluminio de la estructura de la zeolita. Debido a la susceptibilidad de los enlaces Al-O a la hidrólisis, las zeolitas pueden tener cambios en su estabilidad en medios ácidos, básicos o bajo condiciones hidrotérmicas. En estas condiciones puede ocurrir una extensiva e incontrolada remoción de aluminio, dando lugar a un colapso progresivo de la estructura cristalina. Una desaluminación controlada es deseable, ya que esto vuelve a la estructura más estable, tal como es el caso de la zeolita Y ultraestable (USY) usada en reacciones de craqueo catalítico.

Los tratamientos de desaluminación pueden crear un sistema secundario de poros consistente en mesoporos. La presencia de estos puede ser deseable en algunas reacciones en donde la transferencia de masa es limitada, ya que ayuda a superar los problemas de difusión en zeolitas microporosas. La desaluminación puede llevarse a cabo por distintos tratamientos, los cuales se resumen en el [ANEXO 7](#).

II.3. CATALIZADORES BIFUNCIONALES METAL-ÁCIDO.

Un catalizador bifuncional es aquel que tiene dos tipos diferentes de sitios activos con funciones diferentes en reacciones particulares. En este trabajo, son de interés los catalizadores que exhiben tanto la función ácida como la hidro-deshidrogenante, representada por la fase metálica soportada. Esto se logra a través de la dispersión del metal catalíticamente activo en un soporte con características ácidas, como zeolitas, aluminas u otros óxidos compuestos.

En la catálisis bifuncional de aquellas reacciones de hidrocarburos que se llevan a cabo con la generación del ión carbonio como intermediario, el metal generalmente seleccionado es el platino (Pt). Esto se debe a diversas razones: el platino disocia las moléculas de hidrógeno fácilmente, los alquenos no son muy fuertemente adsorbidos en el, y es un catalizador muy pobre en las reacciones de hidrogenólisis [Bond, 1987]. Otro metal frecuentemente empleado en este tipo de reacciones por razones similares es el paladio (Pd).

Existen reacciones químicas que pueden ser aceleradas tanto por catalizadores bifuncionales como por monofuncionales, pero con notables diferencias en los resultados obtenidos, las cuales definen el tipo de catalizador a emplear a nivel práctico. En el caso de los catalizadores bifuncionales metal-ácido, se observan varias ventajas sobre los sólidos que solo exhiben función ácida: para comenzar, son efectivos a temperaturas más bajas, lo que los hace menos susceptibles a sufrir desactivación por la formación de depósitos de carbón o coque. Además, operan generalmente en presencia de hidrógeno, que es añadido a la alimentación y esto asegura que la función metálica se mantenga limpia y que los residuos carbonosos no se formen rápidamente [Bond, 1987].

Por ejemplo, algunos catalizadores empleados industrialmente en las reacciones de hidroisomerización de n-parafinas tienen como soporte alumina clorada con características ácidas, que actúa como un catalizador del tipo Friedel-Crafts,

presentando actividad a la isomerización de n-pentano aun ausencia del componente metálico. Con una relativamente baja presión parcial de hidrógeno, la concentración de ión carbonio es bastante alta, lo que favorece una alta conversión inicial con estos sólidos monofuncionales ácidos, pero también se produce una operación inestable y una baja selectividad a las condiciones preferidas de operación (bajas temperaturas). La [Figura N° 6](#) muestra que la incorporación de la función metálica en este catalizador, aunque proporciona una menor actividad inicial, estabiliza la conversión. Este resultado positivo se debe a la baja concentración de olefinas e ión carbonio en presencia de un catalizador de función dual, debido al establecimiento del equilibrio parafina-olefina [Meyers, 1986].

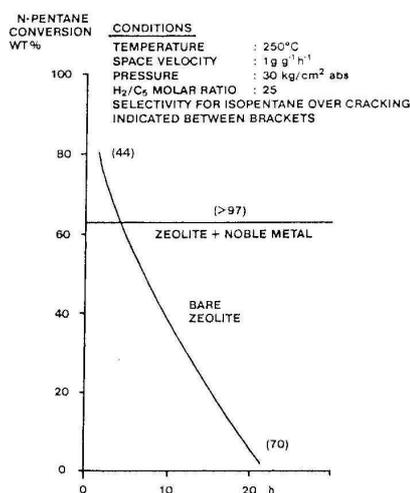


Figura N° 6: Efecto de la adición de un metal noble a la zeolita base empleada en un proceso industrial de hidroisomerización de n-pentano Hysomer [Meyers, 1986].

Incluso, se ha encontrado que una pequeña cantidad de metal noble estabiliza la conversión a isopentano en este proceso, siempre que este esté bien disperso y distribuido a través del soporte. Sin embargo, para la hidroisomerización de las alimentaciones empleadas a nivel industrial, normalmente el catalizador contiene algunos decimos de porcentaje de metal precioso [Meyers, 1986],

Para obtener resultados óptimos en aquellas reacciones aceleradas por catalizadores bifuncionales, se requieren métodos adecuados de preparación del catalizador que permitan obtener una buena dispersión del metal y una relación Si/Al

adecuada en el caso de un soporte zeolítico, para lograr así una función balance (número de sitios ácidos/número de centros metálicos) equilibrada, lo que lleva a una mejora tanto en la actividad, la estabilidad y la selectividad en las reacciones de hidroisomerización [Giannetto y otros, 2000]. Sin embargo, cuando el catalizador está bien balanceado, la función ácida es la limitante, siendo entonces la acidez y la estructura porosa del sólido ácido los factores que definen la distribución de los productos obtenidos [Patrigeon, Benazzi, Travers y Bernhard, 2001].

II.3.1. Técnicas de obtención de catalizadores bifuncionales.

En la preparación de catalizadores bifuncionales del tipo soporte ácido-metal se pueden distinguir varias etapas que se describen a continuación.

II.3.1.1. Introducción de fases metálicas.

Para la introducción de las fases metálicas se han desarrollado varios métodos. Entre los más empleados se tienen:

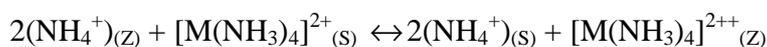
II.3.1.1.1. Método de intercambio iónico:

Este método aprovecha la propiedad de las zeolitas de intercambiar sus cationes de compensación, por otros cationes, como los iones de níquel, paladio, platino y otros metales que se desee introducir en la matriz del soporte [Bond, 1987]. Sin embargo, dado que la capacidad de intercambio de las zeolitas depende directamente de la relación Si/Al (es decir, del exceso de cargas negativas debidas a la cantidad de aluminio que tienen que ser balanceadas por los cationes de compensación), la cantidad de metal introducido dependerá también de dicha relación, por lo que se hace difícil controlarla al aplicar esta técnica, además de que no es útil para introducir grandes cantidades de fase metálica en el soporte [Melo, 1994].

La mayor parte de las sales de los metales de transición que son empleadas como precursores son fácilmente hidrolizables en medio básico. Para evitar la

hidrólisis de estos complejos, el intercambio catiónico debe realizarse a pH relativamente bajo (entre 5 y 7) estando la zeolita en forma amoniaca, y empleando los aminocomplejos estables de cada metal [Giannetto y otros, 2000]. En el caso del platino, los iones complejos como $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ son estables y se intercambian con los cationes de la zeolita, incluso a pH neutro, obteniéndose así una buena dispersión, lo que no se ha observado con compuestos como $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, aunque se debe considerar también el efecto del tratamiento térmico posterior en la dispersión debido a la migración.

Adicionalmente, hay que tener en cuenta que la velocidad de intercambio de estos iones complejos metálicos son mayores a su velocidad de difusión al interior del poro, trayendo como consecuencia que los mismos se intercambiarán preferencialmente en la periferia del grano, causando poca homogeneidad, por lo que se recomienda que el intercambio se realice en presencia de un gran exceso de un catión competidor, que por lo general es NH_4^+ , lo cual provoca un desplazamiento del equilibrio [Melo, 1997]:



(S) = Solución; (Z) = en la zeolita; M = Metal de transición.

La presencia de NH_4^+ desplaza este equilibrio hacia la izquierda, lo que retrasa la adsorción del aminocomplejo en la superficie, manteniendo su existencia en solución y aumentando la probabilidad de intercambio con los iones presentes en todos los poros de la zeolita. La presencia de este exceso de ión para competir con la adsorción del aminocomplejo hace que a este método de intercambio se le conozca como método de intercambio iónico por competición [Iriarte y Villegas, 2006].

II.3.1.1.2. Método de impregnación.

Consiste en la introducción de la fase activa por adsorción de una solución de un promotor del agente activo, que es el metal en forma iónica. El soporte es directamente agregado a la solución, la cual llena los poros, para luego remover el

exceso de solvente por evaporación, quedando en las paredes del soporte una cantidad remanente de microcristales de la sal precursora, y después de la calcinación y reducción cada uno formará una partícula separada del metal. Este método de preparación se ilustra en la **Figura N° 7**.

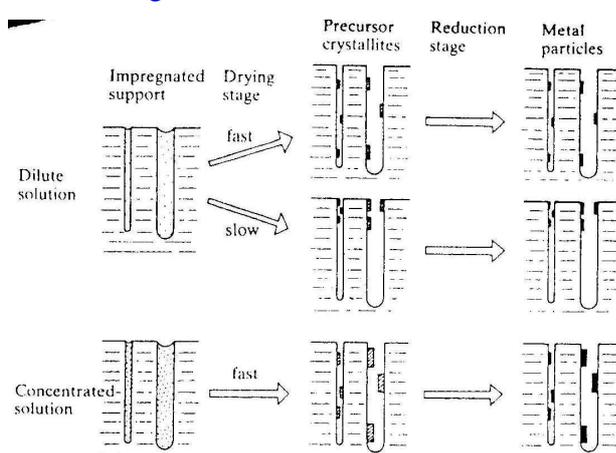


Figura N° 7: Método de impregnación para la introducción de fases metálicas en un soporte [Bond, 1987].

El tamaño promedio de las partículas del metal depende de la concentración de la solución usada: altas concentraciones tienden a formar partículas más grandes. Por otro lado, si la etapa de evaporación se lleva a cabo lentamente, la sal migrará hacia la superficie externa de la partícula del soporte; si se desea obtener una distribución uniforme del metal a través del soporte, es mejor realizar un secado de manera rápida [Bond, 1987]. Se hace evidente entonces que es necesario tener gran cuidado en la manera de llevar a cabo este método, debido a que pueden presentarse problemas de dispersión.

II.3.1.1.3. Método de intercambio-impregnación.

Para esta técnica, el soporte se coloca en contacto directo con una solución de la sal precursora del metal a introducir, tal como en el método de intercambio iónico. Posteriormente, el solvente de la solución es evaporado, con el fin de que el precursor se deposite en el soporte, como ocurre en el método de impregnación. Este procedimiento mixto se ha aplicado obteniendo buenos resultados, incluso en la co-

impregnación de dos fases metálicas [Morales, y otros, 2005]. De forma análoga al método de intercambio iónico simple, si se introduce un ión competidor, esta técnica se conoce como intercambio-impregnación por competición. Con este procedimiento se busca obtener una buena dispersión, característica del método de intercambio iónico, y una cantidad bien controlada de la fase metálica en el soporte, propia del método de impregnación

II.3.1.2. Calcinación.

El propósito de la calcinación es convertir el precursor a su forma oxidada, que es usualmente un compuesto más fácil de reducir [Bond, 1987], esto por medio de la descomposición del precursor que es catalíticamente inactivo. Consiste en el calentamiento a altas temperaturas en aire u oxígeno. La IUPAC recomienda que todas las partículas del catalizador deben estar sometidas a las mismas condiciones, y se ha encontrado que en la práctica esto solo es posible en un sistema dinámico, propio de los lechos en movimiento, bien sea por fluidización, o por el uso de hornos rotativos [Ertl, 2005]. La calcinación además tiene un papel importante en la dispersión y el tamaño de partículas de las fases metálicas introducidas, debido a que al ser un tratamiento térmico puede causar sinterización de las partículas, si la técnica es inadecuada.

Se ha encontrado que en el caso específico de los catalizadores de platino soportados sobre zeolitas, una lenta velocidad de calcinación evita la aglomeración de las especies de platino en la superficie del catalizador [Kondo, Yang, Zhu, Inagaki y Domen, 2007]. Por otra parte, se ha observado que para este metal, independientemente de la estructura del soporte, la mejor dispersión se obtiene al calcinar el complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ -Zeolita a 300 °C en un sistema dinámico y en condiciones tales que el agua y el amoníaco desorbido tengan muy poco contacto con el catalizador. La descomposición de este complejo se puede escribir por medio de las siguientes reacciones [Giannetto, 1985]:

1. Descomposición del complejo tetramino:



2. Descomposición del complejo de amonio:



3. Autorreducción de los iones Pt^0 :

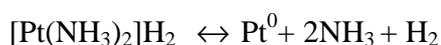


Por debajo de la temperatura óptima (300 °C), una parte del complejo platino-tetramino no es descompuesta y un tratamiento de reducción posterior provocaría la formación de hidruros inestables, los cuales conducirán a la aglomeración del metal. El esquema de reacciones siguiente muestra este fenómeno:

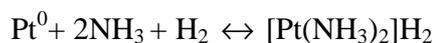
1. Formación del hidruro:



2. Descomposición del hidruro:



Cuando la temperatura de calcinación es superior a 300 °C, la dispersión también disminuye, debido nuevamente a la rápida formación de hidruros inestables y móviles, producidos de la reacción del platino metálico (inversa en la reacción anterior) con el amoníaco y el hidrógeno formado por la rápida descomposición del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



Como evidencia de todo lo anterior, Lee y Rhee, en 1997, encontraron que en reacciones de hidroisomerización de n-hexano con catalizadores bifuncionales de platino soportado en zeolita beta y mordenita, las mayores actividades se observan para aquellos que fueron calcinados a 300 °C. Bajo estas condiciones, se obtuvo una alta dispersión y buena distribución del platino en los canales de la zeolita. Sin embargo, también se encontró que la formación de conglomerados en la zeolita mordenita es mayor que en la zeolita beta, llegando incluso a bloquear los canales del soporte, lo que condujo a un rendimiento mucho mayor al emplear la zeolita beta.

Esto indica que si bien las condiciones de calcinación son importantes para una buena dispersión, y por tanto un buen equilibrio entre la función metálica y la función ácida, también son determinantes las características de los soportes.

En el caso del cobre, la temperatura de 300 °C no es suficiente para descomponer completamente el complejo precursor, por lo que los hidruros podrían formarse. Borges y Díaz (2003), obtuvieron resultados adecuados en la estabilidad y selectividad en la transformación de acetona, calcinando los catalizadores de cobre a 500 °C.

II.3.1.3. Reducción.

El último paso importante en la preparación de catalizadores metálicos soportados es la reducción del metal oxidado obtenido en la calcinación al estado metálico, proceso que también se conoce como activación.

Borges y Díaz (2003), estudiando la reacción de transformación de acetona en sistemas monometálicos de Pt y Cu soportados sobre zeolitas H-ZSM-5 y HY, observaron que ambos catalizadores, preparados por el método de intercambio-impregnación usando como precursores iones aminocomplejos, y reducidos a 500 °C brindaban resultados superiores en cuanto a selectividad y actividad, comparados con los reducidos a 400 °C; a esta temperatura de reducción se encontró en el catalizador monometálico de Pt/H-ZSM-5 la presencia de óxido de platino, evidencia de una insuficiente temperatura de reducción, que no permite reducir las interacciones PtO-zeolita. En cuanto a sistemas bimetálicos, en el mismo trabajo se encontró a través de estudios de reducción a temperatura programada (TPR) que hay un desplazamiento de la temperatura de reducción del cobre en estos sistemas hacia valores menores que los encontrados en los catalizadores monometálicos, debido a que el platino cataliza la reducción del cobre, indicando una interacción entre las especies platino-cobre.

Un buen método de inserción de las fases metálicas seguida de una reducción cuidadosa puede dar como resultado partículas pequeñas de metal en las cavidades de la estructura de la zeolita, que contienen incluso menos de 10 átomos [Bond, 1987].

II.4. REACCIÓN DE HIDROISOMERIZACIÓN DE N-PENTANO.

En la refinación de petróleo, la conversión de cadenas de hidrocarburos normales en cadenas ramificadas es importante, puesto que estas últimas tienen un índice de octano más alto que las lineales, lo que ayuda a compensar la ausencia de aditivos en las gasolinas, que han sido retirados gradualmente gracias a los requerimientos actuales en los combustibles. La isomerización de n-parafinas por un catalizador de función dual es un proceso creado para operar a través de la formación de una olefina como intermediario, etapa que es catalizada por el componente metálico con función deshidrogenante. Por otra parte, la función ácida del catalizador consume la olefina por la formación del ión carbonio, transformándola en un isómero ramificado y permitiendo la formación de más olefinas, a pesar del equilibrio desfavorable. Finalmente, los intermediarios olefínicos ramificados desorbidos de los sitios ácidos son hidrogenados por la función metálica, obteniéndose así la isoparafina. Estas reacciones son reversibles y se llevan a cabo bajo presiones parciales de hidrógeno sustanciales [Meyers, 1986], por lo que industrialmente es referido como hidroisomerización. En la **Figura N° 8** se esquematiza este proceso catalítico, para el caso específico de la transformación de n-pentano.

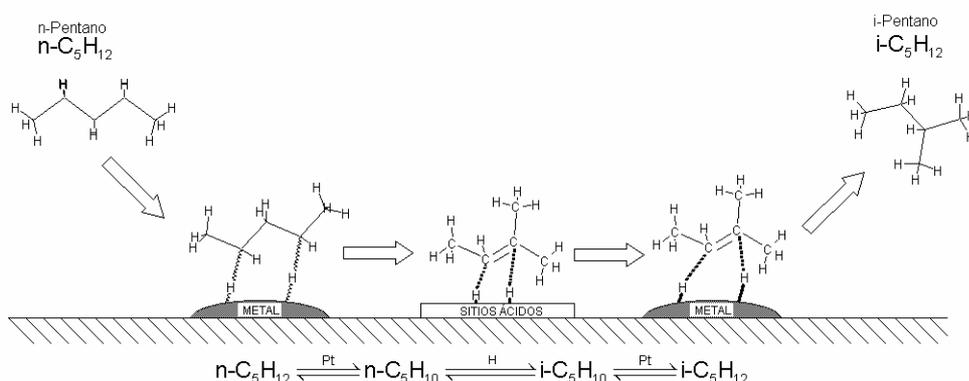


Figura N° 8: Reacción de hidroisomerización sobre catalizadores bifuncionales [Santander y Sarco Lira, 2007].

Debido al requerimiento de una alta selectividad en la isomerización de n-parafinas a isoparafinas para obtener un alto octanaje, industrialmente la reacción se realiza en presencia de un catalizador a base de Pt (fase hidro-deshidrogenante), donde la función ácida es proporcionada por el soporte, que puede ser una zeolita de poro grande (Mordenita o Faujasita) o una alúmina clorada [Gary y Handwerk, 2003].

Esta reacción de isomerización de parafinas es reversible y de primer orden [Denayer, Martens, Jacobs, Thybaut, Marin y Baron, 2003]. Para la isomerización de n-pentano se prefieren temperaturas de reacción no mayores a 250 °C, debido a que la conversión de equilibrio a isopentano es mayor a temperaturas menores a partir de este punto (Figura N° 9). A temperaturas mucho mayores, se favorecen las reacciones de craqueo, por la ruptura de los iones carbenio intermediarios [Gómez y otros, 2006], y también se incrementa la formación de compuestos de mayor cantidad de átomos de carbono, conocidos como oligómeros [Calcurian, 2007], los cuales pueden llegar a tener un elevado peso molecular y desactivar el catalizador, como consecuencia del taponamiento del sistema poroso.

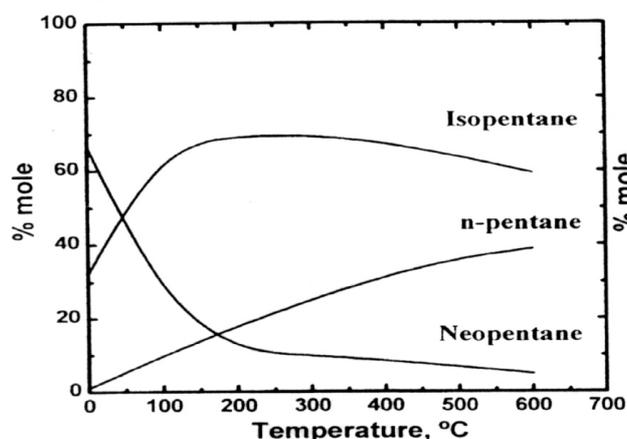


Figura N° 9: Distribución termodinámica de los isómeros C₅ [Chica y Corma, 1999].

El equilibrio termodinámico limita la máxima conversión posible hacia isopentano: por ejemplo, a 280 °C la conversión máxima es aproximadamente 70 %. El neo pentano y ciclopentano se ignoran ya que se conoce que se producen en muy pocas cantidades y no se forman bajo las condiciones de la isomerización [Meyer, 1986].

Se ha encontrado que la isomerización sobre catalizadores bifuncionales soportados en zeolitas es fuertemente dependiente de la acidez del sólido y de la porosidad, la cual influye en la facilidad de la procedencia de reacciones de craqueo. Más aún, Baburek y Novákoá (1999), encontraron que el éxito de las reacciones de isomerización de n-butano sobre zeolitas ácidas depende de la relación entre sitios ácidos Lewis y Brønsted, disminuyendo con el incremento de los sitios ácidos tipo Lewis.

Son varios los procesos industriales de hidroisomerización, y los principales se encuentran resumidos en la [Tabla N° 6](#), mientras que en el [ANEXO 8](#) se muestran los respectivos diagramas de flujo (no normalizados).

Tabla N° 6: Resumen de las condiciones más importantes de los principales procesos industriales de hidroisomerización de n-parafinas.

Proceso	Penex	Par-Isom	IFP (IPSORB)		Shell-UCC Hysomer (TIP)
Catalizador	Pt/Al ₂ O ₃ clorada (I-82 e I-8 Plus)	Pt/SZ (PI-242)	Pt/H-MOR (IP-632)	Pt/Al ₂ O ₃ clorada (IS-614 y ATIS-2L)	Pt/H-Zeolita
Temperatura (°C)	110-180	170-220	250		245-270
Presión (atm)	20-30	15-20	15-30		20-35
H₂/HC	< 1	>6	> 4		No disponible
Venenos	S, agua, oxigenados, CO, CO ₂ (irreversible),	Agua (reversible)	Agua (50 ppm), S (20 ppm) (rev), oxigenados.	Azufre, agua, oxigenados, CO, CO ₂ (irreversible)	S (35 ppm) y de agua (15-20 ppm) (reversible)
Sensible a benceno	Sí	No	No	Si	No
Regenerabilidad	No	Sí	Sí	Si (<i>ex-situ</i>)	Si
Índice de octanaje (RON)	84,0	81,7	79,5	> 79,5	79,0-82,0
Observaciones	Alimentación de pentanos, hexanos y mezclas de estos. Reactor de lecho fijo			El catalizador debe ser manipulado en ambiente inerte por su alta sensibilidad	Proceso de isomerización integrado a separación de las isoparafinas por tamices moleculares

Del análisis de los principales procesos industriales de hidroisomerización se observa que los catalizadores soportados en alumina clorada presentan la ventaja de ofrecer un producto con mayor índice de octanos (RON), en comparación con el obtenido al usar zeolitas, además de que pueden trabajar a condiciones menos rigurosas. Sin embargo, la penalidad de las actividades reducidas a bajas temperaturas (debajo de 205 °C) para favorecer la termodinámica, es que el catalizador debe ser activado constantemente por cloración con agentes externos. Este sistema catalítico es una fuente potencial de contaminación y de problemas de corrosión en los equipos aguas abajo. Entonces se hace esencial una remoción de agua en la corriente de alimentación a niveles extremadamente bajos. [Meyers, 1986].

Los catalizadores a base de alumina clorada son muy estables y exhiben ciclos largos de operación, y en este sentido los costos operativos empleando estos catalizadores son ligeramente menores que los de los procesos donde se emplean zeolitas [AXENS IFP group technologies, 2003]. A pesar de esto, la tolerancia de estos sólidos a los ambientes con presencia de agua y oxígeno es baja con respecto al catalizador zeolítico; como consecuencia los efectos del aire y la humedad durante el transporte y la carga del reactor son perjudiciales, por lo que generalmente deben ser empacados a manera de protección, y manipulados en ambientes inertes. Estos catalizadores también son sensibles a los envenenamientos de sulfuros y metales pesados.

El proceso *Ipsorb* de la compañía Axens y Akso Nobel emplea como catalizador una zeolita mordenita con platino, de actividad media, poco sensible a los contaminantes y no requiere mayor preparación previa de la alimentación. Es regenerable “*in situ*” y no necesita de un pretratamiento para ser usada. El catalizador zeolítico ofrece una alta resistencia al envenenamiento con agua y sulfuros, no es envenenado por aromáticos, olefinas o naftenos, es muy estable y completamente regenerable al finalizar la operación por combustión del carbón depositado. Estas ventajas eliminan la necesidad de pre-tratamientos especiales de la alimentación,

evitando la corrosión de los equipos. Adicionalmente no es necesaria la adición de activadores ácidos externos [Meyers, 1986].

Por otra parte, la desventaja del catalizador a base de sulfato de zirconio probado en el proceso Para-Isom radica en que su actividad es ligeramente menor que la ofrecida por alúmina-clorada; sin embargo es regenerable y tolerante a los contaminantes, de manera similar a las zeolitas [UOP, <http://www.uop.com/refining/1042.html>].

Se deduce de todo lo anterior, que las zeolitas tienen grandes ventajas por encima de los catalizadores de primera generación basados en aluminas cloradas, que están relacionadas con una menor inversión en el pretratamiento de la alimentación, así como con el ahorro en controles adicionales, considerando la posibilidad de corrosión y contaminación debido a la presencia de compuestos clorados. Sin embargo, los menores índices de octano obtenidos y las temperaturas de operación más altas hacen deseable un mayor estudio de estos sólidos para la optimización de los procesos basados en su uso.

II.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES.

En el estudio de catalizadores, y en especial de los soportados y bifuncionales, es importante combinar varias técnicas analíticas con el fin de tener una imagen fisicoquímica global del complejo conjunto que conforma el sólido, y así poder explicar su comportamiento catalítico. A continuación se describirán algunas de las técnicas más empleadas en el análisis de catalizadores sólidos.

II.5.1. Difracción de Rayos X.

Los cristales poseen una estructura ordenada tridimensional con periodicidades características. Cuando un haz de rayos X incide sobre estos materiales, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie, mientras

que la porción que no lo es penetra en la segunda capa de átomos, donde nuevamente se dispersa parte de el nuevo haz, y así en las capas siguientes; el efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros del cristal es la difracción de rayos X [Skoog, Holler y Nieman, 2001. En general las ondas dispersadas interfieren destructivamente, pero existe un ángulo de incidencia θ particular para el cual los haces reflejados se refuerzan entre si en una interferencia constructiva; para que esto ocurra se deben cumplir las siguientes condiciones: **(a)** Que el espaciado entre las capas de los átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación, y **(b)** que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular [Skoog y otros, 2001].

Bajo estas condiciones, los rayos emergentes (R'_1 y R'_2) se refuerzan mutuamente, como se muestra en la **Figura N° 10**. Siendo así, se cumple:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{Sen}(\theta), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{(III)}$$

que es la ley fundamental de la cristalografía de rayos X, la condición o ley de Bragg [Castellan, 1998], donde d es el espaciado interplanar y es una función directa de los índices de Miller del plano [Shackelford, 1998]. Las intensidades de los haces difractados se representan gráficamente en función del ángulo en lo que se conoce como diagrama de difracción de Rayos X.

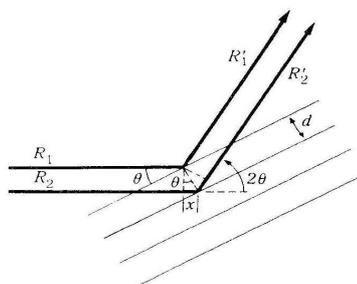


Figura N° 10: Representación geométrica de la Ley de Bragg [Castellan, 1998].

El método de polvo cristalino es el único que permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se presentan o no se pueden obtener en forma de monocristales. Este se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único; así, si se encuentra igualdad entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su

identidad química [Castellan, 1998]. Siendo las zeolitas sólidos cristalinos, ellas presentan patrones de difracción de rayos X característicos. En la siguiente figura se muestra el difractograma o diagrama de difracción de Rayos X típico para la zeolita Beta.

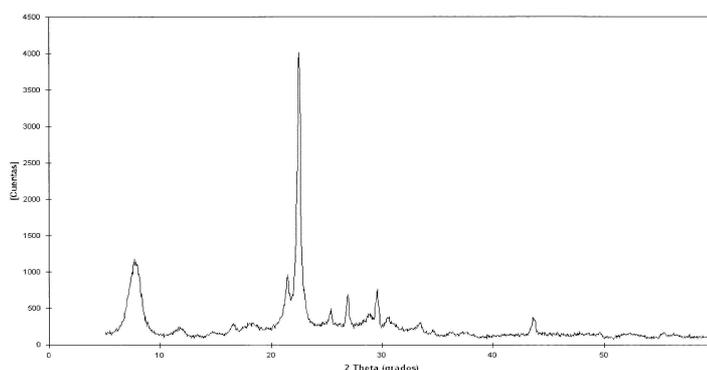


Figura N° 11: Diagrama de difracción de rayos X para la zeolita Beta.

Los diagramas de difracción pueden ser utilizados cualitativamente para identificar la zeolita, método que se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ) y en sus intensidades relativas con respecto a un patrón, de manera empírica [Skoog y otros, 2001]. También permite detectar la existencia de otras formas cristalinas, y cuantitativamente se puede determinar el grado de pureza y/o cristalinidad, los parámetros de celda unitaria, e inclusive realizar la estimación del tamaño de partícula, ya que esta relacionado con el ancho de la línea [Omegna, 2003]. La ecuación generalmente empleada para determinar el porcentaje de cristalinidad de una muestra es:

$$\% \text{Cristalinidad} = \frac{\sum \text{IM}}{\sum \text{IP}} \quad (\text{IV})$$

donde IM son las intensidades de las líneas de la muestra e IP son las intensidades de las líneas de una muestra patrón, que se considera pura y cristalina. Como se observa, esta determinación, al igual que otras de carácter cuantitativo, se hace en forma relativa, lo que presenta una desventaja. Debe tenerse sumo cuidado en la selección de los picos de difracción cuyas intensidades van a compararse, ya que algunas señales, especialmente las que se encuentran a bajos ángulos de difracción, varían

sensiblemente de intensidad con el grado de hidratación de la muestra, el cual puede ser importante en sólidos altamente higroscópicos como las zeolitas, por lo que generalmente se consideran solo aquellas líneas de mayor intensidad para la comparación de la muestra y el patrón [Giannetto, 1990].

Los patrones de difracción también se usan en la caracterización de zeolitas sometidas a procesos de desaluminación, los cuales conducen a cambios en la intensidad de los picos por cambios en la distribución electrónica del cristal, desplazamientos en los ángulos de incidencia por la contracción de la estructura cristalina al extraer el aluminio, y se obtienen picos mejor definidos (menos anchos) gracias a un mayor orden estructural [Giannetto, 1990].

II.5.2. Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X (XPS).

Existen varias técnicas para analizar superficies sólidas, basadas en la excitación y des-excitación de electrones internos de los átomos. Una de estas es la espectroscopia fotoeléctrica de rayos X, más conocida por sus siglas en inglés XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) que también es llamada ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Esta técnica emplea una fuente de rayos X para bombardear el material de interés, y provocar el efecto de fotoemisión. Los electrones que escapan son analizados en base a su energía cinética de acuerdo con:

$$E_c = h\nu - E_b - F_{ia} \quad (V)$$

donde: $h\nu$ es la energía del fotón entregado por los rayos X; E_b es la energía de unión del electrón en el nivel del cual es emitido, y F_{ia} es la función de trabajo del material respectivo.

La variable más interesante de esta técnica es la energía de unión E_b . Ella depende de la naturaleza de las sustancia, de la concentración, del estado de oxidación de los átomos y de la densidad electrónica que rodea al átomo en la estructura molecular. Por otra parte, si bien los rayos X pueden penetrar profundamente en una muestra cristalina, los electrones emitidos que alcanzan el

vacío externo y pueden ser detectados son solo aquellos provenientes de las capas superficiales externas (hasta tercera o cuarta); los electrones generados en los átomos interiores son adsorbidos por átomos vecinos y no alcanzan el exterior. Es por esto que la espectroscopia fotoeléctrica de rayos X es una excelente herramienta para explorar la composición y estructura superficial del sólido: es posible obtener un análisis químico de la superficie, detectar la presencia de contaminantes hasta en un 1 % de la monocapa, y determinar el estado de oxidación de las especies [Droguett, 1983].

Los espectros generados en la espectroscopía de rayos X se encuentran tabulados en la literatura para cada elemento, y la intensidad de cada línea esta relacionada con la concentración del elemento al cual corresponde, aunque también depende de la probabilidad de fotoemisión [Irirarte y Villegas, 2006].

II.5.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y dispersión de energía de Rayos X (EDX).

En muchos campos de la química, de las ciencias de los materiales y otras disciplinas es importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. El método clásico para obtener tal información fue la microscopia óptica, que todavía es una técnica importante para la caracterización de superficies. Sin embargo, la resolución de la microscopia óptica esta limitada por los efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz.

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) obtiene imágenes estructurales, mediante la repetición de un rastreo programado (raster pattern) de la superficie de la muestra con un haz de electrones muy estrecho (aproximadamente 1 micrómetro de diámetro). Ligeras variaciones en la topografía de la superficie producen grandes variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios que salen de la superficie del material. La señal del haz de electrones secundarios se almacena en un sistema computarizado donde posteriormente se

convierte en imagen. La amplificación que es posible obtener con el SEM esta limitada por el diámetro del haz de electrones, y es muchísimo mayor que la que proporciona un microscopio óptico, pero inferior a la que es posible obtener con la microscopía electrónica de transmisión [Shackelford, 1998], método que será descrito en el siguiente apartado. Lo importante de este microscopio es que permite obtener una imagen visual de la muestra a gran escala, recopilándose información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos.

El bombardeo de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada trae como consecuencia la producción de diversos tipos de señales como los electrones secundarios, que son los electrones inicialmente asociados a los átomos de la muestra, y que son expulsados del material por la fuerza de la colisión con los electrones primarios del haz de electrones; también se generan electrones retrodispersados, Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías [Skoog y otros, 2001]. Este fenómeno es aprovechado para monitorear variaciones en la composición química elemental a escala microestructural, a través de la medida de la dispersión de estos rayos X de longitud de onda característica (EDX), generados por el bombardeo. La potencia de la radiación emitida por un átomo luego de su excitación con el haz de electrones es en general directamente proporcional a la concentración del analito [Shackelford, 1998].

II.5.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, Transmisión Electron Microscope) tiene un diseño similar al del microscopio óptico convencional, excepto porque en lugar de trabajar con un haz de luz focalizado por lentes de vidrio, se trabaja con un haz de electrones focalizado por lentes electromagnéticas, pudiendo obtener fácilmente un aumento 100.000 X (aproximadamente 1 nm), versus los 2000 X que pueden conseguirse con un microscopio óptico; esto es posible gracias a la naturaleza ondulatoria del electrón

La imagen en la microscopía electrónica de transmisión es el resultado de un contraste de difracción. La muestra del material está colocada de forma tal que parte del haz se transmite y parte se difracta; cualquier variación local de la regularidad cristalina provocará que una fracción diferente de la intensidad del haz sea “difractada hacia el exterior”, produciendo una variación luminosa en una pantalla de visualización. Aunque no es posible identificar defectos puntuales aislados, el campo de deformación que aparece alrededor de la pequeña dislocación formada por condensación de defectos puntuales (átomos intersticiales o vacantes) sí puede verse fácilmente. Con el uso del TEM es posible obtener imágenes de la estructura de los bordes del grano, grado de cristalinidad, tamaño de los cristales, etc. [Shackelford, 1998]. En la caracterización de catalizadores bifuncionales permite estudiar los fenómenos de sinterización, redispersión y formación de cúmulos y aleaciones bimetálicas, así como determinar la dispersión de las fases metálicas en la superficie de los sólidos, lo cual se realiza por conteo: al suponer que todas las partículas son esféricas, se puede estimar el diámetro promedio de la partícula \overline{d}_m , a través de la ecuación [Boudart y Mariadassou-Gjéga, 1982]:

$$\overline{d}_m = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (\text{VI})$$

donde d_i es el diámetro de cada partícula metálica (nm), n_i es la cantidad de partículas presentes en la muestra con dicho diámetro. Una vez obtenido el diámetro promedio de las partículas se estima la dispersión, D, mediante la ecuación:

$$D(\%) \cong \frac{100}{\overline{d}_m} \quad (\text{VII})$$

II.5.5. Análisis Químico Elemental.

Este método permite llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo de entre 70 a 80 elementos. El límite de detección de muchos de estos elementos es de una parte por mil millones. En el caso de muestras sólidas, el primer paso en el análisis es su dilución en un solvente apropiado; en algunos casos, como en muestras minerales y metálicas, puede ser necesario el uso de ácidos fuertes, como el ácido

fluorhídrico, e incluso pueden requerirse agentes fundentes, como el metaborato de litio. Luego, es necesario llevar a la muestra en solución a un estado de vapor atómico; este proceso, conocido como atomización, consiste en volatilizar la muestra y descomponerla en sus átomos y quizás algunos iones gaseosos. Para la atomización de las muestras que se van a analizar se utilizan principalmente la atomización a la flama y la atomización en horno. La AA electrotérmica o en horno es uno o dos ordenes de magnitud mas sensible que la AA en flama, aunque este último suele ser más preciso [Skoog, West, Holler, Crouch, 2001]..

Los métodos cuantitativos basados en la adsorción requieren dos medidas de potencia: una antes de que el haz haya pasado a través del medio que contiene el analito y otra después. La transmitancia y la adsorbancia son los dos términos que se utilizan ampliamente en la espectrometría de adsorción.

Para una radiación monocromática, la adsorbancia A , es directamente proporcional al camino óptico b , a través del medio, y a la concentración c de la especie absorbente. Estas relaciones vienen dadas por:

$$A = a.b.c \quad \text{(VIII)}$$

donde a es una constante de proporcionalidad llamada adsortividad y su magnitud claramente dependerá de las unidades utilizadas para b y c . Esta ecuación es una expresión de la ley de Beer, que sirve como base para el análisis cuantitativo mediante medidas de adsorción molecular, y se aplica igualmente a la adsorción atómica. La AA electrotérmica y en flama solo son técnicas cuantitativas, dado que, para cada elemento se debe utilizar una lámpara específica de cátodo hueco. Esto hace que el método sea bastante selectivo debido a que las líneas que emiten dichas lámparas son muy finas (de 0,002 a 0,005 nm) [Skoog y otros, 2001].

II.5.6. Determinación del área específica por adsorción de nitrógeno (BET).

La medición de la cantidad de un gas adsorbido físicamente sobre una superficie sólida a una temperatura fija permite, bajo la aplicación de ciertas

suposiciones, determinar del área específica del material. Aunque pueden usarse diferentes adsorbatos, el nitrógeno a su temperatura de condensación (-196 °C) es el más empleado debido a que manifiesta una adsorción física reversible y rápida en la mayoría de los sólidos [Drogett, 1983]. El uso de temperaturas bajas incrementa las débiles fuerzas de adsorción física, lo cual facilita las medidas experimentales [Giannetto, 1990].

La isoterma de adsorción de nitrógeno es medida generalmente con una técnica volumétrica, en la que la cantidad de gas (adsorbato) es medido a cierta temperatura. La relación entre una temperatura conocida con la cantidad de gas adsorbido y la presión de equilibrio o concentración es llamada “isoterma de adsorción” [Omegna, 2003]. La mayoría de las isotermas resultantes de la adsorción física o fisisorción pueden ser divididas en seis grupos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, como se observa en la [Figura N° 12](#).

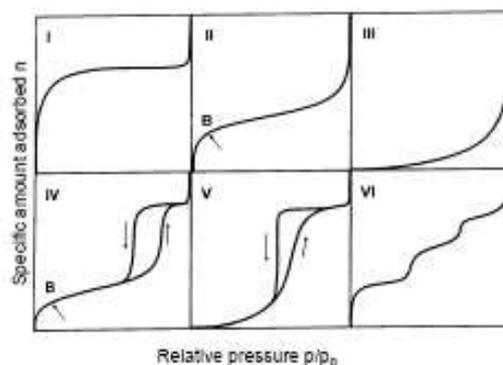


Figura N° 12: Los seis principales tipos de isotermas de fisisorción de gases, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, para los siguientes materiales (I) microporosos, (II) macro y no porosos, (III) macro y no porosos con débiles interacciones gas-sólido, (IV) mesoporosos (V) macro y no porosos para débiles interacciones gas-sólido, (VI) absorción capa por capa en superficies altamente uniformes [Omegna, 2003].

Una isoterma de adsorción del tipo I (Isoterma de Langmuir según la clasificación de Brunauer) es típica de materiales microporosos (diámetros de poro menores a 2 nm) y de sistemas intercristalinos regulares, como es el caso de las zeolitas: la presencia de una meseta horizontal es característica de una muy pequeña superficie externa, y la limitada presión relativa necesaria para alcanzarla es indicador

de una gama limitada de tamaño de poro. Aparte de una pequeña cantidad de adsorción multicapas sobre la superficie externa no debe haber más captación a mayor presión.

Una distorsión de la clásica forma tipo I se encuentra en zeolitas donde existe la presencia de un segundo sistema de poros formado por mesoporos, generalmente causados por tratamientos post-síntesis. Aquí ocurre la condensación capilar en la segunda estructura de poros, llevando a un lazo de histéresis en el rango de la condensación capilar de la isoterma del nitrógeno (tipo IV) [Omegna, 2003].

Introduciendo un número de simplificaciones, Brunau, Emmett y Teller (1938) fueron capaces de extender el mecanismo de Langmuir de adsorción monocapa, obteniendo la ecuación de la isoterma, conocida como la ecuación BET, por las iniciales de los apellidos de quienes la formularon. De acuerdo al modelo BET, las moléculas adsorbidas en una capa pueden actuar como sitios de adsorción para la siguiente capa. La ecuación BET es usualmente rearrreglada en la forma lineal:

$$\frac{p}{(p_o - p)V} = \frac{1}{cV_{\text{mono}}} + \frac{(c-1)p}{cV_{\text{mono}}p_o} \quad (\text{IX})$$

donde: V es el volumen de gas adsorbido; V_{mono} es el volumen del gas adsorbido en la monocapa; p_o es la presión de saturación, y c es una constante igual a $\exp(\Delta E/RT)$, donde ΔE es la energía neta molar de adsorción.

En el modelo BET se asume que todos los sitios de adsorción son energéticamente idénticos y que todas las capas después de la primera tienen propiedades similares a las de un líquido. El área específica, A(BET), se obtiene de la capacidad de adsorción de la monocapa V_{mono} , aplicando la simple relación:

$$A(\text{BET}) = V_{\text{mono}} \cdot N_a \cdot \sigma \quad (\text{X})$$

donde N_a es el número de Avogrado y σ es el área promedio ocupada por una molécula de nitrógeno ($\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$) [Omegna, 2003]. En los equipos disponibles actualmente, estas ecuaciones se encuentran programadas en un sistema

computarizado de recolección y tratamiento de datos, con lo cual se obtienen los valores de área superficial de manera directa, e incluso el diámetro promedio de poros y su volumen.

II.3.7. Determinación de la acidez por TPD de amoníaco.

Esta técnica permite determinar la distribución y la fuerza de los sitios ácidos de cualquier sólido que exhiba características ácidas, como las zeolitas. Para ello se adsorbe en la muestra una base en fase gaseosa, como el amoníaco, que es desorbida posteriormente por arrastre con un gas inerte (generalmente helio), mientras se va aumentando la temperatura. La desorción a diferentes temperaturas conduce a la obtención del denominado “Termograma de Desorción”, cuya forma se correlaciona con la distribución y la cantidad de sitios ácidos.

II.3.8. Reacción modelo de hidrogenación de Tolueno.

Aprovechando el hecho de que la hidrogenación de tolueno es sensible tanto a la densidad de los centros metálicos como a la naturaleza de la fase soportada [Morales y otros, 2005], se ha obtenido una correlación entre la actividad hidrogenante de los catalizadores mono y bimetalicos (con la misma cantidad de metal activo en el soporte), y la cantidad de centros metálicos presentes en las muestras sólidas. Entonces, el estudio comparativo de la reactividad en la hidrogenación de tolueno de varios sólidos bifuncionales ácido-metal puede dar evidencia de posibles cambios en la actividad debido a efectos electrónicos o geométricos en estos catalizadores consecuencia de la presencia de un segundo metal. En trabajos previos [Morales y otros, 2005; Calcurian, 2007] se ha usado esta reacción modelo en el estudio de catalizadores bimetalicos Pt-Sn y Pt-Cu, bajo las siguientes condiciones: $WHSV = 21,5 \text{ h}^{-1}$, $110 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Tolueno}} = 4$, siendo el producto principal de la reacción el metilciclohexano.

CAPITULO III: METODOLOGÍA.

La ejecución práctica de este Trabajo Especial de Grado se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Catálisis y Desarrollo de Nuevos Sólidos del IUT-RC “Dr. Federico Rivero Palacio”. A continuación se describirá de manera detallada la metodología empleada para el cumplimiento de los objetivos experimentales planteados.

III.1. MATERIALES Y EQUIPOS.

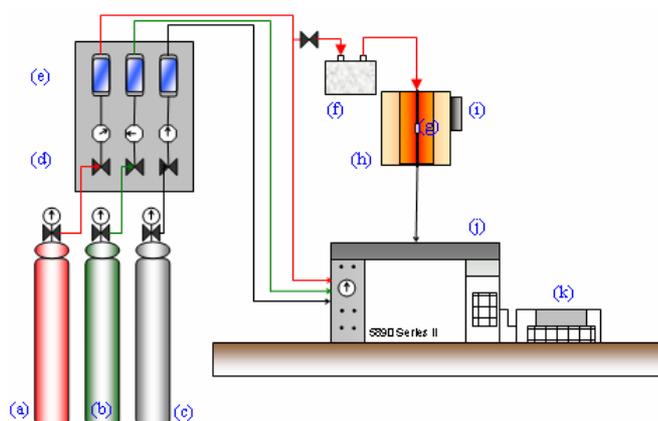
La primera etapa práctica del proyecto consistió en la modificación de la zeolita beta comercial, proporcionada por INTEVEP al Laboratorio de Catálisis y Desarrollo de Nuevos Sólidos del IUT-RC. La modificación comenzó con el intercambio iónico del soporte con una solución de nitrato de amonio, $\text{NH}_4 \text{NO}_3$. El reactivo utilizado tiene una pureza de 99,0 % (distribuido por Química RB). El intercambio se realizó en un sistema de calentamiento con reflujo, para evitar la evaporación de la solución durante el tiempo de intercambio

Por otra parte, para la introducción de las fases metálicas se empleó nitrato de amonio con 99,99 % de pureza (Aldrich), como fuente del ión competidor en la aplicación de método intercambio-impregnación/co-impregnación por competición. La sal precursora de la fase platino empleada fué el cloruro de tetraaminplatino (II), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, también con una pureza de 99,99 % (marca Aldrich), mientras que como precursor de la fase cobre se usó nitrato de cobre (II) tri-hidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cuya pureza es de 99 % (marca Riedel de Haenagseeleze Hannover). El pH fué verificado empleando un pH-metro marca Basic 20, y se controló con una solución 1 M de hidróxido de amonio, preparada a partir de una solución al 29 % (distribuida por MERCK).

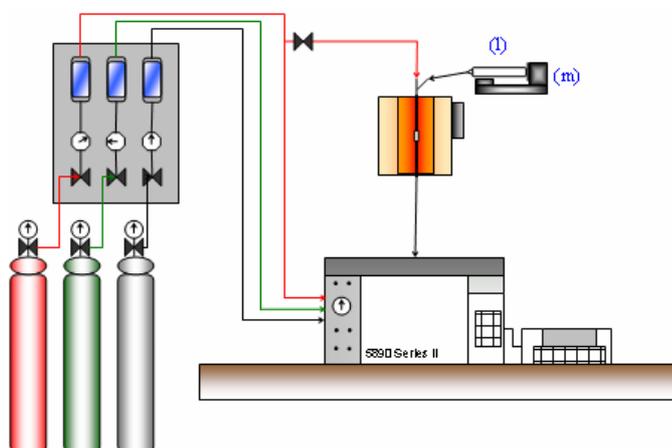
La calcinación de los sólidos preparados se realizó en la instalación disponible en el laboratorio, la cual cuenta con una alimentación de aire sintético (proporcionado por BOC), y un horno tubular marca Lindberg, con un controlador de temperatura

programable de la misma marca, modelo 847. Las calcinaciones se realizaron en reactores de cuarzo de aproximadamente 2,5 cm de diámetro.

Finalmente, la activación in situ de los catalizadores por reducción, y las reacciones de hidroisomerización de n-pentano e hidrogenación de tolueno se llevaron a cabo en sistemas como los representados en las siguientes figuras:



13.a: Instalación para reacción de hidroisomerización de n-pentano.



13.a: Instalación para reacción de hidrogenación de tolueno.

Figura N° 13: Esquema de las instalaciones de reacción.

(a): Bombona de hidrogeno. (b): Bombona de aire sintético. (c): Bombona de Nitrógeno. (d): Válvulas de regulación de los gases. (e): Lechos de secado de silica-gel. (f): Saturador dentro del baño de enfriamiento (g): Reactor de cuarzo. (h): Horno tubular. (i): Controlador de temperatura del horno. (j): Cromatógrafo de gases. (k): Integrador. (l) Inyectora (m): Perfusora.

La instalación cuenta con un horno tubular marca Lindberg, conectado a un controlador de la misma marca, modelo 847. En este horno se colocan los reactores de cuarzo de aproximadamente 1 cm, para llevar a cabo las reacciones, cuyos productos son analizados con un cromatógrafo de gases HP Series II, con un detector de ionización a la llama (FID), acoplado a un integrador HP 3395 S.

Los gases con los que cuenta esta instalación (proporcionados por BOC) son: Nitrógeno, empleado como gas de arrastre en el cromatógrafo, aire sintético, usado en la llama del detector FID del cromatógrafo, e hidrógeno, necesario tanto en las reacciones como en el detector FID. Antes de circular por el sistema, los gases pasan por lechos de secado de sílica-gel.

El n-pentano empleado en la reacción de hidroisomerización es 99,8 % puro (MERCK), y fue dosificado al sistema por saturación de la corriente de hidrógeno, según los cálculos que se presentan en el [APENDICE 2](#). Con el fin de alcanzar una temperatura de -5 °C se colocó el saturador en un baño de agua salada con hielo. Por otra parte, el tolueno empleado en la reacción de hidrogenación tiene una pureza de 99,5 % (MERCK); este fue introducido al sistema de reacción empleando una perfusora B. Braun-Melsungen, que cuenta con una inyectora de 50 mL.

Para la separación de las especies químicas en las reacciones de hidrogenación de tolueno, se empleó una columna capilar cromatográfica HP PONA de 0,20 mm de diámetro y 50 m de largo, mientras que para la reacción de hidroisomerización de n-pentano se dispuso de una columna capilar cromatográfica Chrompack CP-Al₂O₃ PLOT con KCL fundido, de 0,32 mm de diámetro y 50 m de largo. Es necesario indicar que en este último sistema de detección, fue posible identificar el n-pentano y el isopentano de manera individual, mientras que el resto de los productos fueron clasificados según su tiempo de retención, como menores y mayores a C₅. Un cromatograma de ejemplo se presenta en el [ANEXO 9](#).

III.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Para la preparación de los catalizadores bifuncionales se partió de una zeolita beta sódica, con una relación Si/Al de aproximadamente 13. Los catalizadores bifuncionales mono y bimetalicos fueron identificados como se muestra en la tabla siguiente, según la fracción atómica de cobre calculada teóricamente, [X_{Cu} = moles de cobre/(moles de cobre + moles de platino)]

Tabla N° 7: Composiciones teóricas y nomenclatura empleada para los catalizadores preparados.

Catalizador	Nomenclatura	% p/p de platino	% p/p de cobre	Fracción atómica de cobre, X_{Cu}
Monometálico platino	Pt/H- β	0,50	0,00	0,0
Bimetálicos platino-cobre	Pt-Cu 0,2/ H- β	0,50	0,04	0,2
	Pt-Cu 0,4/H- β	0,50	0,11	0,4
	Pt-Cu 0,6/H- β	0,50	0,25	0,6
Monometálico cobre	Cu/H- β	0,00	0,37	1,0

En el [APENDICE 3](#), se muestra el modelo de cálculo de las cantidades de precursores empleadas para la preparación de las soluciones. A continuación se describen los procedimientos para la obtención de los sólidos deseados.

III.2.1. Obtención de la zeolita en forma amoniacal.

Para la obtención de la zeolita amoniacal se realizó el intercambio catiónico de 30 g de la zeolita beta sódica con una solución de nitrato de amonio 2 M, manteniendo una relación de 15 mL solución/1 g zeolita. El proceso se realizó en dos partes: 4 intercambios de 1 hora cada uno y un último intercambio de 5 horas. En todos los intercambios se controló la temperatura entre 80 y 90 °C, manteniendo agitación constante. Una vez cumplido el tiempo, la suspensión de la zeolita con la solución fue filtrada al vacío, lavada con agua destilada libre de sodio y posteriormente secada en la estufa a 110 °C por más 1 hora [Calcurian, 2007].

III.2.2. Obtención de la zeolita en forma protónica.

Se convirtieron a su forma protónica 2,5 g de la zeolita amoniacal, obtenida por el procedimiento anterior, con el fin de evaluar su comportamiento en las

reacciones de hidroisomerización de n-pentano, y compararla con el desempeño de los catalizadores bifuncionales. Para la transformación, se calcinó la muestra en dos etapas: calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 120 °C, manteniendo esta temperatura por 2 horas para garantizar la desorción completa y progresiva del agua fisisorbida, seguido por el calentamiento desde 120 °C hasta 550 °C, nivel que se mantuvo por 5 horas, para asegurar la eliminación total del amonio en forma de NH₃ y la formación simultánea de la forma protónica de la zeolita [Kondo y otros, 2007]. Luego de esto se enfrió el sistema hasta temperatura ambiente. Este esquema de calentamiento, al igual que el usado para los demás procedimientos que serán descritos más adelante, es representado gráficamente en el [APÉNDICE 4](#).

Para todos los procesos de calcinación se empleó un flujo de aire seco de 2,57 mL/g_{catalizador·S}, cantidad suficiente para mantener el lecho en condiciones dinámicas, permitiendo que cada partícula este sometida a las mismas condiciones, pero con una cantidad mínima de arrastre y pérdida de material, según las características morfológicas del sólido. La velocidad de calentamiento empleada en todas las calcinaciones, y procesos de reducción fue de 1 °C/min, buscando garantizar una desorción lenta de agua y gases, evitando daños a la estructura, así como una transformación lenta y apropiada de las especies.

III.2.3. Preparación de catalizadores de Platino.

Introducción de la fase metálica: Se siguió el método de intercambio-impregnación por competición. Se determinó la cantidad de sal precursora necesaria para tratar 5 gramos de la zeolita, buscando obtener finalmente catalizadores con 0,5 % en peso de platino. Esta cantidad calculada de sal precursora se diluyó en un volumen específico de agua destilada libre de sodio, logrando una concentración de 400 ppm del metal en solución. El ión competidor se incorporó al medio usando nitrato de amonio, en una relación molar NH₄⁺/Pt = 10 [Viana, Dantas, Nascimento, Cardoso, Freire, 2006].

El intercambio iónico se llevó a cabo directamente con la forma amónica de la zeolita beta, la cual fué añadida a la solución del precursor. En esta etapa, la

suspensión estuvo en constante agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, manteniendo el pH controlado en 7. Una vez terminado este periodo se realizó la evaporación del líquido a una temperatura entre 50 y 60 °C, luego de lo cual se llevó a la estufa para su secado completo a 110 °C [Calcurian, 2007].

Calcinación: Tuvo lugar luego de la introducción de la fase metálica, y se realizó en dos etapas: calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 120 °C, manteniendo esta temperatura por 2 horas, seguido del calentamiento desde 120 °C hasta 300 °C, manteniendo esta temperatura por 6 horas, [Morales y otros, 2005]. Finalmente se enfrió el sistema hasta la temperatura ambiente (APÉNDICE 4.b).

III.2.4 Preparación de catalizadores de Cobre.

Introducción de la fase metálica: Las condiciones de preparación de este catalizador fueron las mismas que en el caso del catalizador de platino, pero realizando los cálculos para obtener 0,5 % p/p de cobre a partir de su sal precursora.

Calcinación: Luego de la introducción del precursor de cobre, se realizó la calcinación en dos etapas: calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 120 °C, manteniendo esta temperatura por 2 horas, seguido del calentamiento desde 120 °C hasta 500 °C, manteniendo esta temperatura por 6 horas para garantizar la reducción total de las especies de cobre presentes [Santander y Sarco Lira, 2007], luego de lo cual se enfrió el sistema hasta la temperatura ambiente (APÉNDICE 4.c).

III.2.5 Preparación de catalizadores de bimetálicos (Platino-Cobre).

Introducción de la fase metálica: En este caso particular, se siguió el método de intercambio-co-impregnación por competición. Se determinó la cantidad de las sales precursoras necesarias para tratar 5 gramos de la zeolita, buscando obtener finalmente catalizadores con 0,5 % en peso de platino y la fracción de cobre deseada en cada uno de los tres catalizadores bimetálicos. Las sales precursoras se diluyeron juntas en un

volumen específico de agua destilada libre de sodio, logrando una concentración de 400 ppm de platino en solución. El ión competidor se incorporó al medio usando nitrato de amonio, en una relación molar $\text{NH}_4^+/\text{Pt} = 10$. Las condiciones a las que se realizó el intercambio y posteriormente la impregnación fueron las mismas a las indicadas para los catalizadores monometálicos.

Calcinación: Se llevó a cabo en tres etapas luego de la introducción de las fases metálicas: calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 120 °C, manteniendo esta temperatura por 2 horas, seguido del calentamiento desde 120 °C hasta 300 °C, manteniendo esta temperatura por 3 horas para garantizar una adecuada dispersión del platino, y por último, el calentamiento desde 300 °C hasta 500 °C, manteniendo esta temperatura por 3 horas para garantizar la descomposición de la sal precursora de cobre y su correcta dispersión. El proceso finalizó con el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, como se muestra en el [APÉNDICE 4.d](#).

III.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

III.3.1. Análisis físico-químicos.

La caracterización de los catalizadores fue realizada tanto en laboratorios del IUT- Región Capital, como en las instalaciones del Centro de Química de IVIC y del INSUC, en la Universidad del Zulia. A continuación se describen brevemente las condiciones de cada ensayo.

III.3.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).

Se analizó el soporte zeolítico de partida, además de todos los catalizadores preparados, empleando un equipo Philips PW 1840, que cuenta con un ánodo de cobre ($K\text{-alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$), aplicando el método de polvo cristalino, obteniendo así difractogramas entre las posiciones 2θ . 5,0114 y 59,9894. Con este análisis se busca verificar la estructura zeolítica, detectar posibles impurezas y hacer seguimiento a los

posibles cambios en la estructura cristalina originados por los tratamientos térmicos a los que fueron sometidos cada uno de los catalizadores.

III.3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).

Se llevó a cabo empleando un microscopio Philips XL30, con el fin de observar la morfología del sólido de partida y determinar su relación Si/Al original, respectivamente.

III.3.1.3. Adsorción de Nitrógeno (BET).

Este análisis fue realizado empleando un equipo Micromeritics, modelo Flow Sorb II 2300, con lo que se obtuvieron datos como la superficie específica de cada sólido preparado, el área externa y el diámetro promedio de poro, bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura del baño de análisis 77.35 K
- Peso promedio de la muestra: 0,2 g
- Intervalo de equilibrio: 15 s
- Cantidad de dosis de gas (N₂) promedio: 3,0 cm³/g STP

III.3.1.4. Análisis Químico Elemental.

La determinación de las cantidades de platino y cobre introducidas en los catalizadores bimetalicos se realizó por el método de emisión atómica, en un Espectrómetro de Emisión Atómica con plasma inductivamente acoplado (AES-ICP), marca Perkin Elmer Optima XL 3000, empleando argón para producir el plasma.

III.3.1.5. Termodesorción programada (TPD) de amoniaco.

Con la aplicación de esta técnica se buscó determinar la acidez de los sólidos preparados e identificar el efecto de la carga metálica en la acidez del soporte. El estudio por TPD de amoniaco se realizó al soporte H-Beta, al catalizador

monometálico de platino, y al catalizador bimetálico Pt-Cu 0,2/H-Beta, utilizando para esto un equipo Micromeritics, modelo AutoChem 2910.

III.3.1.6. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Esta técnica de microscopía permite obtener imágenes bien definidas de las partículas metálicas introducidas en el soporte. Se analizaron los catalizadores bimetálicos y el monometálico de platino, con el uso de un microscopio JEOL, modelo JEM-1220, con 120 Kv de aceleración. Antes de ser evaluados, los catalizadores fueron sometidos al mismo procedimiento de reducción indicado para su activación en el apartado **III.3.2**, con el fin de mantener las condiciones más similares a las existentes durante cada reacción, tomando en cuenta que todo tratamiento térmico puede afectar la dispersión de las partículas metálicas

III.3.2. Reacción modelo de hidrogenación de tolueno.

Para correlacionar la actividad hidrogenante de los catalizadores con la dispersión del metal soportado, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de tolueno bajo las siguientes condiciones:

Activación de los sólidos (Reducción): Antes de la reacción bajo estudio, se realizó la reducción in situ de los catalizadores, empleando un flujo de hidrógeno de 333 mL/g_{catalizador}·min. Tanto los catalizadores monometálicos como los bimetálicos se redujeron siguiendo un procedimiento programado en dos etapas: calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 120 °C, manteniendo esta temperatura por 2 horas, seguido del calentamiento desde 120 °C hasta 500 °C, manteniendo esta temperatura por 6 horas [Morales y otros, 2005]. El proceso finaliza con el enfriamiento del sistema hasta la temperatura de reacción ([APÉNDICE 4.e](#)).

Condiciones de reacción: Las reacciones se realizaron a 110 °C, en con una relación $P_{H_2}/P_{Tolueno} = 4$ y una velocidad espacial horaria en peso (VEHP) = 21,5 h⁻¹ [Calcurian, 2007].

III.4. REACCIÓN DE HIDROISOMERIZACIÓN DE N-PENTANO.

La evaluación inicial de todos los catalizadores en la reacción de hidroisomerización de n-pentano se realizó según las condiciones base descritas a continuación:

Activación de los sólidos (Reducción): Se siguieron exactamente los mismos pasos indicados en **III.3.2.**

Condiciones de reacción: Las reacciones se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: $VEHP = 3,74 \text{ h}^{-1}$, a una temperatura de $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [Calcurian, 2007] y relación $n\text{H}_2/n\text{C}_5 = 3,82$.

III.5. VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD ESPACIAL Y TEMPERATURA DE ESTUDIO.

Una vez evaluados todos los sólidos preparados en la reacción de hidroisomerización de n-pentano bajo las condiciones señaladas en el punto anterior, se procedió a realizar el estudio de la variación de la velocidad espacial con los dos catalizadores bimetálicos que demostraron el mejor comportamiento y con el catalizador monometálico de platino. Para esto se mantuvieron las mismas condiciones de temperatura y relación hidrogeno/hidrocarburo que las de la reacción base, pero cambiando la masa de catalizador empleada. Las velocidades evaluadas dependieron de la conversión obtenida en cada caso, realizando un número de ensayos suficientes para obtener un intervalo amplio de conversiones de n-pentano, en el cual se comparó la distribución de productos y la selectividad obtenida con cada sólido.

Por último, el catalizador que proporcionó mejores resultados en cuanto a conversión y selectividad fue seleccionado para un estudio más detallado de variación de temperatura. Para esto, se llevaron a cabo las reacciones con el sólido seleccionado a $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo las demás condiciones iguales a las reacciones iniciales.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y ANÁLISIS.

En esta sección se muestran y discuten los resultados obtenidos durante la ejecución del presente Trabajo Especial de Grado. Para tal fin se ha dividido el capítulo en tres grandes secciones: caracterización del soporte zeolítico de partida, caracterización de los catalizadores preparados, y reacción de hidroisomerización de n-pentano.

IV.1. CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO DE PARTIDA.

Dicha caracterización corresponde básicamente a la verificación del tipo de estructura cristalina por medio del análisis de difracción de rayos X, así como el análisis por medio de la microscopía electrónica de barrido y EDX. Los resultados se presentan a continuación.

IV.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).

El método del polvo cristalino fue aplicado al soporte de partida en forma sódica, con el fin de confirmar su identidad como zeolita beta, y descartar la existencia de material amorfo o fases cristalinas secundarias. En la [Figura N° 14](#) se muestra el difractograma obtenido y el difractograma modelo de la zeolita Beta, con fines comparativos.

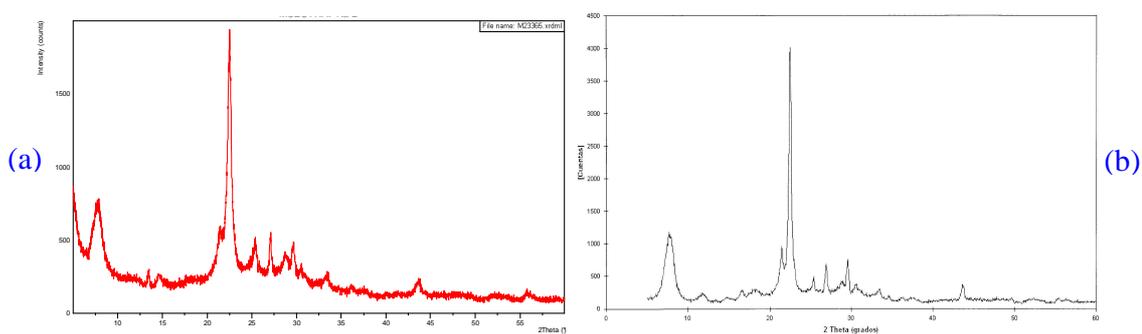


Figura N° 14: Diagrama de difracción de rayos X obtenido para la zeolita Beta en forma sódica (a), y difractograma de referencia (b).

Se observa en esta figura que los principales picos del difractograma de la zeolita en forma sódica coinciden en su posición con los principales picos del difractograma patrón de la zeolita Beta, además de que no se presentan picos significativos diferentes a los típicos encontrados en el patrón. Esto evidencia que la zeolita analizada tiene una estructura coincidente con la zeolita Beta y se descarta la existencia de otro tipo de material. Por otra parte, no se detecta un levantamiento importante de la línea base del difractograma del soporte, con lo que se puede indicar que este posee una alta cristalinidad.

IV.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).

A través del análisis por microscopía electrónica de barrido es posible apreciar la morfología del sistema cristalino, como se muestra en las siguientes micrografías.

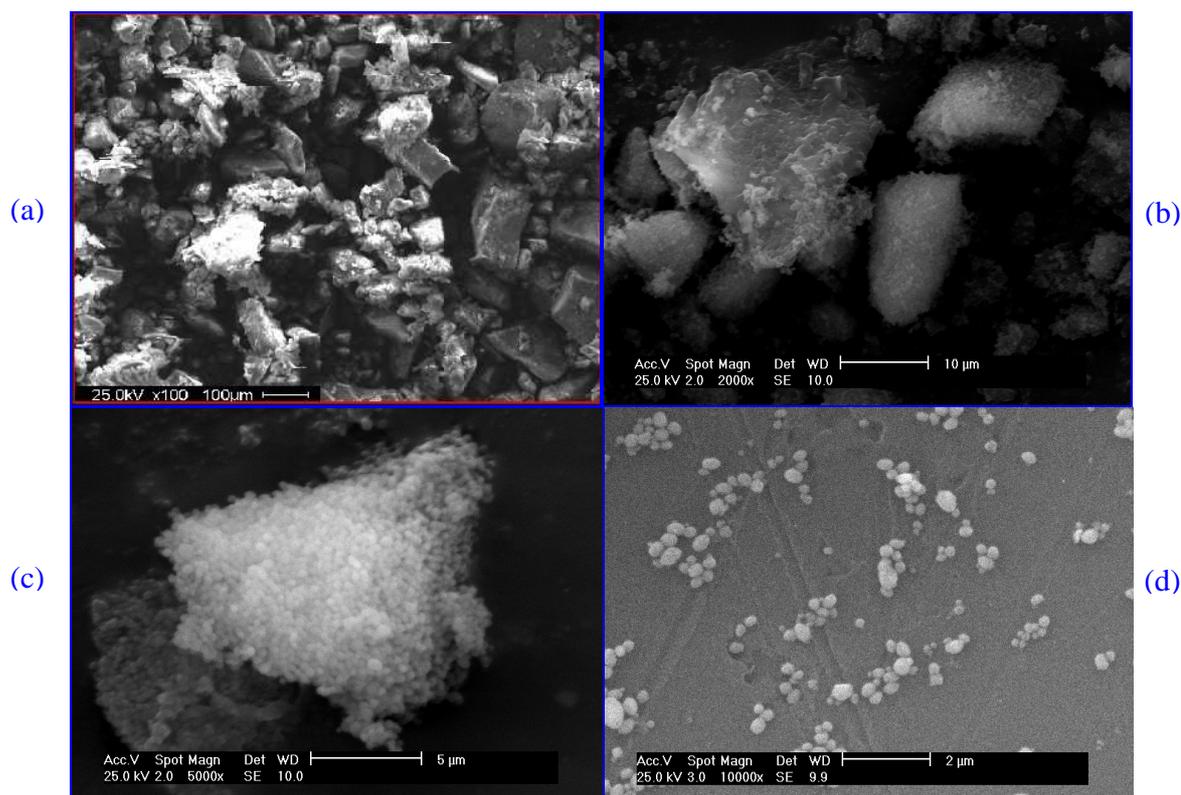
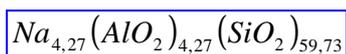


Figura N° 15: Imágenes obtenidas a través de SEM para la zeolita Beta en forma sódica con aumento de: (a) 100X, (b) 2.000X, (c) 5.000X, y (d) 10.000X.

La figura anterior muestra diferentes imágenes obtenidas con distintos aumentos. Es de notar que los pequeños cristales de la zeolita se encuentran altamente agregados en cúmulos, como se observa claramente en la [Figura N° 15.\(c\)](#). En la micrografía [\(d\)](#) de la misma figura, se pueden distinguir los cristales, usando un aumento de 10.000X, los cuales tienen una forma irregular.

Por medio de la dispersión de energía de rayos X fue posible determinar la relación Si/Al atómica del sólido, resultando en $14,0 \pm 0,2$. Este valor es mayor, aunque muy cercano al deseado según los objetivos de este trabajo, por lo que se considera adecuado. Dicha relación permitió estimar la fórmula de malla del soporte según el método expuesto en el [APÉNDICE 5](#), siendo esta:



IV.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Una vez confirmado el tipo de estructura zeolítica, se procedió a la preparación de los catalizadores, introduciendo la fase metálica por el método de intercambio-(co)impregnación. Con el fin de analizar las propiedades que influyen en el comportamiento catalítico de estos sólidos, se aplicaron técnicas como DRX, determinación del área superficial por adsorción de nitrógeno, análisis químico de cobre y platino por ICP-AES, determinación de acidez por TPD de amoníaco, y microscopía electrónica de transmisión.

IV.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

Considerando que la zeolita Beta de partida cumplía con la relación Si/Al requerida de aproximadamente 13, no fue necesario aplicar la técnica desaluminación. Sin embargo las etapas de preparación, específicamente los tratamientos térmicos de calcinación y reducción, pueden alterar también la estructura

zeolítica, por lo que se analizó cada catalizador preparado usando DRX. En la [Figura N° 16](#) se muestran los difractogramas obtenidos en cada caso, mientras que los valores numéricos se resumen en el [ANEXO 10](#).

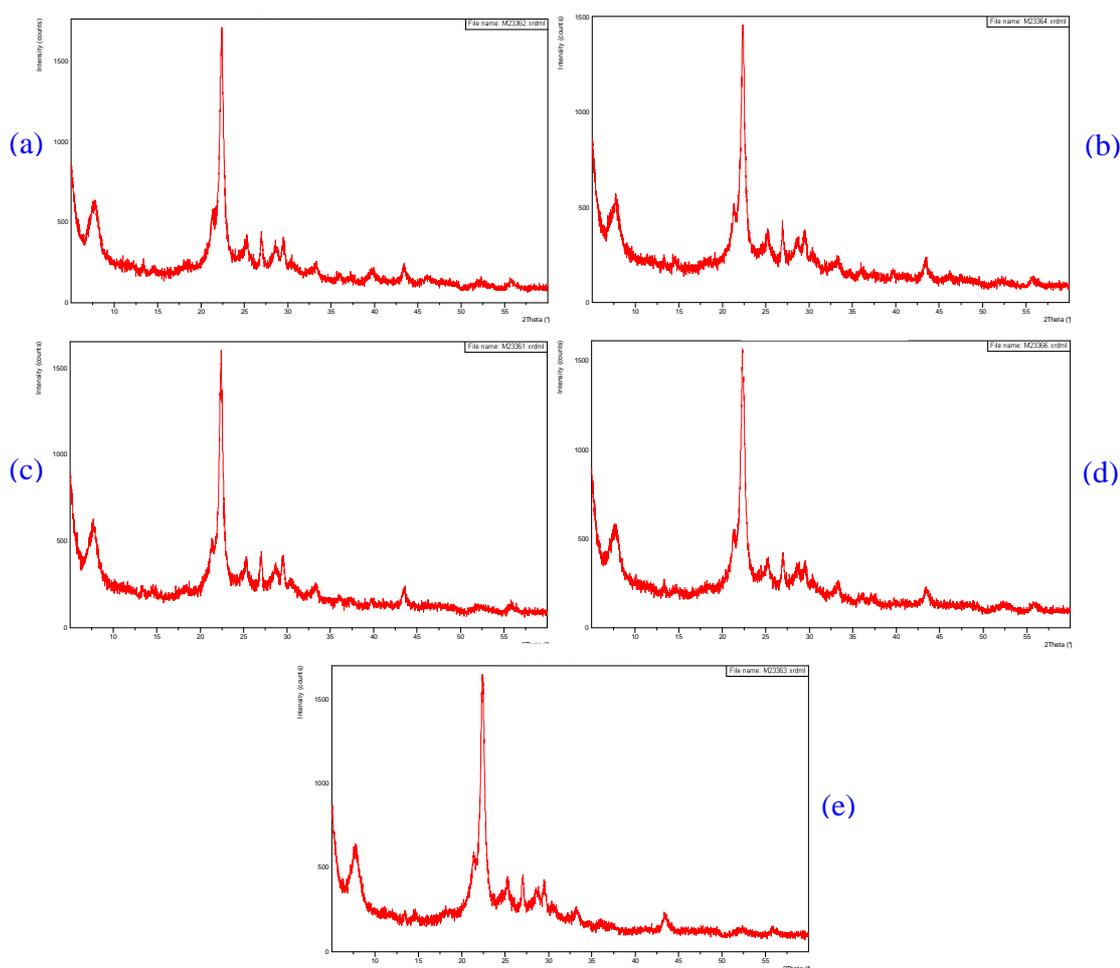


Figura N° 16: Diagrama de difracción de rayos X obtenido para los diferentes sólidos preparados: (a) Pt/H-Beta, (b) Pt-Cu 0,2/H-Beta, (c) Pt-Cu 0,4/H-Beta, (d) Pt-Cu 0,6/H-Beta, (e) Cu/H-Beta.

En los difractogramas anteriores se observa que no hay desplazamiento de los principales picos obtenidos en cada caso con respecto a la zeolita sódica de partida, lo cual indica que no existe contracción de la estructura por extracción de aluminio, así como tampoco se observa desplazamiento de la línea base, que sería un indicador de la formación de material amorfo con pérdida de cristalinidad.

IV.2.2. Adsorción de Nitrógeno (BET).

Con esta técnica fue posible estimar el área superficial específica de cada sólido. En la siguiente tabla se muestra un resumen de los resultados obtenidos.

Tabla N° 8: Área superficial de los diferentes sólidos preparados y otros datos obtenidos empleando el método BET.

Catalizador	Área Superficial BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	% Área microporos	Tamaño de poro promedio (Å)
Na-Beta	658,2944	624,0708	94,80	24,4568
Pt/H-Beta	632,7644	592,2346	93,59	25,0822
Pt-Cu 0,2/H-Beta	661,1864	622,1123	94,09	24,9245
Pt-Cu 0,4/H-Beta	644,1958	606,5496	94,16	24,8142
Pt-Cu 0,6/H-Beta	634,0418	597,4142	94,22	24,9874
Cu/H-Beta	640,6947	599,2709	93,53	24,9034

Comparando los resultados para cada catalizador preparado con respecto a la zeolita sódica, no se observa una modificación apreciable del área superficial específica, lo que indica que la presencia de los metales y el método usado para su introducción no ocasiona un bloqueo de la estructura zeolítica, al menos para la molécula de nitrógeno. Estos resultados, junto a los arrojados por DRX demuestran que no ocurren modificaciones importantes en la estructura cristalina, relacionadas con las técnicas de preparación de los catalizadores. Vale la pena señalar que las mayores modificaciones del área específica ocurren en los catalizadores de platino y Pt-Cu 0,6/H-Beta, siendo de apenas 3,87 % y 3,68 % respectivamente.

IV.2.3. Análisis Químico Elemental.

En la [Tabla N° 9](#) se muestran las composiciones de cobre y platino reportadas al aplicar la técnica de emisión atómica por ICP a los catalizadores bimetálicos preparados. Las cantidades de cobre introducidas corresponden muy bien con las teóricas, mientras que las cantidades de platino determinadas son muy similares entre si. Este hecho indica que el método de análisis aplicado es el adecuado, y además

permite concluir que la técnica de intercambio/co-impregnación es apropiada para la inserción de cantidades específicas de metal en el soporte zeolítico, ya que de esta manera se garantiza que todo el metal sea introducido. Sin embargo, se aprecia que, aun cuando los porcentajes de platino detectados son muy parecidos para cada catalizador (0,37 %p/p), estos valores son menores al porcentaje deseado de dicho metal en el soporte (0,5 % p/p). Esto puede ser explicado con la posible hidratación del complejo precursor de platino empleado, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, que es higroscópico [SETON, http://www.msds hazcom.com/WEB_DOCS/ALFA].

Tabla N° 9: Composiciones teóricas y experimentales determinadas por AES-ICP para los catalizadores bimetálicos preparados.

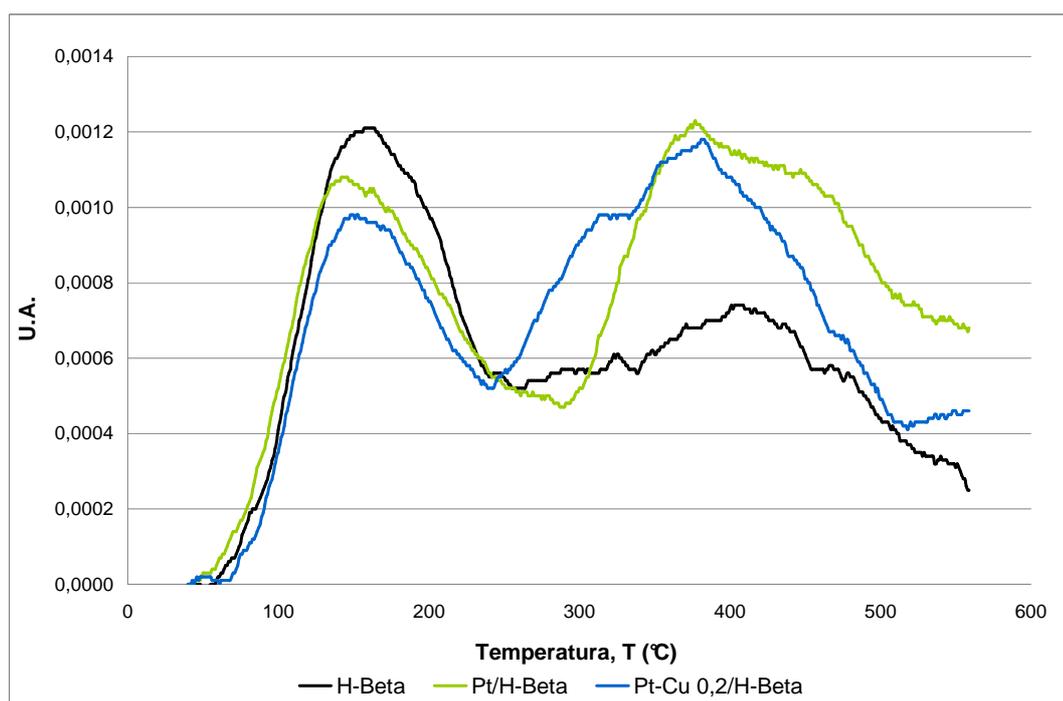
Catalizador	Experimental			Teórico		
	% p/p de platino	% p/p de cobre	Fracción atómica de cobre, X_{Cu}	% p/p de platino	% p/p de cobre	Fracción atómica de cobre, X_{Cu}
Pt-Cu 0,2/ H- β	0,37 \pm 0,02	0,048 \pm 0,003	0,283	0,50	0,04	0,2
Pt-Cu 0,4/H- β	0,37 \pm 0,01	0,103 \pm 0,003	0,461	0,50	0,11	0,4
Pt-Cu 0,6/H- β	0,382 \pm 0,004	0,243 \pm 0,005	0,662	0,50	0,25	0.6

Aunque los catalizadores monometálicos no hayan sido evaluados por medio de esta técnica, teniendo en cuenta la gran similitud entre las cantidades de platino determinadas en cada catalizador bimetálico, es posible decir que el porcentaje de platino en el catalizador Pt/H-Beta es cercano a 0,37 % p/p. De manera análoga, pero esta vez considerando la exactitud en las composiciones de cobre encontradas experimentalmente, respecto a los valores deseados, se puede decir que el porcentaje de cobre en el catalizador Cu/H-Beta es muy cercana a la requerida (0,5 % p/p).

IV.2.4. Termodesorción programada (TPD) de amoniaco.

Por medio de este análisis es posible estimar la cantidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en la zeolita, y por tanto, evaluar los efectos producidos en la acidez del soporte por los procesos de intercambio del ión amonio (NH_4^+), y de

intercambio/(co)impregnación para la introducción de la(s) fase(s) metálica(s), así como también por los tratamientos térmicos posteriores. En la [Figura N° 17](#) se muestra el perfil de TPD de amoniaco para el soporte en forma ácida, para el catalizador monometálico de platino, y para el catalizador bimetálico con menor fracción de cobre (Pt-Cu 0,2/H-Beta).



[Figura N° 17](#): Perfil de TPD de amoniaco para los catalizadores H-Beta, Pt/H-Beta y Pt-Cu 0,2/H-Beta.

En el perfil de cada sólido se observan claramente dos intervalos de desorción: uno entre 40 °C y 240 °C (280 °C para Pt/H-Beta), correspondiente a la desorción de amoniaco por sitios ácidos débiles y medianamente fuertes, con un máximo entre 140 °C y 150 °C, y un intervalo de desorción a altas temperaturas, hasta aproximadamente 500 °C, con un máximo cercano a los 380 °C, atribuible a sitios ácidos fuertes [Saaid, Mohamed y Bhatia, 2002]. Considerando que el área debajo de cada curva de desorción está directamente relacionada con la cantidad de sitios ácidos, se pueden establecer relaciones de área para cada intervalo de desorción de NH₃ en los sólidos estudiados. Estas relaciones se reportan en la siguiente tabla.

Tabla N° 10: Relaciones entre las áreas debajo de las curvas del perfil de desorción de amoniaco.

Catalizadores relacionados	Relaciones de área		
	Sitios ácidos débiles y medios	Sitios ácidos fuertes	Totales
$\frac{\text{Pt/H - Beta}}{\text{H - Beta}}$	0,955	1,602	1,309
$\frac{\text{Pt - Cu 0,2/H - Beta}}{\text{H - Beta}}$	0,819	1,563	1,226
$\frac{\text{Pt/H - Beta}}{\text{Pt - Cu 0,2/H - Beta}}$	1,166	1,025	1,068

A partir de estas comparaciones, se puede establecer el siguiente orden en cuanto a la cantidad de sitios ácidos de cada tipo:

Sitios ácidos débiles y medios: H-Beta > Pt/H-Beta > Pt-Cu 0,2/H-Beta

Sitios ácidos fuertes: Pt/H-Beta \geq Pt-Cu 0,2/H-Beta > H-Beta

Acidez total: Pt/H-Beta \geq Pt-Cu 0,2/H-Beta > H-Beta

Al analizar la zona del termograma de desorción correspondiente a altas temperaturas, se encuentra una cantidad notablemente menor de sitios ácidos fuertes en el soporte H-Beta, con respecto a los catalizadores bifuncionales. Esto puede ser atribuido a las diferencias entre los tratamientos térmicos aplicados en cada caso, específicamente en la calcinación: mientras que para los catalizadores bifuncionales se alcanzaron máximo 500 °C, en la descomposición de la zeolita en forma amoniacal para obtener la zeolita ácida se alcanzaron unos 550 °C. Se ha reportado que a esta temperatura de calcinación comienza el proceso de deshidroxilación de la estructura para zeolitas del tipo Y, el cual es responsable de la transformación de sitios ácidos Brønsted en sitios ácidos Lewis [Giannetto, 1990]. Aunque la temperatura de deshidroxilación de las zeolitas varía, dependiendo inclusive del nivel de intercambio de los iones amonio y de la relación Si/Al, muy posiblemente, para la zeolita beta empleada como soporte, los 550 °C alcanzados en la calcinación son suficientes para que ocurra en cierto grado el proceso de deshidroxilación, trayendo como

consecuencia una cantidad notablemente menor de sitios ácidos fuertes en el soporte H-Beta, respecto a los otros catalizadores evaluados. Sin embargo, es necesario realizar una evaluación por TPD de piridina acoplado a IR, para poder determinar la distribución de sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis, e identificar si efectivamente ocurre un proceso de deshidroxilación.

Por otra parte, al comparar las relaciones de acidez entre los catalizadores Pt/H-Beta y Pt-Cu 0,2/H-Beta, se puede observar que ocurre una pequeña disminución en la cantidad de sitios ácidos débiles, medios y fuertes, a medida que se incrementa el contenido de metal, lo que puede atribuirse a la mayor presencia de iones metálicos intercambiados durante el proceso de preparación. Adicionalmente, Scirè, Burgio, Crisafulli y Minicò (2006), observaron que la presencia de cobre produce pérdida de parte de la acidez del soporte, al estar presente en catalizadores de platino soportados en zeolita H-Beta, y una posible explicación sería que el cobre no es completamente reducido, bien por su pobre capacidad de disociación del H₂, [Campbell y Campbell, 1991], o por una fuerte interacción con el soporte, [Borges y Díaz, 2003], y las especies de Cu^{δ+} neutralizarían parte de sus sitios ácidos. Según encontró Figueroa en su Trabajo Especial de Grado (2006) al estudiar por EPR catalizadores Pt-Cu/[H]ZSM5, los iones de cobre pueden anclarse al soporte, neutralizando las cargas negativas correspondientes a los átomos de aluminio estructural, que como es bien conocido, son las responsables de la acidez del soporte cuando son compensadas con protones.

IV.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Las imágenes que se presentan en la [Figura N° 18](#), muestran las partículas de platino presentes en el catalizador monometálico Pt/H-Beta, y los cúmulos bimetalicos presentes en el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta. Estas imágenes se emplearon para estimar la dispersión de dichas fases en el soporte, aplicando para esto la ecuación (VI). Los resultados se resumen en la [Tabla N° 11](#).

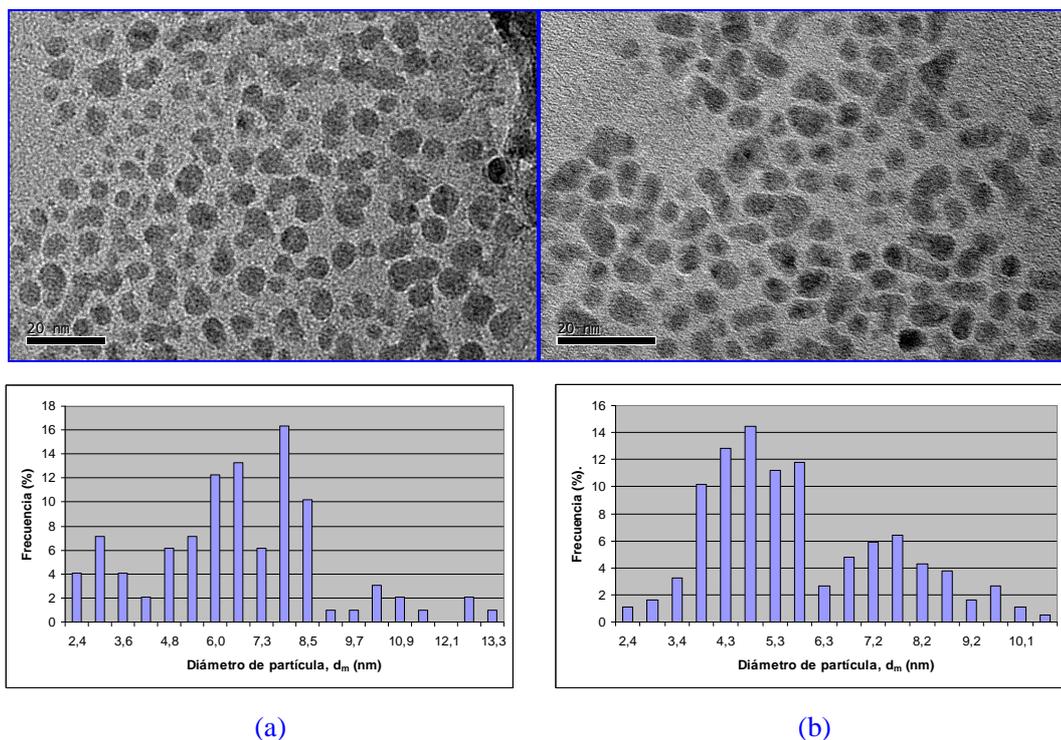


Figura N° 18: Micrografías obtenidas por TEM para los catalizadores (a) Pt/H-Beta, (b) Pt-Cu 0,2/H-Beta.

Tabla N° 11: Tamaño promedio de las partículas metálicas y dispersión, estimadas por TEM para los catalizadores Pt/H-Beta y Pt-Cu 0,2/H-Beta.

Catalizador	Diámetro promedio de partícula, $\overline{d_m}$ (nm).	Dispersión metálica, D (%).
Pt/H-Beta	8,22	12,17
Pt-Cu 0,2/H-Beta	6,85	14,60

En las micrografías es posible observar partículas más uniformes en el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta, al compararlo con el catalizador monometálico de platino. Así mismo, se observa en las gráficas anexas, una distribución de tamaño de partícula más estrecha en el catalizador bimetálico. Un estudio de dicha distribución permitió determinar, tal como se indica en la tabla anterior, que el tamaño promedio de las partículas metálicas, estimado en el catalizador Pt/H-Beta es mayor al del catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta, lo que influye en una mejor dispersión metálica en este catalizador bimetálico. Sin embargo, es importante señalar que las micrografías obtenidas por TEM no discriminan entre los diferentes tipos de metal presentes en el

catalizador [Rioux y Vannice, 2005], o entre fases metálicas puras y aleaciones, por lo que no es posible determinar directamente los sitios catalíticamente activos, o posibles efectos geométricos presentes en catalizadores bimetálicos, lo que implica que estos resultados de dispersión metálica solo pueden ser útiles al analizarlos conjuntamente con lo obtenido por otros estudios, como quimisorción de H₂ o CO, o resultados de reacciones modelo, como la hidrogenación de tolueno, realizada en este trabajo, y que será discutida a continuación.

IV.2.6. Reacción Modelo de Hidrogenación de Tolueno.

Esta reacción modelo permite estudiar la capacidad hidrogenante de las fases metálicas introducidas al soporte, que es directamente proporcional a la dispersión del metal catalíticamente activo, en este caso el platino, siempre y cuando no existan otros efectos que afecten la actividad. En la siguiente figura se muestra la evolución de la actividad catalítica a través del tiempo de reacción bajo condiciones estándar (T= 110 °C, VEHP= 21,5 h⁻¹, P_{H2}/P_{tolueno}=4) y presión atmosférica [Melo, 1994], mientras que en la [Tabla N° 12](#) se resumen los resultados obtenidos en este ensayo. Es importante señalar que en todos los casos el único producto de reacción fue el metilciclohexano, y que la conversión inicial fue estimada por extrapolación de las curvas siguientes hasta tiempo cero, para lo que se empleó el programa *LAB Fit Curve Fitting V 7.2.44 (Nonlinear Regression and Treatment of Data Program)*.

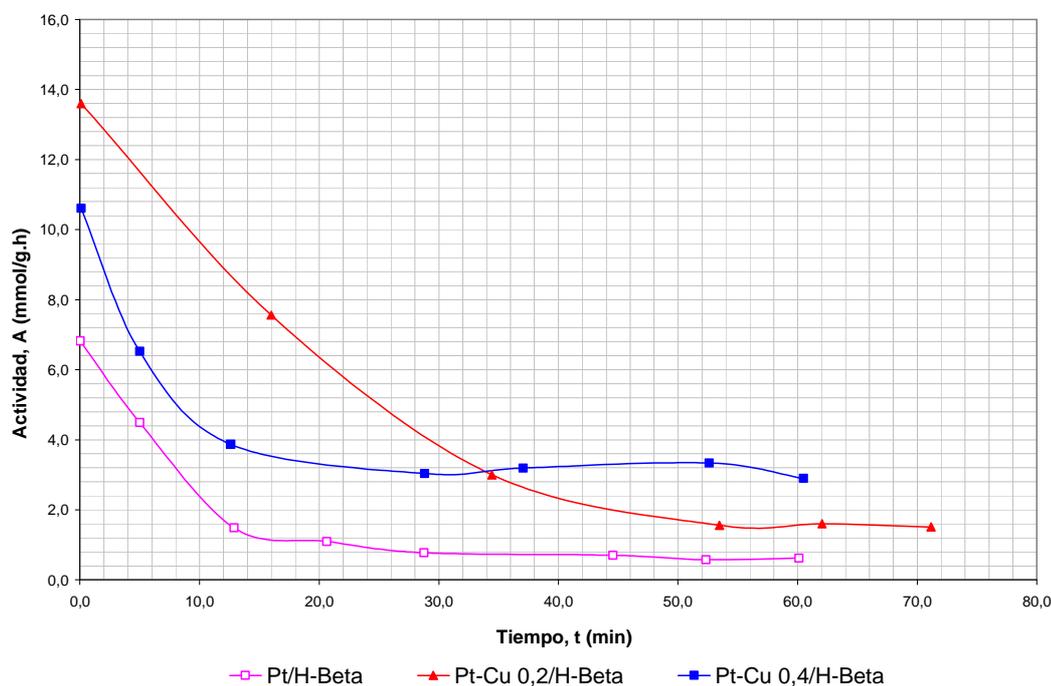


Figura N° 19: Conversión obtenida en la reacción modelo de hidrogenación de tolueno con los diferentes catalizadores evaluados ($T= 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}= 21,5\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{tolueno}}=4$).

Tabla N° 12: Actividad inicial y residual a los 60 minutos en la reacción de hidrogenación de tolueno ($T= 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}= 21,5\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{tolueno}}=4$).

Catalizador	Conversión inicial Tolueno (%)	Actividad inicial, A_o (mmol/g.h)	Actividad Residual, A_R (A_t/A_o)
Pt/H-Beta	2,903	6,82	0,09
Pt-Cu 0,2/H-Beta	5,787	13,60	0,12
Pt-Cu 0,4/H-Beta	4,517	10,61	0,27

Resulta necesario destacar que la actividad hidrogenante del catalizador monometálico de cobre y del catalizador bimetálico con la mayor fracción atómica de cobre (0,66) es despreciable. El cobre no presenta actividad importante en la reacción de hidrogenación a las condiciones estudiadas, debido a su baja interacción con el hidrógeno, que es difícilmente dissociado en su superficie [Chakraborty, Kulkarni, Kovalchuk y d'Itri, 2004], debido a una mayor energía de activación (14,3 Kcal/mol) [Campbell y Campbell, 1991], con respecto al platino (9,5 Kcal/mol) [Christmann, Ertl, y Pignet, 1975], lo que explica el resultado para el catalizador Cu/H-Beta.

Así mismo, la inactividad del catalizador bimetalico Pt-Cu 0,6/H-Beta puede ser explicada por un posible efecto geométrico del cobre sobre el platino, donde el primero recubre la superficie del metal con capacidad hidrogenante por tener menor energía superficial ($\gamma_{Cu} = 1720 \pm 100 \text{ erg/cm}^2$ y $\gamma_{Pt} = 2280 \pm 800 \text{ erg/cm}^2$) [Boutahala, Djellouli, Zouaoui y Garin, 2004], quedando así bloqueados los centros activos a la reacción de hidrogenación de tolueno [Melo, Velásquez, Llanos, García, Giannetto, Guisnet, Magnoux y Álvarez, 2002]

En la gráfica anterior se hace evidente que los catalizadores bimetalicos Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta son los más activos en la reacción de hidrogenación de tolueno, aunque después de aproximadamente 35 minutos de reacción, el catalizador bimetalico Pt-Cu 0,2/H-Beta, que es el más activo inicialmente, disminuye su capacidad hidrogenante a valores menores que el catalizador Pt-Cu 0,4/H-Beta, probablemente debido a la formación de una mayor cantidad de coque, que bloquea los sitios activos del catalizador, lo que se ve reflejado en la actividad residual.

Por otra parte, no está de más señalar que el catalizador Pt/H-Beta presenta una actividad inicial en la hidrogenación de tolueno menor que la obtenida con otros catalizadores monometalicos estudiados en trabajos anteriores. Por ejemplo, Borges y Díaz en su Trabajo Especial de Grado (2003), encontraron una actividad hidrogenante inicial de 13,8 mmol/g.h en catalizadores Pt/H-Y, versus 6,82 mmol/g.h para el catalizador Pt/H-Beta aquí estudiado. La diferencia puede estar relacionada con una menor cantidad de platino introducido en la zeolita, ya que mientras el catalizador preparado por Borges y Díaz contenía 0,52 % p/p de platino, los aquí estudiados contienen aproximadamente 0,37 % p/p del mismo metal. Sin embargo, es particularmente interesante que ambos catalizadores bimetalicos, conteniendo la misma cantidad de platino, sean más activos que el catalizador monometalico Pt/H-Beta. Considerando que este metal proporciona la fase hidrogenante activa, los resultados sugieren que existe una mayor cantidad de átomos de platino disponibles

para la reacción en los catalizadores bimetalicos Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta, con respecto al propio catalizador Pt/H-Beta. Pueden atribuirse estos resultados a una mejor dispersión del platino en dichos catalizadores, como consecuencia de un menor tamaño de los cúmulos bimetalicos. En estos cúmulos debe existir una relación Pt/Cu suficientemente alta como para que el cobre no tenga efectos electrónicos o geométricos importantes que afecten la actividad hidrogenante del platino, fenómeno que fue observado previamente por Melo y colaboradores (2002), al estudiar catalizadores del tipo PtCu/H[Al]ZSM5, y en el Trabajo Especial de Grado de Borges y Díaz (2003) en catalizadores Pt-Cu/HY. Esta condición parece cumplirse más fácilmente en el catalizador con menor fracción atómica de cobre (0,28), que es precisamente el más activo.

En este punto se hace importante destacar que las observaciones anteriores coinciden con los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión para los catalizadores Pt/H-Beta y Pt-Cu 0,2/H-Beta, en donde efectivamente se estimó una mayor dispersión y un menor tamaño de las partículas metálicas para este último catalizador bifuncional (Tabla N° 11).

Gates (2005), sugiere que en cúmulos bimetalicos soportados en óxidos minerales como zeolitas, la diferencia entre la afinidad hacia el oxígeno de cada metal introducido puede influir en la dispersión del metal menos oxofílico. Para el caso en estudio, a diferencia del platino, el cobre interactúa fuertemente con los átomos de oxígeno del soporte, lo que ha sido observado a través de estudios de XPS en otros trabajos de investigación [Borges y Díaz, 2003]. Scirè y colaboradores (2006) por su parte, reportan fuertes interacciones Cu-BEA, mayores incluso al compararlas con las interacciones Sn-BEA e In-BEA. Esta fuerte interacción del cobre con el soporte ayudaría a mantener al platino altamente disperso, según lo propuesto por Gates.

Tomando en cuenta lo antes dicho y los resultados obtenidos, es posible plantear que la presencia de una pequeña cantidad de cobre, como en el catalizador

Pt-Cu 0,2/H-Beta (0.05 % p/p), incida en aumentar la dispersión del platino, razón por la cual pudiera observarse el incremento en la actividad hidrogenante del catalizador. Una fracción mayor del metal no hidrogenante ($\approx 0,46$) sigue teniendo un efecto positivo en la dispersión del platino con respecto al catalizador monometálico libre de cobre; sin embargo, se comienzan a observar posibles efectos electrónicos y/o geométricos debido al sacrificio del equilibrio atómico Pt/Cu en los cúmulos metálicos, hasta que a una mayor fracción atómica de cobre, como en el catalizador Pt-Cu 0,6/H-Beta, se observa una pasivación completa de la fase hidrogenante, probablemente causada por un recubrimiento casi completo del platino por el metal inactivo en la hidrogenación. El comportamiento de los catalizadores bimetálicos aquí observado parece coincidir con lo planteado en trabajos previos por Melo y colaboradores (2002), quienes encontraron la presencia de efectos geométricos y electrónicos al estudiar la influencia de la fracción de cobre en catalizadores bimetálicos PtCu/H[Al]ZSM5. Ellos concluyeron que para este tipo de catalizadores (con un contenido de platino igual en cada caso a 0,5 % p/p), a fracciones de cobre menores a 0,4 los efectos electrónicos del cobre en el platino parecían ser los dominantes, mientras que a mayores fracciones de cobre los catalizadores parecen estar más influenciados por efectos geométricos de recubrimiento del platino por cobre.

No está de más señalar que los mismos investigadores encontraron que la presencia de cobre disminuye la dispersión con respecto al catalizador monometálico de platino, determinada por quimisorción de hidrógeno, siendo 76 % en catalizador Pt/H[Al]ZSM5, mientras que en el catalizador PtCu/H[Al]ZSM5 con 0,05 % p/p de cobre calcularon una dispersión de 68 %, con la respectiva disminución en la actividad hidrogenante, de 18,5 mmol/h.g a 11,3 mmol/h.g, en cada caso; sin embargo, puede existir una influencia del método de preparación, ya que en el trabajo citado, se empleó la técnica de intercambio-impregnación sucesiva del cobre, a partir de catalizadores de platino con 0,5 % en cobre ya calcinados y reducidos, mientras que en el presente trabajo se empleó el método de intercambio-coimpregnación.

Probablemente el efecto positivo de la adición de un segundo metal descrito por Gates (2005), en la distribución de las partículas del metal activo es inhibido si existen partículas del metal previamente formadas, ya que sería difícil un rearrreglo favorable, por dos razones principales: la primera es que el platino metálico sirve como centro de nucleación para los átomos del segundo metal durante su proceso de reducción [Moretti y Sachtler, 1988], resultando en un recubrimiento del metal activo. Segundo, al someter al catalizador con partículas de platino ya formadas a una segunda etapa de calcinación y reducción para la formación de las partículas del metal adicionado, se están favoreciendo los fenómenos de sinterización por tratamientos térmicos, facilitando el incremento del tamaño de las partículas metálicas, y por tanto, disminuyendo la dispersión.

De hecho, en un trabajo posterior, Melo y colaboradores (2005) compararon las técnicas de intercambio-coimpregnación e intercambio-impregnación sucesiva pero en la preparación de catalizadores PtSn/H[Al]ZSM5 con 0,5 % p/p de platino, y detectaron marcadas diferencias en el comportamiento de los catalizadores preparados con cada técnica. Encontraron por XPS, que la composición de la superficie de los catalizadores depende del método de preparación usado, ya que en la muestra coimpregnada ocurre la formación de aleaciones, evidenciando efectos del tipo electrónico, mientras que en la preparada por impregnación sucesiva solo se encontraron los metales individuales. Por otra parte, al analizar los catalizadores por TEM, encontraron que las partículas metálicas en el sólido coimpregnado tenían tamaños similares a las formadas en el catalizador Pt/H[Al]ZSM5, a diferencia de la muestra preparada por impregnación sucesiva, donde se apreciaron partículas de gran tamaño, aun y cuando la fracción de estaño era menor que en los catalizadores coimpregnados (0,28 y 0,46 respectivamente). Esto afectó la dispersión, que pasó de 13,5 % en el catalizador Pt/H[Al]ZSM5 a 13,0 % en el catalizador bimetálico coimpregnado, mientras que en el catalizador impregnado sucesivamente la dispersión cayó a 8,4 %. Los autores atribuyeron el hecho a que la formación de aleaciones no afecta en medida considerable el tamaño de las partículas, mientras que

en la impregnación sucesiva, el estaño recubre al platino, afectando el tamaño de los cúmulos formados. Finalmente, a diferencia del catalizador cóimpregnado, el preparado por impregnación sucesiva no mostró actividad hidrogenante, aun con la menor cantidad de estaño introducida, lo que estos investigadores atribuyeron a efectos geométricos importantes de recubrimiento del platino con estaño.

Para finalizar, es necesario mencionar que el tipo de soporte zeolítico, puede ejercer una influencia en el efecto que tendrá el cobre en la dispersión de la fase metálica activa, bien sea por el tipo de interacción que se establezca entre los metales y la zeolita, o por el tipo de estructura intercrystalina y tamaño de poro, ya que estos parámetros pueden ser decisivos en la facilidad de ordenamiento y distribución de los metales individuales, y de los cúmulos bimetalicos en la estructura. El tipo de soporte también parece influir en la forma en que el platino y el cobre interactúan entre si, tal como observaron Borges y Díaz (2003), al comparar el comportamiento del sistema bimetalico Pt-Cu en zeolitas HZSM-5 y HY. Concluyeron que la zeolita Y, con canales tridimensionales de poro grande y aberturas de 12 átomos de oxígeno, al parecer favorece la formación de partículas bimetalicas sobre las cuales no existe un efecto apreciable de recubrimiento de los átomos de platino por el cobre, que pueda afectar su actividad en las reacciones de transformación de acetona y de n-heptano, ya que los catalizadores del tipo Pt-Cu/H-Y mantenían una alta actividad, casi invariable al aumentar la carga de cobre, aún a diferentes temperaturas de calcinación. En los catalizadores soportados en zeolita HZSM-5, de poro mediano y aberturas de 10 átomos de oxígeno, si se observaron efectos geométricos y electrónicos apreciables, trayendo como consecuencia un marcado efecto de la temperatura de calcinación en la actividad inicial de los catalizadores, la cual además desciende notablemente al aumentar la carga de cobre.

IV.3. REACCIÓN DE HIDROISOMERIZACIÓN DE N-PENTANO.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento de los catalizadores preparados en la reacción de hidroisomerización de n-pentano, bajo diferentes condiciones. Primero se presentarán los resultados de las reacciones de hidroisomerización de n-pentano a condiciones base (presión atmosférica, temperatura = 280 °C, VEHP= 3,74 h⁻¹, y P_{H₂}/P_{n-C₅}=3,82, m_{catalizador}=50 mg), incluyendo comparaciones a isoconversión, obtenidas al variar la velocidad espacial, y finalmente se presentará un pequeño apartado para la presentación de los resultados obtenidos en la variación de temperatura. Los datos que permitieron construir cada una de las siguientes representaciones gráficas se disponen en forma de tablas en los [ANEXOS 11, 12, y 13](#).

IV.3.1. Reacción de Hidroisomerización de n-Pentano a condiciones base:

En la [Figura N° 20](#) se representa la evolución de la conversión de n-pentano con el tiempo para todos los catalizadores preparados y el soporte ácido, evaluados bajo las mismas condiciones, y llevando a cabo la reacción por aproximadamente 3 horas.

En esta figura, se nota que la conversión disminuye en función del tiempo de reacción para todos los catalizadores, indicando la pasivación de los sitios catalíticamente activos, seguramente debido a la formación de residuos carbonosos que pueden, bien recubrirlos, o impedir el acceso del reactivo hacia estos. El tipo de reacciones favorecidas en cada catalizador determina la formación de dichos residuos, y por tanto la velocidad con que el catalizador es desactivado, es decir, su estabilidad catalítica. Este parámetro puede ser expresado en función de la actividad residual (A_R), que aquí se define como la actividad a tiempo t = 160 min, entre la actividad inicial (A_t/A_o). En la [Tabla N° 13](#) se resumen los valores de conversión inicial y

actividad residual, y en base a esta información se puede establecer de manera general el siguiente orden de actividad:

Pt-Cu 0,2/H-Beta > Pt-Cu 0,4/H-Beta >> Pt/H-Beta > H-Beta > Cu/H-Beta > Pt-Cu 0,6/H-Beta

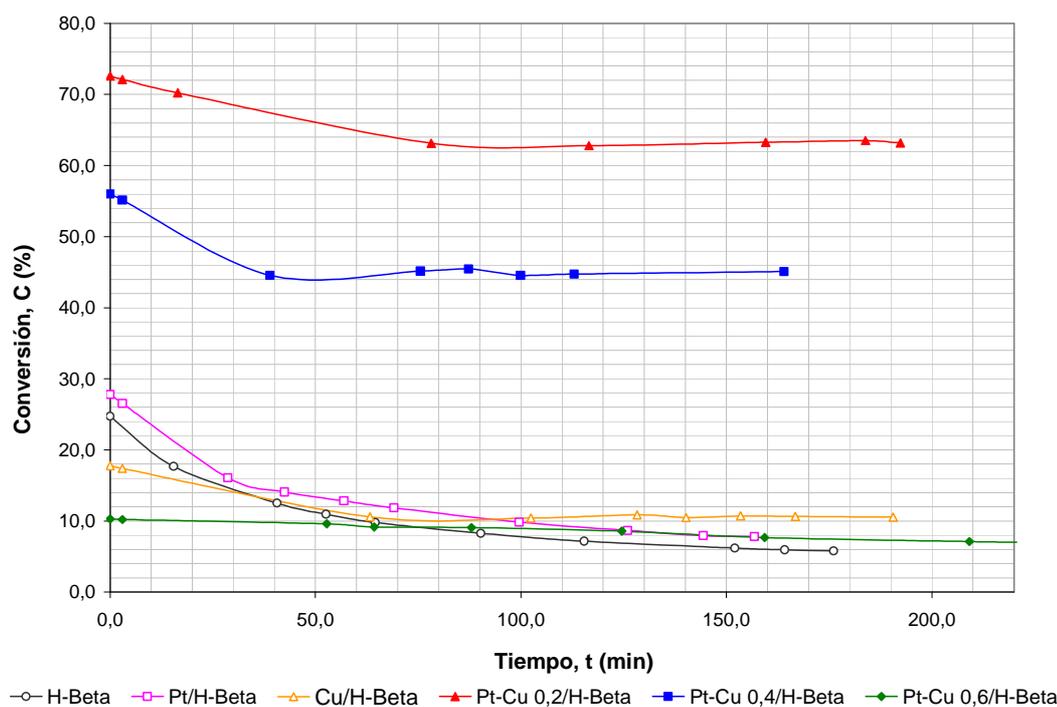


Figura N° 20: Conversión en la reacción de hidrogenación de n-pentano de todos los catalizadores evaluados ($T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}= 3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$, $m_{\text{catalizador}}=50\text{ mg}$).

Tabla N° 13: Conversión inicial de los catalizadores estudiados, y actividad residual calculada a los 160 minutos de reacción de hidrogenación de n-pentano ($T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}= 3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$, $m_{\text{catalizador}}=50\text{ mg}$).

Catalizador	Conversión inicial, C_o (%)	Actividad residual, A_R (A_t/A_o)
H-Beta	24,73	0,24
Pt/H-Beta	27,79	0,28
Pt-Cu 0,2/H-Beta	72,62	0,87
Pt-Cu 0,4/H-Beta	56,58	0,80
Pt-Cu 0,6/H-Beta	10,28	0,74
Cu/H-Beta	17,77	0,60

Nótese que, bajo las mismas condiciones de reacción, existen diferencias importantes en la conversión y estabilidad de todos los sólidos evaluados, y en especial entre los catalizadores bimetalicos Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta y el resto. Para explicar estas diferencias, a continuación se discutirá el comportamiento de cada catalizador en función del tipo de productos obtenidos, lo cual puede ayudar a inferir la manera en que se transforma el n-pentano sobre cada catalizador.

La conversión en el soporte H-Beta ocurre gracias a sus sitios ácidos, que son afines a producir craqueo directo [Gómez y Ramírez, 2005], y también favorecen las reacciones de oligomerización [Hamid, Lambert y Derouane, 2000], y al ser activos hacia la hidroisomerización, tal y como Baburek y Novákoá reportaron en 1999, pueden llevar a la formación de isopentano. Siendo así, y como era esperado, en este sólido se encuentra una producción importante de productos de craqueo, con una selectividad inicial de 56,35 %, mientras que la producción de isopentano representa apenas el 37,21 % de la conversión inicial. Los productos mayores de C₅ son los menos obtenidos, con una selectividad de 6,44 %.

En la [Figura N° 20](#) se observan comportamientos muy similares entre el soporte ácido y el catalizador monometálico de platino, y aunque la actividad del catalizador Pt/H-Beta es mayor, también lo es la producción de especies menores y mayores de C₅, como se observa en la siguiente tabla, para tiempo inicial. Esto hace que el soporte ácido se muestre ligeramente más selectivo hacia la formación de isopentano (37,21 %), con respecto al catalizador monometálico de platino (35,95 %), a pesar de que el rendimiento en este último catalizador es mayor.

Tabla N° 14: Conversión, selectividad y rendimiento del soporte ácido H-Beta y del catalizador Pt/H-Beta a tiempo inicial, en la reacción de hidroisomerización de n-pentano (T= 280 °C, VEHP= 3,74 h⁻¹, P_{H2}/P_{n-C5}=3,82, m_{catalizador}=50 mg).

Pt/H-Beta	15,55	9,99	2,25	27,79
Rendimiento				
Catalizador	Menores de C₅	Isopentano	Mayores de C₅	Conversión
H-Beta	13,94	9,20	1,59	24,73

Este comportamiento es atribuible a la mayor acidez del catalizador monometálico de platino, con respecto al soporte H-Beta, específicamente a la mayor disponibilidad de sitios ácidos fuertes, como se reportó en el análisis por TPD-NH₃. Además, el platino es un metal activo en la hidrogenólisis, en especial cuando las partículas son de gran tamaño [Moretti y Sachtler, 1988], como las detectadas en este catalizador por TEM, lo que puede estar contribuyendo a la cantidad de productos menores de C₅ detectados. Como se encuentra en la [Tabla N° 13](#), la actividad residual calculada para el soporte ácido es un poco menor a la determinada para el catalizador Pt/H-Beta, pero son muy similares entre si, además de ser las más bajas para todos los sólidos evaluados, lo que seguramente está relacionado con la formación de residuos carbonosos, dada la importancia de las reacciones de craqueo/hidrogenólisis [Droguett, 1983].

En la [Figura N° 21](#) se muestra que para el catalizador monometálico de platino, el isopentano y los productos menores de C₅ son los principales en un amplio rango de conversión: a conversiones menores de 42 % el producto más abundante es el isopentano, pero para conversiones superiores, los productos de craqueo pasan a ser los de mayor producción. Esto implica que un aumento en la conversión del catalizador Pt/H-Beta esta directamente ligada al favorecimiento de reacciones de craqueo/hidrogenólisis. La mayor conversión, obtenida al disminuir la velocidad espacial, es esperada, debido al incremento del tiempo que pasan las especies químicas en contacto con el catalizador, y por tanto con sus sitios activos; sin embargo, un incremento tan significativo de los productos menores de C₅ parece indicar que la mayor cantidad de estos sitios activos son sitios ácidos fuertes, afines al craqueo; por tanto, a mayor tiempo de contacto, mayor tiempo pasará el ión carbenio formado en los sitios ácidos, existiendo entonces mayor probabilidad de que ocurra craqueo en lugar del rearrreglo hacia el isómero ramificado, y esto es lo que se evidencia a conversiones mayores de 42 %, es decir, a bajas velocidades espaciales.

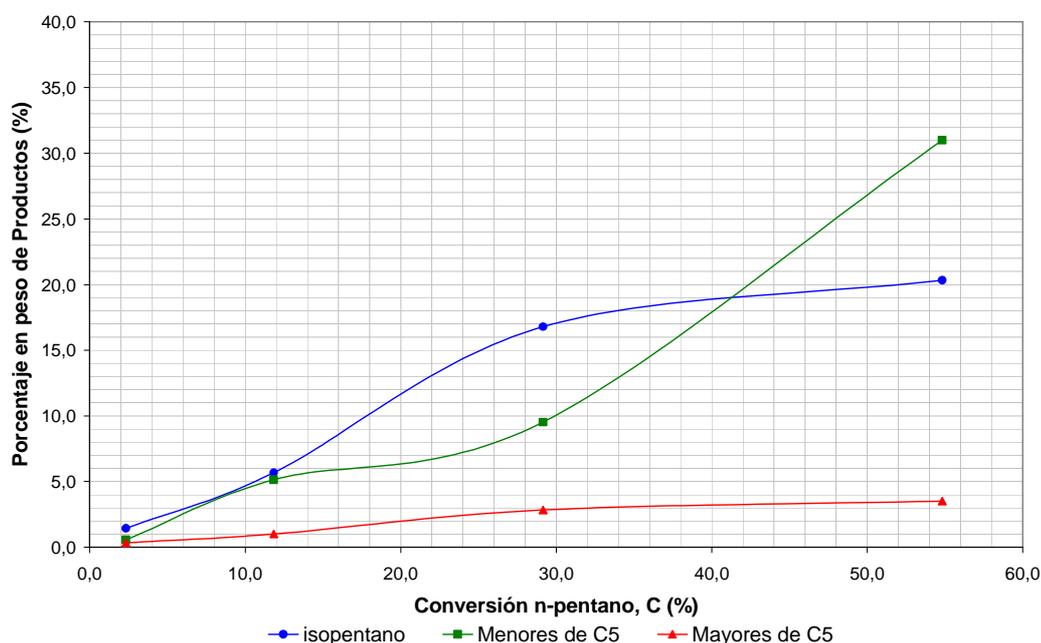


Figura N° 21: Distribución de productos en función de la conversión de n-C₅ para el catalizador Pt/H-Beta (T= 280 °C, P_{H₂}/P_{n-C₅}=3,82, 60 minutos de reacción).

Los pocos cambios generados por la introducción del platino con respecto a las características catalíticas del soporte, bajo las mismas condiciones de reacción, sumado al hecho de que a diferentes conversiones existe una producción importante de especies menores de C₅, lleva a pensar que en dicho catalizador, la función ácida es la que prevalece en la transformación de n-pentano. Es muy probable que la principal causa de esto sea la baja disponibilidad de átomos de platino para desempeñar su rol hidro/deshidrogenante, según lo observado por TEM y en la reacción de hidrogenación de tolueno, y atribuido a una baja dispersión. Entonces, existiría una deficiencia de sitios metálicos en el catalizador Pt/H-Beta, generando un desbalance entre las funciones ácida y metálica, predominando la función ácida, lo que desfavorece el mecanismo bifuncional para la producción del isómero ramificado y favorece las reacciones propias de la función ácida, como el craqueo.

En la Figura N° 22 se observa que los catalizadores bimetalicos Pt-Cu muestran una alta selectividad hacia el isopentano, separándose de manera notable del

resto de los catalizadores y del soporte ácido, al ser comparados bajo las mismas condiciones de reacción.

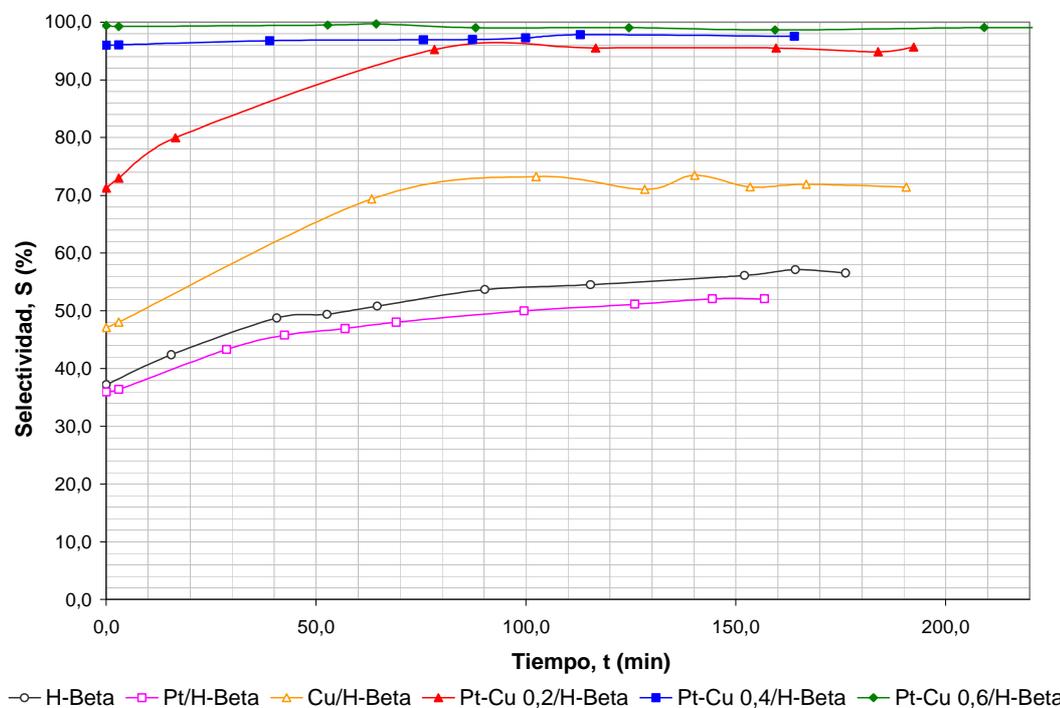


Figura N° 22: Selectividad hacia i-pentano en la reacción de hidroisomerización de n-pentano de todos los catalizadores evaluados ($T=280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{VEHP}=3,74\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{n-C}_5}=3,82$, $m_{\text{catalizador}}=50\text{ mg}$).

Para las condiciones de comparación base, el catalizador Pt-Cu 0,6/H-Beta es el más selectivo hacia la producción de isopentano (mayor a 99 %), aunque es el menos activo de todos los catalizadores (Tabla N° 13), con una conversión inicial de apenas 10,28 %, lo que seguramente está relacionado con efectos geométricos de recubrimiento del platino por cobre y/o efectos del tipo electrónico, como se discutió anteriormente. Con el catalizador Pt-Cu 0,4/H-Beta se obtiene una mayor conversión a tiempo cero (56,58 %), con muy alta selectividad (entre 96 y 97,5 %), pero es menos activo que el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta, que presenta una conversión inicial de 72,62 %. La diferencia en actividad para estos últimos catalizadores puede ser atribuida a la presencia de efectos del tipo electrónico del cobre sobre el platino, lo que disminuye levemente su actividad hidro/deshidrogenante [Melo y otros, 2002].

Entonces, el incremento de la carga de cobre afecta de manera significativa la selectividad hacia la hidroisomerización de n-pentano de los catalizadores del tipo Pt-Cu/H-Beta, notándose una disminución de la formación de productos secundarios, en especial la de especies menores de C₅ (principal subproducto sobre todos los catalizadores estudiados), aunque también se afecta negativamente la conversión global. Esto se observa más claramente en la siguiente figura, donde se compara el rendimiento de cada grupo de productos para los tres catalizadores bimetalicos, tanto a tiempo inicial como a las dos horas de reacción.

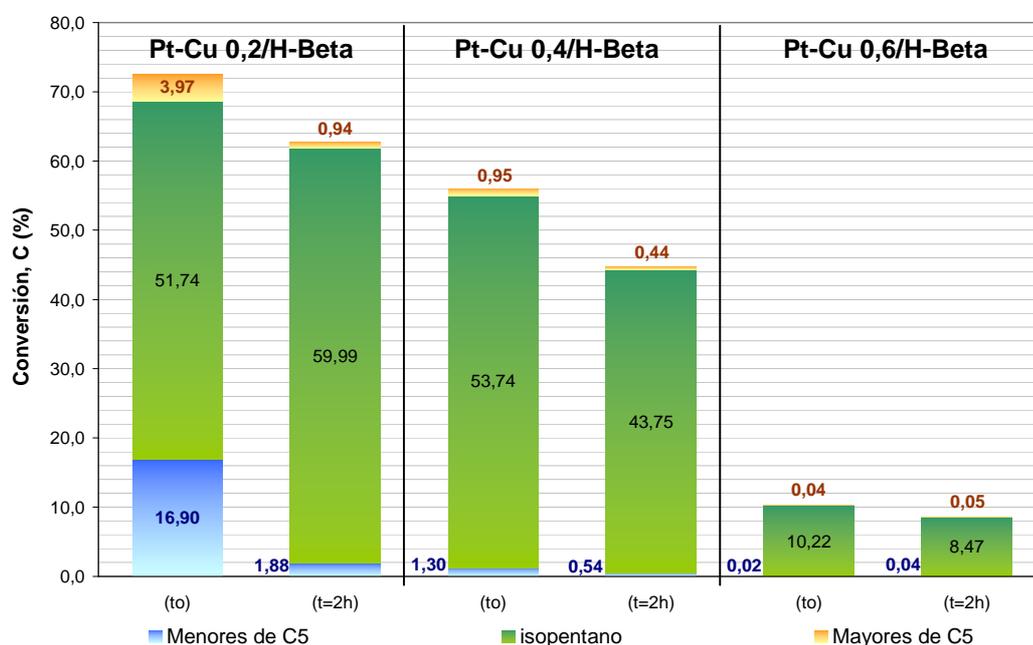


Figura N° 23: Conversión total y rendimiento hacia los productos de la reacción de hidroisomerización de n-pentano a tiempo inicial y dos horas de reacción, para los catalizadores bimetalicos con distintas fracciones atómicas de cobre, evaluados a las mismas condiciones de reacción (T= 280 °C, VEHP= 3,74 h⁻¹, P_{H₂}/P_{n-C₅}=3,82, m_{catalizador}=50 mg).

En el catalizador con menor fracción de cobre (0,28) la selectividad aumenta de manera notable (de 71,2 a 95,6 %) según la Figura N° 22, mientras que el rendimiento hacia isopentano se incrementa con el tiempo, pasando de 51,74 y 59,99 %, a diferencia de los demás catalizadores bimetalicos, en los cuales el rendimiento disminuye (Figura N° 23); en este mismo periodo los subproductos menores de C₅ si disminuyen su rendimiento notablemente (de 16,90 a 1,88 %), al

igual que los productos de mayor peso molecular, pasando de un rendimiento de 3,97 a 0,94 %. El incremento en la producción de isopentano de manera paralela a la reducción de las especies colaterales hace intuir que la formación de dichos subproductos en este catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta, se lleva a cabo a costas del producto principal, es decir, del isopentano, lo cual podría explicarse con una cantidad inicial significativa de sitios ácidos del tipo Brønsted, en los cuales una parte de la iso-olefina formada es craqueada, o en menor grado oligomerizada; estos sitios ácidos pueden quedar rápidamente pasivados o desactivados por la formación de residuos carbonosos, consecuencia de las reacciones secundarias, con lo que se equilibra la cantidad de sitios ácidos con respecto a los metálicos, y se minimiza la reacción de craqueo, favoreciéndose así en lo siguiente la transformación de la iso-olefina en isopentano.

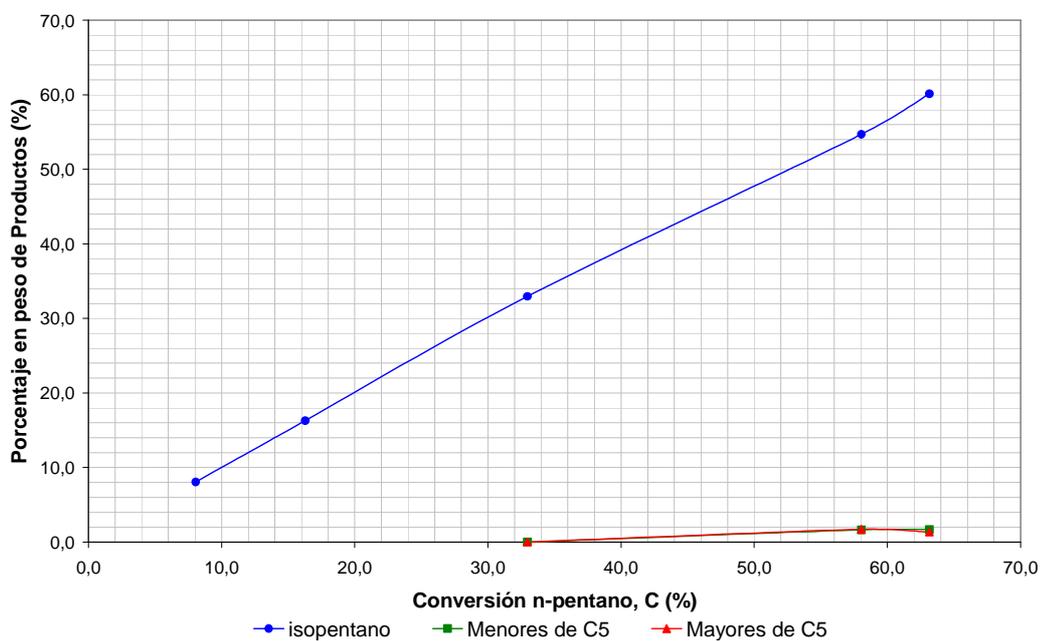
La poca ocurrencia de reacciones colaterales durante el tiempo de reacción en los catalizadores bimetalicos, con un efecto positivo en la selectividad gracias a la presencia de cobre, es posiblemente consecuencia de la pasivación de la actividad hacia la hidrogenólisis del platino, cuya inhibición representa una menor competencia para las reacciones de hidro/deshidrogenación en el metal [Hamid y otros, 2000]. Se ha reportado que es posible disminuir la actividad hidrogenolizante de metales como el platino, sin afectar en gran medida su actividad hidrogenante, y esto debido a que la hidrogenólisis requiere de mucha mayor cantidad de sitios activos que la hidrogenación [Bond, 1987]. Además, Scirè y colaboradores (2006), reportaron que la adición de cobre a catalizadores Pt/H-Beta tiene un efecto positivo en la conversión de n-butano, al reducir la reacción secundaria de hidrogenólisis.

Por otro lado, si se considera que las reacciones que producen especies mayores a C₅, relacionadas con los sitios ácidos, también disminuyen al aumentar la cantidad de cobre (y también la carga de metal total en el catalizador), puede suponerse que efectivamente se pasivan sitios ácidos del soporte, coincidiendo con lo discutido al presentar los análisis de TPD de amoniaco, al observar que el catalizador

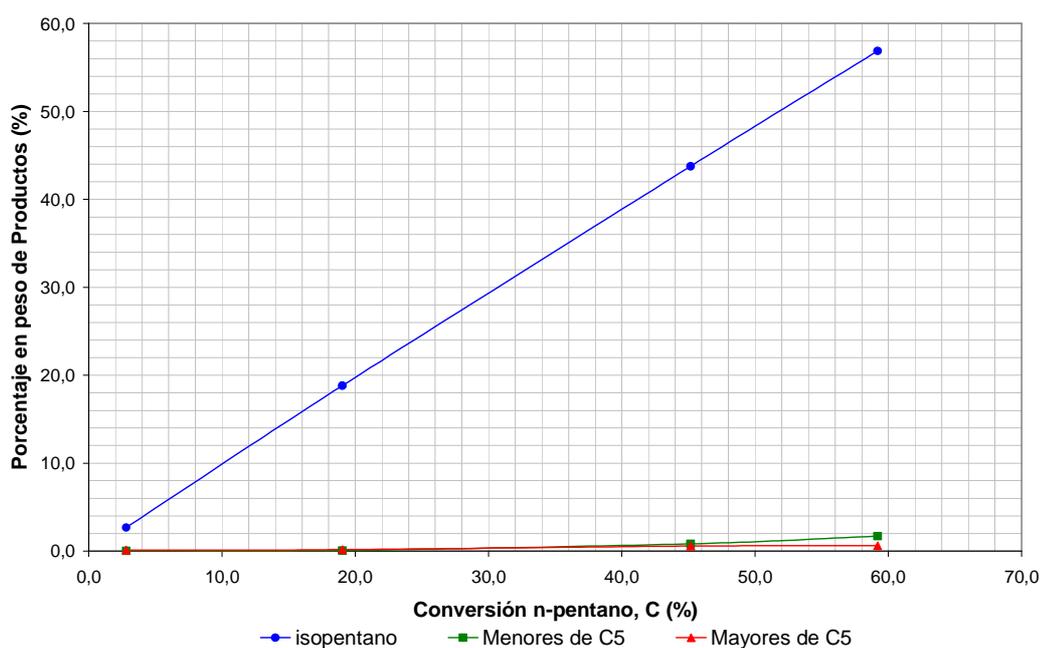
monometálico de platino es ligeramente más abundante en sitios ácidos que el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta.

Es evidente que la menor ocurrencia de reacciones colaterales que pueden favorecer la formación de residuos carbonosos, ayuda a mantener la estabilidad del catalizador, explicando entonces el porque los catalizadores bimetalicos son los que cuentan con una mayor actividad residual, como se reportó en la [Tabla N° 13](#).

Ahora bien, los catalizadores Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta, no son solo los más activos de los catalizadores bimetalicos, también son los más activos en la transformación de n-pentano de todos los catalizadores estudiados a las mismas condiciones base, incluido el soporte ácido ([Tabla N° 13](#)). Como se observa en las siguientes gráficas de distribución de productos, la actividad en estos catalizadores está relacionada directamente a la producción de isopentano, para todas las conversiones estudiadas.



(a)



(b)

Figura N° 24: Distribución de productos en función de la conversión de n-C₅ para el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta (a) y Pt-Cu 0,4/H-Beta (b) (T= 280 °C, P_{H₂}/P_{n-C₅}=3,82, 60 minutos de reacción).

En la Figura N° 24, se observa claramente que el producto primario para los dos catalizadores bimetalicos Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta, es el isopentano,

y su producción se incrementa con la conversión. Las reacciones colaterales también se incrementan con la conversión en estos catalizadores; sin embargo, el efecto es mucho menos marcado que en el catalizador Pt/H-Beta, siendo muy poco significativas las cantidades de subproductos, lo que indicaría que, al aumentar la conversión por un mayor tiempo de contacto entre el catalizador y el n-pentano, se favorece solo el mecanismo bifuncional para la transformación en isopentano, sin mayor efecto en las reacciones colaterales, atribuibles a los sitios ácidos. Esto implicaría que en dichos catalizadores existe una buena proporción entre los sitios ácidos y sitios metálicos disponibles para la transformación del n-pentano.

Las diferencias entre el comportamiento de los catalizadores más activos Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta, y el del catalizador Pt/H-Beta se observan más claramente al comparar la distribución de productos obtenidos con cada catalizador a isoconversión, lo que se resume en la siguiente tabla.

Tabla N° 15: Distribución de productos a isoconversión para los catalizadores Pt/H-Beta, Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta.

Conversión	Productos	Catalizador		
		Pt/H-Beta	Pt-Cu 0,2/H-Beta	Pt-Cu 0,4/H-Beta
10 %	Menores de C ₅	4,4	0,0	0,0
	Isopentano	4,8	10,0	10,0
	Mayores de C ₅	0,9	0,0	0,0
20 %	Menores de C ₅	6,2	0,0	0,1
	Isopentano	11,8	20	19,8
	Mayores de C ₅	2,0	0	0,1
30 %	Menores de C ₅	10,0	0,0	0,4
	Isopentano	17,1	30,0	29,2
	Mayores de C ₅	2,9	0,0	0,4
40 %	Menores de C ₅	17,9	0,4	0,6
	Isopentano	18,9	39,2	38,9
	Mayores de C ₅	3,2	0,4	0,5
50 %	Menores de C ₅	26,9	1,1	1,1
	Isopentano	19,8	47,8	48,2
	Mayores de C ₅	3,3	1,1	0,7

Se puede apreciar claramente que los catalizadores bimetálicos Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta son mucho más selectivos a la

hidroisomerización de n-pentano que el catalizador monometálico de platino, en todo el rango de conversiones estudiadas, lo que pone en evidencia el efecto positivo de una pequeña cantidad de cobre en catalizadores del tipo Pt/H-Beta. De hecho, puede observarse un mejor desempeño en el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta, con la menor fracción de cobre ($X_{Cu}=0,28$), ya que los subproductos comienzan a aparecer a conversiones mucho mayores (>30 %), que en el catalizador Pt-Cu 0,4/H-Beta ($X_{Cu}=0,46$).

Para explicar las diferencias entre los catalizadores Pt-Cu 0,2/H-Beta, Pt-Cu 0,4/H-Beta, y Pt/H-Beta, es necesario relacionar lo observado en las reacciones de transformación de n-pentano, con los resultados de las caracterizaciones realizadas. En primer lugar, en la [Figura N° 25](#) se compara el comportamiento de los catalizadores evaluados en la conversión de n-pentano bajo las mismas condiciones base, con sus actividades respectivas en la reacción de hidrogenación de tolueno. Se observa una clara coincidencia del comportamiento de los catalizadores en ambas reacciones, según la fracción de cobre, registrándose un máximo de actividad hidrogenante y en la transformación de n-pentano, correspondiente al catalizador bimetálico Pt-Cu 0,2/H-Beta.

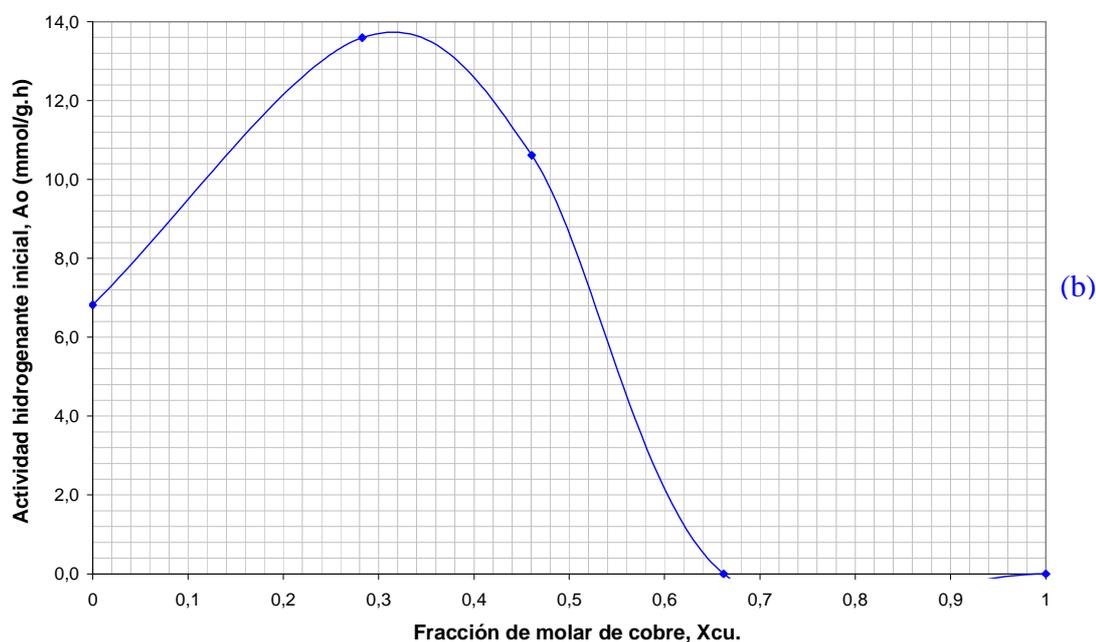
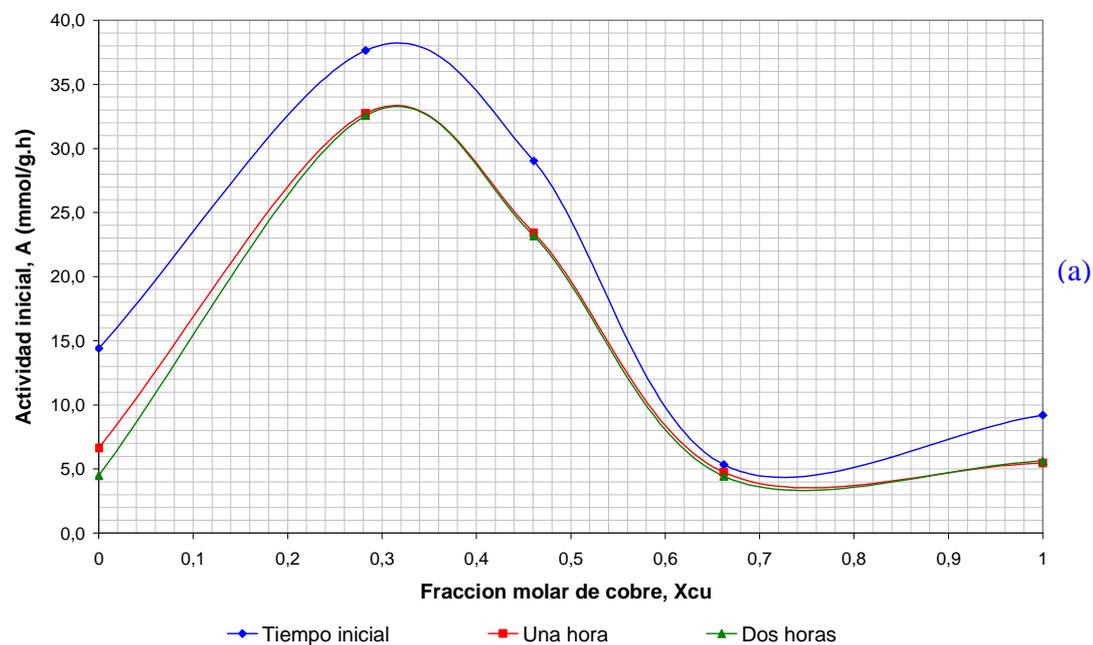


Figura N° 25: (a) Actividad en la reacción de hidroisomerización de $n-C_5$ y (b) en la reacción de hidrogenación de tolueno, en función de la fracción molar de cobre en los catalizadores estudiados.

Es necesario recordar que en la transformación de n -pentano, actúan tanto la función ácida del soporte, como la hidro/deshidrogenante aportada por el platino,

mientras que la reacción modelo de hidrogenación de tolueno, solo depende de la función metálica [Morales y otros, 2005]. Entonces, la coincidencia de comportamientos de los distintos catalizadores mono y bimetálicos en estas dos reacciones lleva a pensar que la función metálica hidro/deshidrogenante puede ser la limitante, ya que es la que parece definir el desempeño de los mismos. Esta hipótesis se ve reforzada por los resultados de TPD de amoníaco, que reportan una distribución de sitios ácidos muy similar entre el catalizador Pt/H-Beta y el catalizador bimetálico Pt-Cu 0,2/H-Beta, y sin embargo existen contrastes muy marcados entre su actividad y selectividad, siendo así la función metálica la que marca la diferencia.

Entonces, los comportamientos tan distintos entre los catalizadores bimetálicos Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta con respecto al catalizador monometálico Pt/H-Beta, solo pueden ser explicados en función de los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas por TEM, y la reacción de hidrogenación de tolueno, en donde efectivamente se encuentra una mayor disponibilidad de platino en el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta, con respecto al catalizador Pt/H-Beta, lo que se atribuyó a una mayor dispersión.

Por otra parte, al igual que en la reacción de hidrogenación de tolueno, se observa que el catalizador Pt-Cu 0,4/H-Beta es más activo que el catalizador monometálico de platino en la transformación de n-pentano, también por una mayor disponibilidad del metal hidro/deshidrogenante, pero es menos activo que el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta, lo que está relacionado con efectos del tipo electrónico por una mayor fracción de cobre, lo que reduce su afinidad por el hidrógeno [Hamid y otros, 2000], disminuyendo así su actividad hidrogenante [Melo y otros, 2002], tal como fue discutido previamente.

La mayor disponibilidad de platino en los catalizadores bimetálicos con menores fracciones de cobre, permite alcanzar un buen equilibrio entre la función ácida del soporte y la metálica, favoreciendo la reacción de hidroisomerización de pentano a través del mecanismo bifuncional, explicando así los altos rendimientos en

isopentano alcanzados con los catalizadores Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta aún a altas conversiones, a diferencia del catalizador monometálico de platino, en donde, como se discutió anteriormente, existe un desbalance entre las funciones ácida y metálica.

En reacciones de hidroisomerización, Jordão, Simões y Cardoso (2007), encontraron también efectos positivos debidos a la presencia de un segundo metal, en sus estudios de la transformación de n-hexano con catalizadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY con cargas metálicas totales entre 1 y 2 % en peso, preparados por intercambio iónico simultáneo, donde detectaron una actividad superior en los catalizadores bimetálicos que contenían fracciones atómicas entre 0,1 y 0,2 de platino, en comparación con el catalizador monometálico de Pt, así como un alto rendimiento hacia isómeros biramificados, lo que atribuyeron a efectos electrónicos del níquel sobre el platino, y a una mejora en la dispersión por la disminución en el tamaño de partícula promedio, con respecto al catalizador Pt/HUSY, detectado en análisis de HRTEM. Otros investigadores han encontrado mejoras en la actividad y selectividad al estudiar sistemas Pt-Cu, con respecto a catalizadores monometálicos de platino, aunque en reacciones diferentes, pero que también dependen de la actividad hidrogenante de la fase metálica soportada en zeolitas, como el hidrocrqueo de n-pentano [Borges y Díaz, 2003], hidrogenación de *p*-cloronitrobenzoceno [Han, Zhou, Lai y Zheng, 2004], y transformación de metilciclopentano [Moretti y Sachtler, 1989].

Finalmente, los catalizadores Cu/H-Beta y Pt-Cu 0,6/H-Beta presentan la menor actividad del grupo de catalizadores bifuncionales, bajo las condiciones de reacción base, seguramente debido a la falta de una función hidro/deshidrogenante activa, dado que en el primero de ellos, la energía de activación necesaria para que el cobre actúe en la deshidrogenación es muy alta, y el segundo parece estar afectado por efectos electrónicos y/o geométricos, como se indicó previamente. Sin embargo, el tipo de productos obtenidos en ambos catalizadores es muy diferente, siendo mucho mayor la selectividad hacia isopentano en el catalizador Pt-Cu 0,6/H-Beta que

en el monometálico de cobre, con el que se obtiene una cantidad importante de productos colaterales, principalmente menores de C₅, tal y como se observa en la siguiente tabla para tiempo inicial de reacción.

Tabla N° 16: Conversión, selectividad y rendimiento de los catalizadores Pt-Cu 0,6/H-Beta y Cu/H-Beta a tiempo inicial, en la reacción de hidroisomerización de n-pentano (T= 280 °C, VEHP= 3,74 h⁻¹, P_{H2}/P_{n-C5}=3,82, m_{catalizador}=50 mg).

Catalizador	Selectividad			Rendimiento			Conversión
	Menores de C5	Isopentano	Mayores de C5	Menores de C5	Isopentano	Mayores de C5	
Pt-Cu 0,6/H-Beta	0,20	99,39	0,41	0,02	10,22	0,04	10,28
Cu/H-Beta	48,43	47,07	4,51	8,61	8,37	0,80	17,77

Considerando que el cobre no tiene actividad hidrogenolizante ni hidro/deshidrogenante apreciable, a las condiciones de reacción estudiadas [Sinfelt, 1973], la conversión del catalizador Cu/H-Beta, y en especial la gran cantidad de productos menores y mayores de C₅, son consecuencia de la actividad de los sitios ácidos presentes en el soporte, Así mismo, teniendo en cuenta que no existe en el catalizador bimetálico formación apreciable de productos distintos al isopentano, es posible afirmar que el catalizador Pt-Cu 0,6/H-Beta posee menor acidez que el catalizador Cu/H-Beta, y de allí su menor conversión. La explicación de esta diferencia en la acidez puede estar relacionada con el contenido metálico de ambos catalizadores: mientras el catalizador Cu/H-Beta tiene mayor cantidad de cobre (0,5 % p/p), el catalizador Pt-Cu 0,6/H-Beta tiene mayor cantidad de metal total (0,625 % p/p). Siendo así, los metales introducidos en dicho catalizador bimetálico pueden haber neutralizado una mayor cantidad de sitios ácidos del soporte, o bien pueden dificultar el acceso del reactivo y de los intermediarios a los mismos, disminuyendo entonces la actividad del catalizador y las reacciones colaterales.

IV.3.2. Variación de la Temperatura de Reacción.

Este breve análisis de la influencia de la variación de la temperatura se realizó para el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta. A continuación los resultados según el parámetro catalítico analizado.

IV.3.2.1. Conversión y selectividad

Se llevó a cabo la reacción de hidroisomerización de n-pentano bajo las mismas condiciones base (presión atmosférica, VEHP= 3,74 h⁻¹, y P_{H2}/P_{n-C5}=3,82, m_{catalizador}=50 mg), pero modificando la temperatura de reacción, estudiando el desempeño del catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta a 260 °C y 300 °C. En la Figura N° 26 se resumen los resultados obtenidos en cuanto a actividad y selectividad.

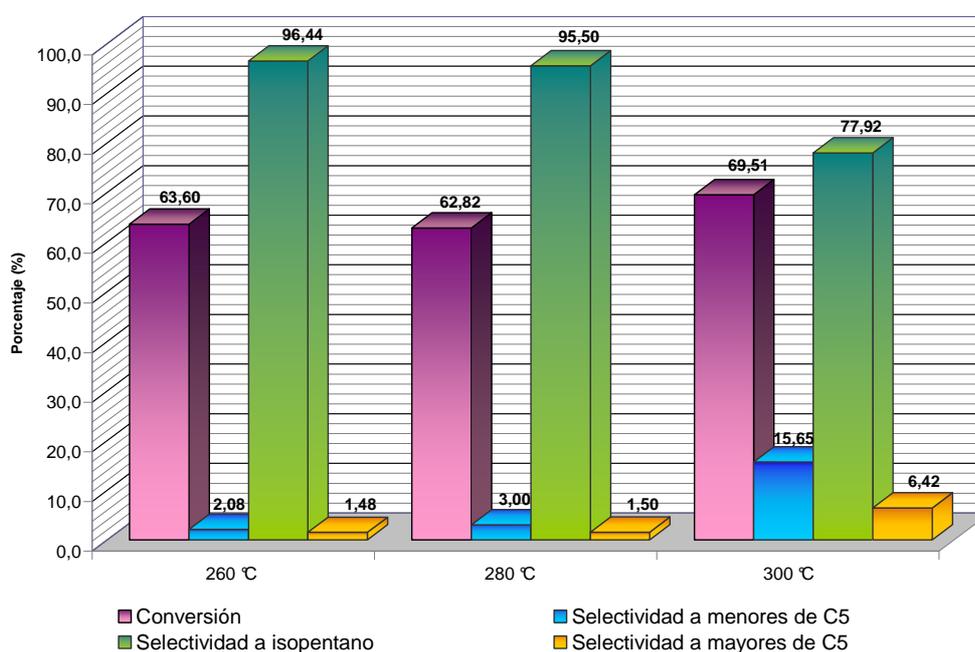


Figura N° 26: Conversión y selectividad hacia isopentano, productos menores de C₅ y productos mayores de C₅ en la reacción de hidroisomerización de n-C₅ del catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta a diferentes temperaturas (VEHP= 3,74 h⁻¹, P_{H2}/P_{n-C5}=3,82) y 120 minutos de reacción.

En este gráfico se aprecia que el aumento de la temperatura hasta 300 °C tiene un efecto considerable en el aumento de la conversión, resultado esperado dado que la velocidad de las reacciones se ve incrementada con la temperatura. Sin embargo, no existe una diferencia considerable entre la conversión a 260 °C y a 280 °C; aún así, a 260 °C, existe una mayor selectividad hacia la producción de isopentano con respecto a la reacción a 280 °C.

Por otra parte, como también era de esperar, en la reacción a 300 °C se obtiene una menor selectividad hacia *i*-C₅, junto a un notable aumento en la selectividad hacia los productos colaterales, con respecto a lo observado a 280 y 260 °C, siendo entonces la mayor conversión una consecuencia del aumento de velocidad de las reacciones de craqueo/hidrogenólisis y de oligomerización.

La poca diferencia en la selectividad y conversión obtenida al estudiar la reacción a 260 °C y 280 °C es una evidencia de la alta actividad del catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta, y permite pensar en la conveniencia de estudios a temperaturas aun menores, con el fin de observar su comportamiento y poder estimar una temperatura de reacción óptima, que sería la mas baja posible que permita alcanzar una alta selectividad, pero manteniendo una buena conversión.

IV.3.2.2. Estabilidad.

Según la actividad residual calculada para cada catalizador (Tabla N° 17), la estabilidad del catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta es similar a 280 °C y a 300 °C, pero la mayor estabilidad se encuentra a 260 °C, lo que puede atribuirse a la menor ocurrencia de reacciones colaterales que promueven la formación de coque. En base a esto y a los resultados discutidos previamente, puede decirse que resulta mas conveniente trabajar a 260 °C con este catalizador, lo que además presenta una ventaja técnica considerable, al permitir condiciones de reacción menos drásticas, recordando que la principal desventaja de las zeolitas, frente a los catalizadores de primera generación empleados en la industria para la isomerización de parafinas, es precisamente la necesidad de operar a temperaturas mayores para favorecer la actividad.

Tabla N° 17: Actividad residual para el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta a diferentes temperaturas en la reacción de hidroisomerización de n-pentano a 160 minutos de reacción (VEHP= 3,74 h⁻¹, P_{H2}/P_{n-C5}=3,82).

Temperatura (°C)	Actividad residual, A _R (A _t /A _o)
260	0,90
280	0,87
300	0,88

CONCLUSIONES

Luego de discutir y analizar los resultados obtenidos durante la ejecución práctica de este Trabajo Especial de Grado, es posible concluir lo siguiente:

✓ La técnica de introducción de la fase metálica por intercambio-(co)impregnación por competición resulta adecuada para preparar catalizadores con fases metálicas soportadas en zeolita Beta, considerando el hecho de que no se producen grandes partículas metálicas que puedan afectar el área superficial del soporte, y de que las cantidades de metal introducidas corresponden bastante bien a las deseadas.

✓ Los tratamientos térmicos de calcinación y reducción necesarios para la preparación de los catalizadores bifuncionales metal-ácido, realizados bajo las condiciones empleadas en este trabajo, no comprometen la estabilidad de la estructura zeolítica.

✓ Un mayor contenido de cobre y carga metálica total en los catalizadores bifuncionales, parece disminuir la acidez debida al soporte.

✓ La actividad hidrogenante en los catalizadores bimetálicos Pt-Cu/H-Beta, así como su capacidad de transformación del n-pentano bajo las condiciones estudiadas, disminuye con el aumento de la cantidad de cobre introducida, debido a efectos del tipo electrónico y/o geométrico.

✓ Una pequeña fracción atómica de cobre, entre 0,28 y 0,46, representando un porcentaje en peso entre 0,05 y 0,10 %, aportan beneficios claros en la actividad hidrogenante del catalizador Pt/H-Beta, probablemente relacionados con una mayor dispersión del platino en el soporte.

✓ Una alta cantidad de cobre introducida al catalizador bifuncional de platino soportado en zeolita beta, como ocurre en el catalizador bimetálico con fracción

atómica de cobre de aproximadamente 0,66 (0,24 % en peso), lleva a la ocurrencia de efectos geométricos de recubrimiento del platino, con lo que la actividad hidrogenante del catalizador queda anulada.

✓ Aunque todos los sólidos evaluados mostraron ser activos hacia la hidroisomerización de n-pentano, los catalizadores bifuncionales bimetálicos con menores fracciones de cobre, Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta, ofrecen la mayor conversión, selectividad y estabilidad, mostrando que poseen un buen equilibrio entre las funciones ácida y metálica, con lo que resultan ser muy adecuados para su uso en la catálisis de esta reacción.

✓ Las funciones ácida y metálica parecen estar desbalanceadas en el catalizador monometálico Pt/H-Beta, predominando la función ácida, lo que favorece las reacciones colaterales, en especial el craqueo, afectando en gran medida la estabilidad del catalizador y su rendimiento hacia el isopentano.

✓ El estudio a isoconversión y la distribución de productos permitió establecer que el producto primario en la transformación de n-pentano sobre los catalizadores bimetálicos Pt-Cu 0,2/H-Beta y Pt-Cu 0,4/H-Beta, es el isopentano, mientras que en el catalizador monometálico Pt/H-Beta, el isopentano y los productos de craqueo/hidrogenólisis son los principales.

✓ El catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta mostró mayor selectividad que el catalizador Pt-Cu 0,4/H-Beta en un amplio rango de conversiones, y también resultó ser más estable bajo las condiciones base de comparación. De esto se concluye que el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta es el más adecuado de los preparados, para llevar a cabo la reacción de hidroisomerización de n-pentano.

✓ El catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta demostró mantener una alta actividad y selectividad, y ser más estable a 260 °C, con respecto a la mayor temperatura usada a

condiciones base (280 °C), y recomendada en otras investigaciones [Calcurián, 2007]. Esto muestra que este catalizador puede ser una buena opción a escalas industriales al presentar alta actividad a relativamente bajas temperaturas de operación.

✓ Queda clara la conveniencia del uso de la zeolita beta como soporte en los catalizadores de hidroisomerización. También es evidente el efecto positivo de una pequeña cantidad de cobre en los catalizadores Pt/H-Beta en las propiedades catalíticas estudiadas (actividad, selectividad y estabilidad). Esto puede representar la posibilidad de reducción de costos con respecto a los catalizadores monometálicos a nivel industrial, al sustituir parte del contenido de metal precioso altamente costoso por un metal de menor precio, como el cobre, o bien, mejorar el rendimiento y selectividad hacia el isopentano del catalizador, manteniendo el mismo contenido de platino, disminuyendo así costos de purificación de los productos.

RECOMENDACIONES

Luego de discutir y analizar los resultados obtenidos durante la ejecución práctica de este Trabajo Especial de Grado, es posible recomendar lo siguiente:

✓ Considerando el fenómeno observado en cuanto a la menor acidez fuerte del soporte H-Beta, con respecto a los catalizadores bifuncionales estudiados por TPD de amoníaco, es recomendable realizar un análisis de TPD de piridina acoplado a IR, con el fin de determinar las cantidades de sitios ácidos Brønsted y Lewis en cada catalizador, y correlacionarlos con los resultados obtenidos, para verificar la teoría de la ocurrencia de deshidroxilación en el soporte H-Beta, por alta temperatura.

✓ Es importante estudiar la acidez de los catalizadores bifuncionales no analizados, con el fin de observar el efecto del incremento de la carga de cobre en la acidez, y confirmar las posibles diferencias de acidez discutidas.

✓ Teniendo en cuenta que la microscopia electrónica de transmisión (TEM) no discrimina entre los distintos tipos de partículas metálicas que están presentes en catalizadores bimetalicos, se recomienda el uso de otras técnicas para estimar la dispersión de la fase metálica activa en este tipo de catalizadores, como la quimisorción de CO o de hidrógeno, ya que los resultados arrojados por estas técnicas solo dependen de la cantidad de átomos disponibles del metal activo, en este caso platino, y además son un análisis global y no puntual como TEM, haciéndolo más confiable.

✓ Se recomienda la aplicación del análisis de XPS, ya que permitiría determinar el estado de oxidación de las especies presentes en la superficie de los catalizadores, pudiendo así estudiar la presencia de interacciones Pt-Cu en los sólidos preparados, identificando la presencia o no de aleaciones.

- ✓ Podría resultar conveniente realizar estudios de estabilidad catalítica durante más horas de reacción, y/o regeneración de los sólidos con mejor comportamiento catalítico, ya que esto complementaría el estudio catalítico de los sólidos.

- ✓ Se aconseja realizar el estudio de la reacción de hidroisomerización de n-pentano a temperaturas menores a 260 °C, con lo que sería posible estimar hasta que temperatura se mantiene un nivel de actividad considerable para el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta, con alta selectividad, cuestión de vital interés para la aplicación del catalizador a nivel macro.

- ✓ Se recomienda comparar los resultados obtenidos con catalizadores similares a los aquí preparados, pero que empleen un soporte zeolítico diferente, como la mordenita empleada a nivel industrial, con lo que se puede evaluar el grado de interferencia del soporte en los resultados obtenidos con los catalizadores bimetálicos, además de determinar si el uso del soporte zeolítico del tipo Beta efectivamente representa una opción adecuada frente a la mordenita.

- ✓ Para observar el efecto de la técnica de calcinación de los catalizadores bimetálicos, es recomendable comparar los resultados aquí obtenidos con los reportados para catalizadores bimetálicos similares, pero con una sola etapa directa de calcinación.

- ✓ Debido a los problemas prácticos y limitaciones que se presentan al introducir el n-pentano al sistema de reacción por saturación de la corriente de hidrógeno, es importante que en estudios posteriores se propongan otros mecanismos de inyección del reactivo al reactor, que permitan la cuantificación y un mejor control de los flujos.

APÉNDICES

APÉNDICE 1:

Ecuaciones empleadas para la cuantificación de los parámetros cinéticos de una reacción química.

Cuantitativamente, la conversión se puede definir como la cantidad de reactante transformada en relación a la cantidad de reactante inicial:

$$X = \frac{n_t}{n_o} * 100 \quad (\text{i})$$

donde X es la conversión expresada en porcentaje, n_t representa los moles transformados y n_o son los moles iniciales del reactivo.

Por otra parte, la actividad se puede calcular mediante la ecuación:

$$A = \frac{X \cdot Fr}{m} \cdot 10 \quad (\text{ii})$$

donde A es la actividad para la reacción de interés (mmol/h.g), Fr es el flujo molar del reactivo (mol/h) y m es la masa del catalizador (g) [Santander y Sarco Lira, 2007].

Tanto la selectividad como el rendimiento pueden ser calculados respectivamente por las siguientes ecuaciones:

$$S_{pd} = \frac{n_{pd}}{n_{pt}} \cdot 100 \quad (\text{iii})$$

$$R_{pd} = \frac{n_{pd}}{n_{totales}} \cdot 100 \quad (\text{iv})$$

donde S es la selectividad hacia la especie deseada, R es el rendimiento de la misma, n_{pd} son los moles del producto deseado o de interés, y n_{pt} son los moles de todos los productos obtenidos (deseados y colaterales), y $n_{totales}$ corresponde a los moles totales a la salida del reactor (productos y reactivo sin reaccionar). La suma de la selectividad corresponde al 100 %, mientras que la suma de los rendimientos de todos los componentes es igual a la conversión total del reactivo limitante.

Para determinar los parámetros catalíticos a partir de las áreas correspondientes a cada producto en los cromatogramas obtenidos experimentalmente, se pueden emplear las siguientes ecuaciones:

$$X = \frac{\text{Area}_{\text{total}} - \text{Area}_{\text{n-C}_5}}{\text{Area}_{\text{total}}} * 100 \quad (\text{v})$$

$$S_{\text{pd}} = \frac{\text{Area}_{\text{grupo}}}{\text{Area}_{\text{total}} - \text{Area}_{\text{n-C}_5}} \cdot 100 \quad (\text{vi})$$

$$R_{\text{pd}} = \frac{\text{Area}_{\text{grupo}}}{A_{\text{total}}} \cdot 100 \quad (\text{vii})$$

Donde

$\text{Area}_{\text{total}} = \sum$ Área de cada pico registrado

$\text{Area}_{\text{grupo}} = \sum$ Área de cada componente que forma el grupo de interés o producto deseado.

APÉNDICE 2:

Cálculos para el uso del saturador en las reacciones de hidroisomerización de n-pentano.

Determinación de las condiciones de reacción base:

Teniendo en cuenta que la presión parcial de n-pentano corresponde a la presión de vapor a la temperatura del baño (-5 °C), se puede calcular la presión parcial de pentano empleando la ecuación de Antoine para el n-pentano [Himmelblau, 1997]:

$$\log P_{nC5} = 6,85221 - \frac{1064,63}{T_{baño} + 232}$$

$$P_{nC5} = 10^{\left(6,85221 - \frac{1064,63}{T_{baño} + 232}\right)} \quad \text{(viii)}$$

Para -5 °C:

$$P_{nC5} = 10^{\left(6,85221 - \frac{1064,63}{-5 + 232}\right)}$$

$$P_{nC5} = 145,28 \text{ mmHg}$$

Considerando una presión total de 700 mmHg se tiene que:

$$P_{total} = 700 \text{ mmHg} = P_{nC5} + P_{H_2}$$

Por lo que:

$$P_{H_2} = 700 \text{ mmHg} - P_{nC5} \quad \text{(ix)}$$

Asumiendo gas ideal:

$$\frac{n_{H_2}}{n_{nC5}} = \frac{P_{H_2}}{P_{nC5}} \quad \text{(x)}$$

Sustituyendo (ix) en (x):

$$\frac{n_{H_2}}{n_{nC5}} = \frac{700 \text{ mmHg} - P_{nC5}}{P_{nC5}} \quad \text{(xi)}$$

$$\frac{n_{H_2}}{n_{nC5}} = \frac{700 \text{ mmHg} - 145,28 \text{ mmHg}}{145,28 \text{ mmHg}}$$

$$\frac{n_{H_2}}{n_{nC5}} = 3,82$$

Partiendo de la definición de velocidad espacial horaria en peso (WHSV):

$$WHSV = \frac{W_{\text{reactivo}}}{m} = \frac{F_{nC5} \cdot PM_{nC5}}{m}$$

Se determina el flujo molar despejando:

$$F_{nC5} = \frac{WHSV \cdot m}{PM_{nC5}} \quad (\text{xii})$$

Siendo:

$$WHSV = 3,74 \text{ h}^{-1}$$

$$PM_{nC5} = 72,151 \text{ g/mol}$$

$$m = 0,05 \text{ g}$$

$$F_{nC5} = \frac{3,74 \text{ h}^{-1} \cdot 0,05 \text{ g}}{72,151 \text{ g/mol}}$$

$$F_{nC5} = 0,00259 \text{ mol/h}$$

Usando la relación molar de hidrogeno a pentano:

$$F_{H_2} = \left(\frac{n_{H_2}}{n_{nC5}} \right) \cdot F_{nC5} \quad (\text{xiii})$$

$$F_{H_2} = 3,82 \cdot 0,00259 \text{ mol/h}$$

$$F_{H_2} = 0,00989 \text{ mol/h}$$

Aplicando la ecuación de gases ideales:

$$V_{H_2} = \frac{F_{H_2} \cdot R \cdot T_{\text{ambiente}}}{P_{\text{ambiente}}} \quad (\text{xiv})$$

Siendo:

$$R = 0,082 \text{ atm.L/mol.K}$$

$$P_{\text{ambiente}} = 700 \text{ mmHg} = 0,921 \text{ atm}$$

$$T_{\text{ambiente}} = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$$

$$V_{H_2} = \frac{0,00989 \text{ mol/h} \cdot 0,082 \text{ atm.L/mol.K} \cdot 298 \text{ K}}{0,921}$$

$$V_{H_2} = 0,263 \text{ L/h} = 4,38 \text{ mL/min}$$

Determinación de la velocidad espacial según la masa de catalizador:

Teniendo en cuenta que la temperatura del baño del saturador y el flujo de hidrogeno permanece constante en todas las experiencias, se recalcula la velocidad espacial a partir de la ecuación:

$$VEHP = \frac{F_{nC5} \cdot PM_{nC5}}{m_i} \quad (xv)$$

Lista de símbolos:

Variables:

- ✓ P: Presión (mmHg).
- ✓ T: Temperatura (°C).
- ✓ n: moles (mol).
- ✓ VEHP: Velocidad espacial horaria en peso (h^{-1})
- ✓ F: Flujo molar.
- ✓ m: masa de catalizador (g).
- ✓ PM_{nC5} : peso molecular de n-pentano.
- ✓ V: Flujo volumétrico

Subíndices:

- ✓ nC5: Variable referida al n-pentano.
- ✓ H_2 : Variable correspondiente al hidrógeno.
- ✓ ambiente: Condiciones de medición o ambientales.
- ✓ i: Referido a la masa de catalizador en un ensayo i.

APÉNDICE 3:

Cálculos para la preparación de las soluciones de las sales precursoras de las fases metálicas, en la preparación de los catalizadores mono y bimetalicos por el método de intercambio-impregnación/co-impregnación por competición.

Cálculo de la masa del precursor de platino en catalizadores Pt/H-β y Pt-Cu/H-β:

Partiendo de un porcentaje en masa de platino fijo en todos los sólidos, se define:

$$\% \text{Pt} = \frac{m_{\text{Pt}}}{m_{\text{Pt}} + m_{\text{zeolita}}} \cdot 100$$

$$m_{\text{Pt}} = \frac{\% \text{Pt} \cdot m_{\text{zeolita}}}{100 - \% \text{Pt}} \quad (\text{xvi})$$

En un mol del complejo precursor $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, existe también un mol de platino, por lo que:

$$n_{\text{Pt}} = n_{\text{complejoPt}} \quad (\text{xvii})$$

$$\frac{m_{\text{Pt}}}{\text{PA}_{\text{Pt}}} = \frac{m_{\text{complejoPt}}}{\text{PM}_{\text{complejoPt}}}$$

Sustituyendo (xvi) en la ecuación anterior, y despejando la masa del complejo precursor de platino, se tiene:

$$m_{\text{complejoPt}} = \frac{\% \text{Pt} \cdot m_{\text{zeolita}}}{100 - \% \text{Pt}} \cdot \frac{\text{PM}_{\text{complejoPt}}}{\text{PA}_{\text{Pt}}} \quad (\text{xviii})$$

Considerando:

$$\% \text{Pt} = 0,5$$

$$m_{\text{zeolita}} = 5 \text{ g}$$

$$\text{PM}_{\text{complejoPt}} = 334,104 \text{ g/gmol}$$

$$\text{PA}_{\text{Pt}} = 195,09 \text{ g/gmol}$$

$$m_{\text{complejoPt}} = \frac{0,5 \cdot 5 \text{ g}}{100 - 0,5} \cdot \frac{334,104 \text{ g/gmol}}{195,09 \text{ g/gmol}}$$

$$m_{\text{complejoPt}} = 0,0430 \text{ g}$$

Cálculo de la masa de cobre en catalizador Cu/H-β:

De manera similar al cálculo de la masa de platino, se determina la masa del precursor para preparar el catalizador monometálico de cobre, pero expresando la ecuación (xviii) como:

$$m_{\text{complejoCu}} = \frac{\% \text{Cu} \cdot m_{\text{zeolita}}}{100 - \% \text{Cu}} \cdot \frac{PM_{\text{complejoCu}}}{PA_{\text{Cu}}}$$

Y bajo las mismas condiciones, considerando que el precursor es $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

$$\% \text{Cu} = 0,372$$

$$PA_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g/gmol}$$

$$PM_{\text{complejoCu}} = 241,60 \text{ g/gmol}$$

$$m_{\text{complejoCu}} = 0,0710 \text{ g}$$

Cálculo de la masa de complejo precursor de cobre en los catalizadores bimetálicos:

Se define la fracción de cobre como:

$$X_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Cu}}}{n_{\text{Cu}} + n_{\text{Pt}}} \quad (\text{xix})$$

Y la relación Pt/Cu como:

$$X = \frac{n_{\text{Pt}}}{n_{\text{Cu}}} \quad (\text{xx})$$

De aquí que se pueda escribir X como:

$$X = \frac{1}{X_{\text{Cu}}} - 1 = \frac{n_{\text{Pt}}}{n_{\text{Cu}}}$$

Como $n_{\text{Pt}} = n_{\text{complejoPt}}$ y $n_{\text{Cu}} = n_{\text{complejoCu}}$ se tiene:

$$\frac{1}{X_{\text{Cu}}} - 1 = \frac{n_{\text{complejoPt}}}{n_{\text{complejoCu}}} = \frac{m_{\text{complejoPt}}}{PM_{\text{complejoPt}}} \cdot \frac{PM_{\text{complejoCu}}}{m_{\text{complejoCu}}}$$

Despejando la masa del complejo precursor de cobre:

$$m_{\text{complejoCu}} = m_{\text{complejoPt}} \cdot \frac{PM_{\text{complejoCu}}}{PM_{\text{complejoPt}}} \cdot \frac{X_{\text{Cu}}}{(1 - X_{\text{Cu}})} \quad (\text{xxi})$$

A manera de ejemplo, considerando el catalizador con fracción de cobre igual a 0,4

$$m_{\text{complejoCu}} = 0,0430\text{g} \cdot \frac{241,60 \text{ g/gmol}}{334,104 \text{ g/gmol}} \cdot \frac{0,4}{(1 - 0,4)}$$

$$m_{\text{complejoCu}} = 0,0207\text{g}$$

Cálculo de la masa de nitrato de amonio como ión competidor:

Considerando una relación molar $\text{NH}_4^+/\text{Pt} = 10$ en el catalizador monometálico de platino y los bimetálicos

$$\frac{n_{\text{NH}_4^+}}{n_{\text{Pt}}} = 10 \quad (\text{xxii})$$

En cada mol de NH_4NO_3 se encuentra un mol de NH_4^+ , por lo que se puede escribir:

$$n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \quad (\text{xxiii})$$

Sustituyendo (xvi) y (xxii) en (xxiii) y reescribiendo para encontrar la masa de nitrato de amonio, se tiene:

$$m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 10 \cdot m_{\text{complejoPt}} \cdot \frac{PM_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{PM_{\text{complejoPt}}} \quad (\text{xxiv})$$

Sabiendo que $PM_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 80,040 \text{ g/gmol}$

$$m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 10 \cdot 0,0430\text{g} \cdot \frac{80,040 \text{ g/gmol}}{334,104 \text{ g/gmol}}$$

$$m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 0,1031\text{g}$$

De la misma manera, se determina la masa del ión competidor para la preparación del catalizador monometálico de cobre, pero reescribiendo la ecuación (xxiv) como sigue:

$$m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 10 \cdot m_{\text{complejoCu}} \cdot \frac{PM_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{PM_{\text{complejoCu}}}$$

$$m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 0,2353\text{g}$$

Finalmente, se resumen las masas requeridas en la siguiente tabla:

Fracción de cobre, X_{Cu}	0,00	0,2	0,4	0,6	1,00
Relación molar Pt/Cu, X	0	4	1,5	0,6667	---
% Peso de Platino	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,000
Masa de precursor de platino (g)	0,0430	0,0430	0,0430	0,0430	0,000
% Peso de Cobre	0,0000	0,0409	0,1090	0,2449	0,3721
Masa de precursor de Cobre (g)	0,0000	0,0078	0,0207	0,0467	0,0710
Masa de nitrato de amonio (g)	0,1031	0,1031	0,1031	0,1031	0,2353

Lista de símbolos:

Variables:

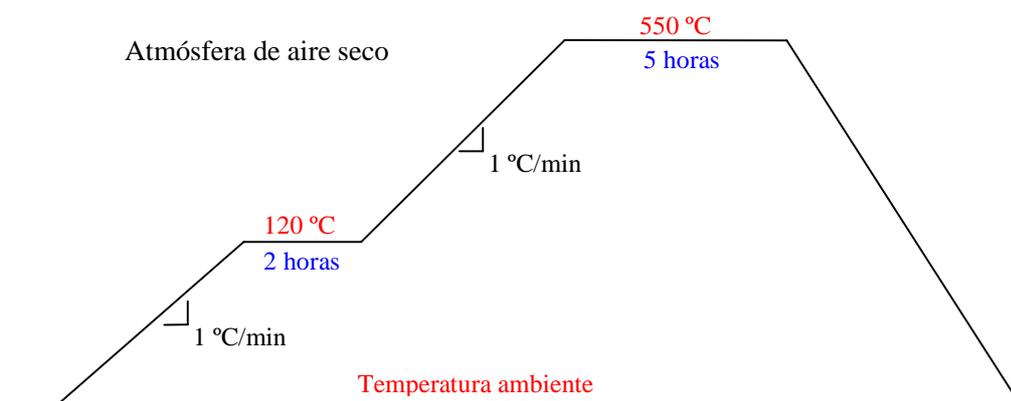
- ✓ %Pt y %Cu : Porcentaje en masa de platino y cobre en el sólido respectivamente.
- ✓ m_{zeolita} : Masa de zeolita a preparar (g).
- ✓ m: Masa (g).
- ✓ n: Moles (gmol)
- ✓ PA: Peso atómico (g/gmol).
- ✓ PM: Peso molecular (g/gmol).
- ✓ X_{Cu} : Fracción molar de cobre en el sólido.
- ✓ X: Relación molar platino/cobre.

Subíndices:

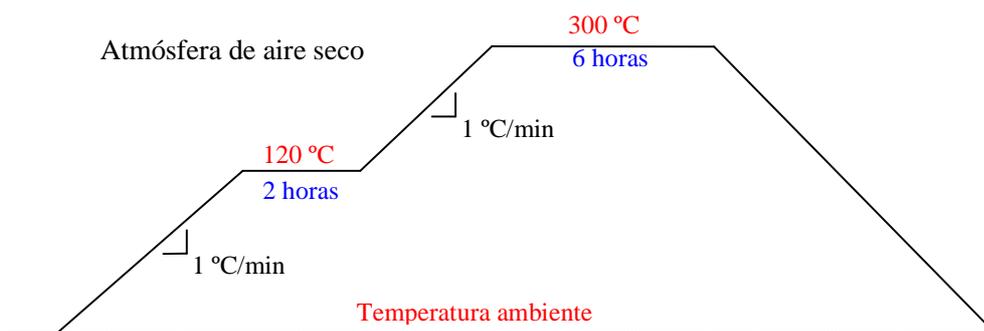
- ✓ Cu: Variable referida a el elemento cobre en el sólido.
- ✓ Complejo Cu: Variable referida al complejo precursor de cobre.
- ✓ Pt: Variable referida a el elemento platino en el sólido.
- ✓ Complejo Pt: Variable referida al complejo precursor de platino.
- ✓ NH_4^+ : Variable referida al ión amonio
- ✓ NO_3NH_4 : Variable referida al nitrato de amonio.

APÉNDICE 4:

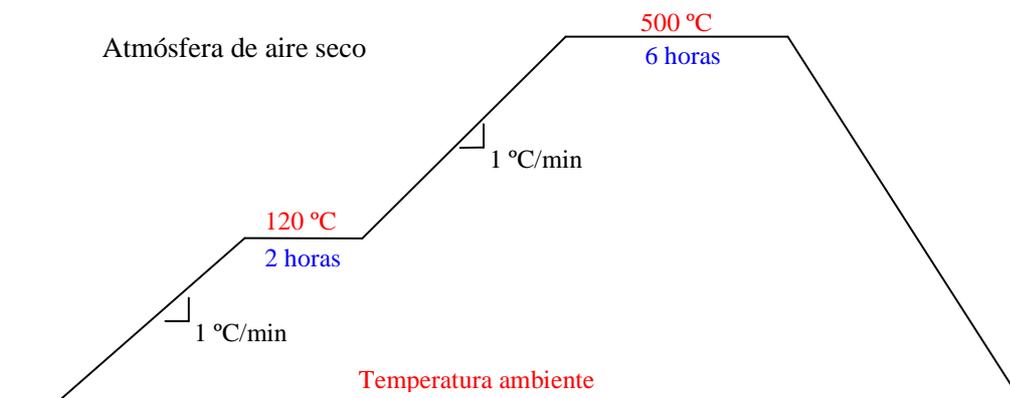
Representación gráfica de los procesos de calentamiento para la calcinación y reducción de los sólidos a preparar.



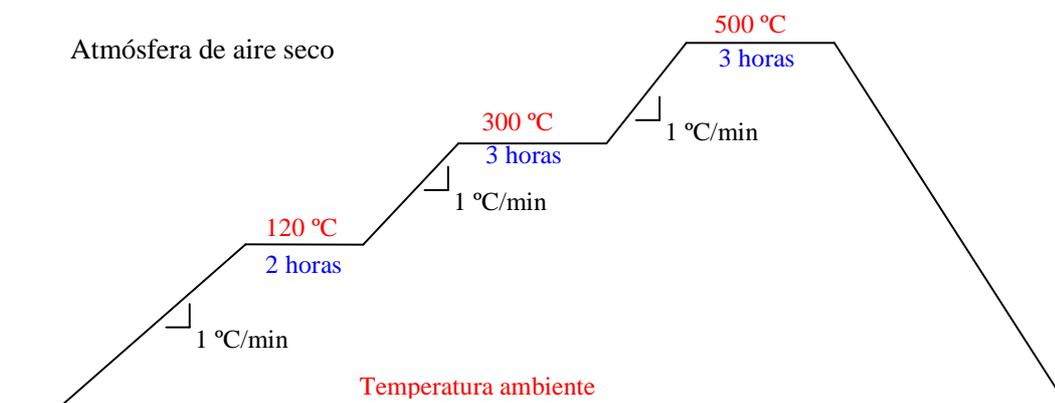
4.a: Programa de calcinación para la obtención de la zeolita protónica.



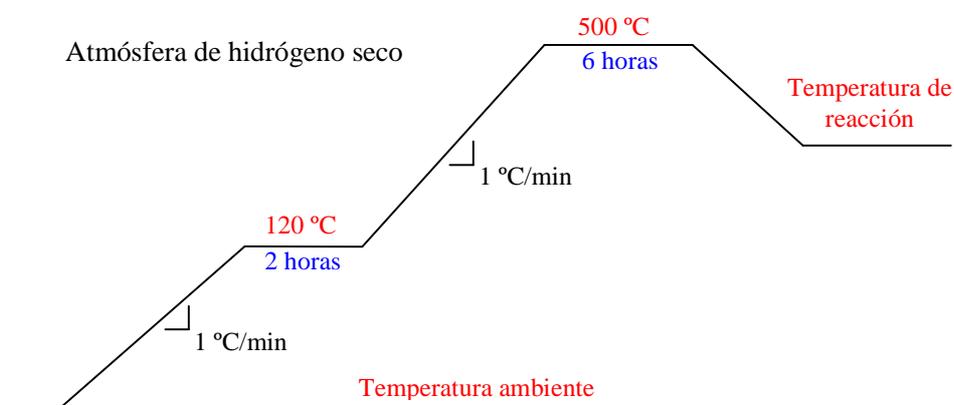
4.b: Programa de calcinación para la obtención del catalizador monometálico de platino.



4.c: Programa de calcinación para la obtención del catalizador monometálico de cobre.



4.d: Programa de calcinación para la obtención de los catalizadores bimetálicos.



4.e: Programa de reducción in situ para todos los catalizadores.

APÉNDICE 5:

Determinación de la formula de malla del soporte zeolítico.

Se ha determinado que para la zeolita Beta, la cantidad de átomos de silicio y aluminio suman un total de 64 en la celda unitaria, basandose en el polimorfismo A [Database of Zeolita Structures. http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_tm.xsl?-db=Atlas_main&-lay=tm&STC=*BEA&-find]. Tomando en cuenta esta información y la relación Si/Al determinada por EDX, se tiene:

$$A_{Si} + A_{Al} = 64$$

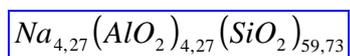
$$\frac{A_{Si}}{A_{Al}} = 13,98$$

Siendo A_{Si} y A_{Al} los átomos de Silicio y Aluminio en la estructura, respectivamente.

De estas relaciones, se obtiene que:

$$A_{Si} = 59,73; A_{Al} = 4,27$$

Entonces, considerando que teóricamente la cantidad de átomos de sodio como catión de compensación es igual a la cantidad de átomos de aluminio, se tiene que la formula de la celda unitaria del soporte es:



BIBLIOGRAFÍA

- (1) ALAYÓN, D. (2000). **Estudio de la transformación de 1,5-pentanodiol a tetrahidropirano sobre catalizadores ácidos del tipo Y y Beta.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- (2) ARRIBAS, M.A. y MARTINEZ, A. (2001). **Simultaneous isomerization of n-heptane and saturation of benzene over Pt/Beta catalysts. The influence of zeolite crystal size on product selectivity and sulfur resistance.** *Catalysis Today*. (65): 117-122.
- (3) AXENS IFP GROUP TECHNOLOGIES (2003). **Advanced solutions for isoparaffins isomerization.** [Presentación publicada en línea]. Watripont, L. y Domerge, B. Disponible:
http://www.axens.fr/upload/presentations/fichier/002advanced_solutions_for_paraffins_isomerizationectprague.pdf [Consulta: 2008, enero 28].
- (4) BABŮREK, E. y NOVÁKOÁ, J. (1999). **Isomerization of n-butane over acid zeolitas. Role of Brønsted and Lewis acid sites.** *Applied Catalysis. A: General*. (185): 123-130.
- (5) BOND, G. C. (1987). **Heterogeneous catalysis: principles and applications.** 2da. edición. Oxford. Clarendon Press. 176p.
- (6) BOND, G.C. (2005). **Metal-catalysed reactions of hydrocarbons.** EEUU. Editorial Wiley-VCH. 666 p.
- (7) BORGES, P. y DIAZ, K. (2003). **Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bimetálicos del tipo Pt-Cu/H-zeolita en la transformación de acetona.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

- (8) BOUDART, M. y MARIADASSOU-GJÉGA, G. (1982). **La cinética de reacciones en catálisis heterogénea**. Paris, Masson Ed.
- (9) BOUTAHALA, M. DJELLOULI, B. ZOUAOUI, N. y GARIN, F. (2004). **Ethylcyclopentane reactions on alumina supported low loaded platinum-copper catalysts**. *Catalysis Today* (89): 379-385.
- (10) BOWKER, M. (1998). **The basis and applications of heterogeneous catalysis**. New York. Oxford science publications. 92 p.
- (11) CALCURIAN, M. (2007) **Preparación y Caracterización de Catalizadores Bifuncionales del Tipo Pt-Sn/HY Para la Hidroisomerización de n-Pentano**. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- (12) Campaign for Tobacco Free Kids (2001). **Hojas doradas, cosecha estéril. Los costos de cultivar tabaco**. [Libro en línea]. Campaign for Tobacco Free Kids. Washington D.C. USA. Disponible: <http://www.fctc.org/docs/documents/tfk-2001-golden-leaf-the-cost-of-tobacco-farming-es.pdf> [Consulta: 2008, abril 30].
- (13) CAMPBELL, Y y CAMPBELL, C. (1991). **The dissociative adsorption of H₂ and D₂ on Cu(110): activation barriers and dynamics**. *Surface Science*. (259): 1-17.
- (14) CASTELLAN, G. (1998). **Fisicoquímica**. 2da. edición. México. Editorial Addison Wesley Longman Pearson. 1057 p.
- (15) CERPA, M. (2005). **Producción del etanol anhidro como aditivo para la gasolina a partir de la caña de azúcar de la región del Río Huallaga**. [Trabajo publicado en línea] Disponible:

- http://www.ciiq.org/vari0s/peru_2005/Trabajos/IV/2/4.2.01.pdf [Consulta: 2008, abril 30].
- (16) CHAKRABORTY, D y otros (2004). **Dehalogenative oligomerization of dichlorodifluoromethane catalyzed by activated carbon-supported Pt-Cu catalysts: effect of Cu to Pt atomic ratio.** *Catalysis Today.* (88): 169-181.
- (17) CHICA, A., CORMA, A. (1999). **Hydroisomerization of pentane, hexane and heptane for improving the octane number of gasoline.** *Journal of Catalysis.* (187): 167-176.
- (18) CHRISTMANN, K, ERTL, G y PIGNET, T (1975). **Adsorption of hydrogen on a Pt(111) surface.** *Surface Science.* (54): 365-392.
- (19) CONABIO (Comisión Nacional para el conocimiento de la biodiversidad), [Página Web en línea]. Disponible: http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/info_especies/arboles/doctos/8-aster2m.pdf [Consulta: 2008, abril 30].
- (20) CHORKENDORFF, I y NIEMANTSVERDRIET, W. (2003). **Concepts of modern catalysis and kinetics.** EEUU. Editorial Wiley-VCH. 452 p.
- (21) CROCKFORD, H. D. y KNIGHT, S. (1964). **Fundamentos de Físicoquímica.** 6ta. impresión. México. Editorial CECSA. 469 p.
- (22) DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES. [Página web en línea]. Disponible: http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_tm.xml?-db=Atlas_main&-lay=tm&STC=*BEA&-find [Consulta: 2008, enero 28].
- (23) DENAYER, J. y otros. (2003). **Influence of the zeolita composition on the hydro-isomerisation and hydrocracking of alkanes on Pt/USY zeolitas; modeling of the reaction kinetics usingan adsorption-reaction approach.** *Applied Catalysis. A: General.* (246): 17-28.

- (24) DIMITROVA, R. GÜNDÜZ, M. y SPASSOVA, M. (2006). **A comparative study on the structural and catalytic properties of zeolites type ZSM-5, mordenite, Beta and MCM-41.** Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical. (243): 17-23.
- (25) DROGUETT, S. (1983). **Elementos de catálisis heterogénea.** Washington DC. Secretaria general de los estados americanos. Programa regional de desarrollo científico y tecnológico. 116 p.
- (26) ERTL, G. y otros. (2005). **Handbook of heterogeneous catalysis. Volume 3.** EEUU. Editorial Wiley-VCH. 1558 p.
- (27) FIGUEROA, I. (2003). **Proyecto: “Regeneración de catalizadores sólidos para refinerías”.** Universidad Tecnica Federico Santa Maria. Valparaíso, Chile.
- (28) FOGLER, S. (2001). **Elementos de ingeniería de las reacciones químicas.** 3ra. edición. México, DF. Editorial Prentice Hall, 667 p.
- (29) FUENTES S.; DIAZ G. (2001) **¿Catalizadores: La Piedra Filosofal del siglo XX?.** 2da edición. Editorial Fondo de Cultura Económica. Colección La ciencia para todos.
- (30) GARCÍA, A. (2005). **Isomerización de époxis lineales en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos.** Tesis Doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. España.
- (31) GARCIA-ALAMILLA, R. y otros. (2005). **Isomerización de n-pentano sobre Pt/H-mordenita y Pt-Re/H-mordenita-Al₂O₃.** Revista mexicana de ingeniería química. Vol. 4: 253-260.

- (32) GATES, B. (2005). **Oxide and zeolite supported “Molecular” metal clusters: Síntesis, structure, bonding and catalytic properties.** Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis (16):208-226.
- (33) GARY, J y HANDWERK, G. (2003). **Refino de petróleo, tecnología y economía.** España. Editorial Reverté S.A. 392 p.
- (34) GIANNETTO, G. (1985). **Hydroisomérisation et hydrocraquage du n-Héptane sur catalyseurs Platine-Zéolithes: Facteurs déterminant L’Activité et la sélectivité.** Tesis Doctoral. Universidad de Poitiers. Francia.
- (35) GIANNETTO, G. (1990). **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales.** Caracas. Editorial Innovación Tecnológica. 250 p.
- (36) GIANNETTO, G., MONTES, A., y RODRÍGUEZ, G.. (2000). **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales.** Caracas. Editorial Innovación Tecnológica. Facultad de Ingeniería UCV. 351 p.
- (37) GOMEZ, L. y otros. (2006). **Influencia de las características del soporte en la hidroisomerización de n-pentano sobre zeolitas ácidas impregnadas con platino.** XX SICAT-Simposio Ibero-Americano de Catálise.
- (38) GOMEZ, L. y RAMIREZ, A. (2005). **Hidroisomerización de n-pentano sobre catalizadores Pt o Pd soportado en tamices moleculares micro y mesoporosos.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- (39) HAGEN, J. (2003). **Industrial Catalysis. A practical approach.** EEUU. Editorial Wiley-VCH. 507 p.
- (40) HAMID, S., LAMBERT, D. y DEROUANE, E. (2000). **Dehydroisomerisation of n-butane over (Pt,Cu)/H-TON catalysts.** Catalysis Today. (63): 237-247.

- (41) HAN, X, y otros (2004). **Influence of support and transition metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu) on the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over supported platinum catalysts.** *Catalysis Today.* (93): 433-437.
- (42) HIMMELBLAU, D. (1997). **Principios básicos y cálculos en ingeniería química.** 6ta. edición. España. Editorial Prentice Hall. 728 p.
- (43) IRIARTE, C. y VILLEGAS, T. (2006). **Influencia del contenido de sodio intercambiado sobre las propiedades catalíticas de catalizadores bifuncionales del tipo Pt, Pd/H-(Al) ZSM5 en la reacción de transformación de acetona a metilisobutilcetona.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- (44) JORDÃO, M. y otros (1999). **Characterization of Pt/HUSY and Pt-Ni/HUSY Catalysts by Transmission Electron Microscopy.** *Materials research* (3): 219-223.
- (45) JORDÃO, M., V., SIMÕES, V. y CARDOSO, D. (2007). **Zeolite Supported Pt-Ni Catalysts in n-hexane Isomerization Pt-Ni/HUSY.** *Applied Catalysis. A: General* (319): 1-6.
- (46) KINGER, G. y VINEK, H. (2001). **n-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA.** *Applied Catalysis. A: General.* (218): 139-149.
- (47) KONDO, J. y otros. (2007). **In situ infrared study of n-heptane isomerization over Pt/H-beta zeolites.** *Journal of catalysis.* (248): 53-59.
- (48) KUMAR, N. y otros. (2007). **Synthesis of Pt modified ZSM-5 and beta zeolite catalysts: Influence of ultrasonic irradiation and preparation methods on physico-chemical and catalytic properties in pentane isomerization.** *Ultrasonics Sonochemistry.* (14): 122-130.

- (49) LEE, J. y RHEE, H. (1997). **Characteristics of Pt/H-beta and Pt/H-mordenite catalysts for the isomerization of n-hexane.** *Catalysis Today* (38) 235-242.
- (50) LEE, J. y RHEE, H. (1998). **Sulfur tolerance of zeolite beta-supported Pd-Pt catalysts for the isomerization of n-hexane.** *Journal of Catalysis.* (177) 208-216.
- (51) LOPEZ, C. M. y otros. (2004). **Dehydroisomerization of n-pentane on SAPO-11 molecular sieves impregnated with platinum.** *Applied Catalysis. A: General.* (258): 195-202.
- (52) LOPEZ, C. M. y otros. (2007). **Alternativas para el aprovechamiento de corrientes C5: isomerización de 1-penteno; hidroisomerización de n-pentano.** Ponencia presentada en el I Seminario de ingeniería y tecnología ambiental, SITA 2007. Río Chico. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela.
- (53) MAHAN, B. (1968). **Química. Curso Universitario.** Estados Unidos. Fondo educativo interamericano, S.A. 660 p.
- (54) MEIER, W.M. (1986). **Zeolites and zeolite-like materials.** [Libro en línea]. Institute of crystallography, ETH, Zurich, Switzerland. Disponible: <http://www.iupac.org/publications/pac/1986/pdf/5810x1323.pdf>. [Consulta: 2007, julio 03].
- (55) MELO, L. (1994). **Transformación selectiva de l'acetona en methylisobutylcétone sur des catalyseurs Pt et Pd/H-ZSM-5.** Tesis doctoral en Química Aplicada. Universidad de Poitiers. Francia.
- (56) MELO, L, LLANOS, A., MEDIAVILLA, M. y MORONTA, D. (2002). **Acetone transformation over Pt/H[Al]ZSM5 and Pt/H[Ga]ZSM5 catalysts.**

- Evidences of a Pt-Ga interaction.** Journal of Molecular Catalysis. A: Chem. (177): 281p.
- (57) MELO, L. y otros. (2002). **Acetone transformation over Pt-Cu/H[Al] ZSM5 catalysts. Effect of copper content.** Catalysis Letters. (78): 57p.
- (58) MELO, L. y otros. (1997). **Effect of the metallic/acid site (nPt/nA) ratio on the transformation of acetone towards methyl isobutyl ketone.** Catalysis Letters (44): 201p.
- (59) MEYERS, R. (1986) **Handbook of petroleum refining processes.** New York. Editorial Mac Graw Hill Inc.
- (60) **MIXTURE OF PRIMARY FATTY ACIDS OBTAINED FROM SUGAR CANE WAX** (2003). [Patente en línea] Patente europea registrada bajo el número EP0969827. Disponible: <http://www.freepatentsonline.com/EP0969827.html> [Consulta: 2008, abril 30]
- (61) MIYAJI, A. y OKUHARA, T. (2003). **Skeletal isomerization of n-heptane and hydroisomerization of benzene over bifunctional heteropoly compounds.** Catalysis Today (81): 43-49.
- (62) MORALES, R. y otros. (2005). **Characterization of bifunctional PtSn/H[Al]ZSM5 catalysts: a comparison between two impregnation strategies.** Journal of molecular catalysis. A: Chemical. (228): 227-232.
- (63) MORETTI, G. y SACHTLER, W. (1989). **Characterization and catalysis of Pt-Cu clusters in NaY.** Journal of Catalysis. (15): 205-216.
- (64) OMEGNA, A. (2003) **Flexibility of the aluminium coordination in aluminosilicates. Structure of dealuminated zeolites and feasibility of realumination.** Thesis for degree of doctor of technical sciences. Swiss federal institute of technology (ETH). Zurich.

- (65) PATRIGEON, A y otros. (2001). **Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of n-heptane.** Catalysis Today. (65): 149-155.
- (66) RICHARDS, R. (2006). **Surface and nanomolecular catalysis.** EEUU. Editorial Taylor and Francis. 531 p.
- (67) RIOUX, R y VANNICE, M.. (2005). **Dehydrogenation of isopropyl alcohol on carbon-supported Pt and Cu-Pt catalysts.** Journal of Catalysis (233): 147-165.
- (68) SAAID, I., MOHAMED, A. y BHATIA, S.(2002). **Activity and characterization of bimetallic ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NOx.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. (189): 241-250.
- (69) SANTANDER, C. y SARCO LIRA, P. (2007). **Hidroisomerización sobre catalizadores bifuncionales bimetalitos del tipo Pt-Cu/HY y Pd-Cu/HY.** Trabajo Especial de Grado Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- (70) SCHREIRER, M. y otros. (2005). **The nature of “overchanged” copper and platinum on zeolites.** Nanotechnology. (16): 582-591.
- (71) SCIRÉ, S y otros (2006). **One-step conversión of n-butane to isobutene over H-beta supported Pt and Pt, M (M=Cu, In, Sn) catalysts: An investigation on the role of the second metal.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. (260): 109-114.
- (72) SETON: The MSDS Hazard Communication Library [Página Web en línea]. Disponible:http://www.msds hazcom.com/WEB_DOCS/ALFA/WCD001BB.H TM [Consulta: 2008: Noviembre, 13].

- (73) SHACKELFORD, J. y QUEMES, A. (1998). **Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros**. 4ta. edición. España. Editorial Prentice hall. 675 p.
- (74) SINFELT, J.(1973). **Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals**. Advances in Catalysis. (23): 91-116
- (75) **SINTESIS DE ZEOLITA BETA**. (1999, 16 DE ENERO). Documento registrado ante la Oficina Española de Patentes y Marcas por la Universidad Politécnica de Valencia bajo el número 2124142.
- (76) SKOOG, D, HOLLER, J. y NIEMAN, T. (2001). **Principios de análisis instrumental**. 5ta. edición. España. Editorial Mc Graw Hill. 1028 p.
- (77) SKOOG, D, y otros. (2001). **Química Analítica**. 7ma. edición. México. Editorial Mc Graw Hill. 795 p.
- (78) UOP, Isomerization Catalysts and Adsorbents [Página Web en línea]. Disponible: <http://www.uop.com/refining/1042.html> [Consulta: 2008: enero 28].
- (79) UOP, Penex Isomerization Process [Página Web en línea]. Disponible: <http://www.uop.com/objects/TSPenexProcess.pdf> [Consulta: 2008: enero 28].
- (80) UOP, PAR-Isom Isomerization Process [Página Web en línea]. Disponible: <http://www.uop.com/objects/Par-Isom.pdf> [Consulta: 2008: enero 28].
- (81) UOP LLC. (2004). **New solutions for light paraffin isomerization**. [Trabajo publicado en línea] Guildford, U. K.: Anderson, G. y otros. Disponible: <http://www.uop.com/objects/2004NPRAPaperLightParaffinIsomerization.pdf> [Consulta: 2008, enero 28].

- (82) VIANA, B. y otros (2006). **Influência do teor metal sobre catalisadores bifuncional Pt-Ni/Mordenita**. XX SICAT-Simposio Ibero-Americano de Catálise.
- (83) VILLEGAS, J.I. y otros. (2006). **Isomerization of n-butane to isobutane over Pt-modified Beta and ZSM-5 zeolite catalyst: Catalysts deactivation and regeneration**. Chemical Engineering Journal. (120): 83-89.
- (84) WANG, Z.B. y otros. (1997). **Isomerization of n-heptane over Pt-loaded zeolite β catalysts**. Applied Catalysis. A: General. (159): 119-132.
- (85) WARD, J.W. (1976). **Zeolite Chemistry and catalysis**. Washington D.C., J.A. Rabo Ed. 118p.

ANEXOS

ANEXO 1:

Cambios en las características de la superficie de un catalizador soportado y efecto en su funcionalidad [Bowker, 1998].

Variable modificada o estimulada	Efectos probables	Efectos colaterales	Consecuencia de:
Sinterizado	Pérdida de actividad	Cambios en la selectividad debido a cambios en la relación en los tipos de sitios. Aumenta la longevidad dependiendo del tipo de reacción.	Tratamientos térmicos y oxidación
Dispersión de la fase activa	Incremento en la actividad	Cambios en la selectividad debido a cambios en la relación en los tipos de sitios. Disminución de la longevidad.	Preparación más controlada. Tratamientos con gases in situ (por ejemplo dispersión de Rh en CO)
Adición de un promotor	Incremento en la actividad	Puede cambiar la selectividad y la longevidad	Adición de sales alcalinas (por ejemplo KNO_3) durante la post-preparación
Envenenamiento	Disminución de la actividad	Puede mejorar la selectividad (por ejemplo, Cl en la epoxidación del etileno)	Adición de elementos electronegativos en la preparación o durante su uso
Alterar el tamaño de los poros del soporte	Puede afectar la actividad si la difusión es limitada	Afecta la selectividad al reactantes/ productos por la relación de su forma y tamaño con los microporos. Puede traer efectos secundarios en la oxidación de los reactantes	Uso de soportes de diferente estructura, o alterar el método de preparación, por ejemplo con calcinación.

ANEXO 2:

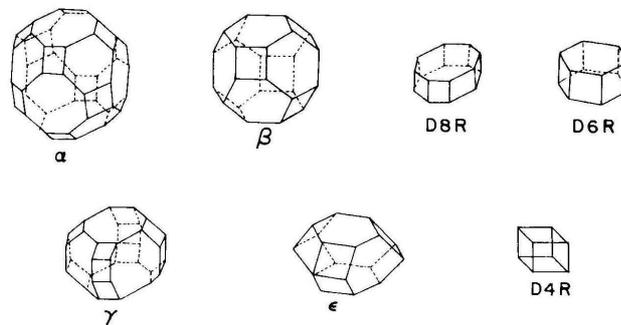
Principales usos actuales de las zeolitas [Giannetto, 1990; Omega, 2003].

USO	Ejemplos
<p><u>Como adsorbentes:</u> La capacidad de adsorción de las zeolitas (menor de 0,35 cm³/g) depende del volumen poroso y del diámetro de los poros y esto permite que sean utilizadas como adsorbentes.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Procesos de purificación, como endulzamiento de gases remoción de azufre y purificación de gases industriales. ✓ Procesos de separación de parafinas lineales de ramificadas, xilenos, olefinas y otros. ✓ Remoción de contaminantes atmosféricos como los CFCs, separación de compuestos orgánicos dañinos del agua, remoción de iones de metales pesados, incluyendo aquellos producto de la fisión nuclear.
<p><u>Como intercambiadores iónicos:</u> Los silicoaluminatos muy ricos en aluminio tales como las zeolitas A y X son usados como intercambiadores iónicos. La capacidad de intercambio de las zeolitas varía entre 0 y 650 meq/100g.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Disminución de la dureza del agua domestica e industrial (remoción de cationes Ca²⁺ y Mg²⁺). ✓ Purificación de aguas servidas (eliminación de NH₄⁺). ✓ Soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radioactivos. (Cs⁺, Sr²⁺).
<p><u>Como catalizadores o soportes de catalizadores:</u> El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y selectividad, relacionadas con su estabilidad térmica, una mayor acidez, su capacidad de convertirse en catalizadores bifuncionales por introducción de fases metálicas, y a estructuras cristalinas que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma tanto a los reactantes y productos como a los estados de transición.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Reacciones catalizadas por ácidos, en las cuales las zeolitas protónicas actúan como un catalizador heterogéneo, reemplazando los corrosivos y peligrosos ácidos minerales, como es el caso de la alquilación. ✓ Catálisis aplicada a la refinación de petróleo: más del 90 % de las zeolitas son usadas en FCC (Zeolita USY) y en hidrocraqueo. También se emplean en hidroisomerización, reformación, dewaxing, selectoforming, etc. ✓ Reacciones REDOX, como el uso de las zeolitas ZSM-5 con titanio en la producción de caprolactam, y las zeolitas con cobre en la descomposición de los NOx.

ANEXO 3:

Clasificación de las zeolitas por unidades poliédricas [Giannetto, 1990].

La estructura de la zeolita puede, en algunos casos, describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas, algunas de las cuales se muestran en la siguiente figura:



Unidades poliédricas base en la clasificación de zeolitas.

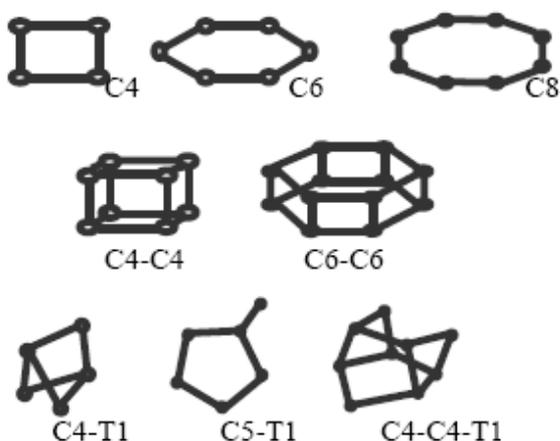
α : 26-edro Tipo I o cubooctaedro truncado; β : 14-edro Tipo I u octaedro truncado

D8R: doble anillo de 8 miembros; D6R: doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); γ : 18-edro; ϵ : 11-edro; D4R: doble anillo de cuatro miembros.

ANEXO 4:

Clasificación de las zeolitas según Meier [Giannetto y otros, 2000].

En las zeolitas, la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente silicio o aluminio. A pesar de las pequeñas diferencias de entalpías libres entre los diversos silicoaluminatos susceptibles a formarse, las diferentes zeolitas son obtenidas de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Ello hace difícil concebir la construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja, a través de una simple combinación de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . La formación de las mismas puede visualizarse más fácilmente a través de la existencia, en el gel de síntesis, de unidades estructurales comunes o “unidades secundarias de construcción” originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas especies, conduciría a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas. W.M. Meier, en 1968, apoyándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas, como la que se muestra a continuación, basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción.



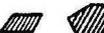
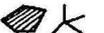
ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al
Grupo			Grupo			Grupo		
C4			C5-T1			C6-C6		
Grupo de la			Grupo de la			Grupo de la		
Filipsita			Mordenita			Faujasita		
Li-ABW	8		Bikitaia	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlinoita	32							
Grupo			Grupo			Grupo		
C4-C4			C6			C4-C4=T1		
Grupo de la			Grupo de la			Grupo de la		
Analcita			Chabazita			Heulandita		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5-5.0
Wairakita	48		Ofretita	18		Stilbita	72	
Pollucita	48		Losod	24	2.5-4.0	Stellerita	72	
A	192		Gmelinita	36		Barretita	72	
			Liotita	36				
			Chabazita	36				
Grupo			Mazzita	36		Grupo		
C4=T1			Erionita	36		C8		
Grupo de la			Aghanita	48		Grupo de la		
Natrolita			Levynita	54		Laumontita		
Edingtonita	10					Laumontita	24	1-2
Gonnardita	20							
Thomsonita	40	1-2						
Natrolita	40							
Scolecita	40							
Mesolita	120							

Si/Al: Rango de la relación Si/Al en el Grupo Estructural; TO₄: Número de tetraedros por celda unitaria;

ANEXO 5:

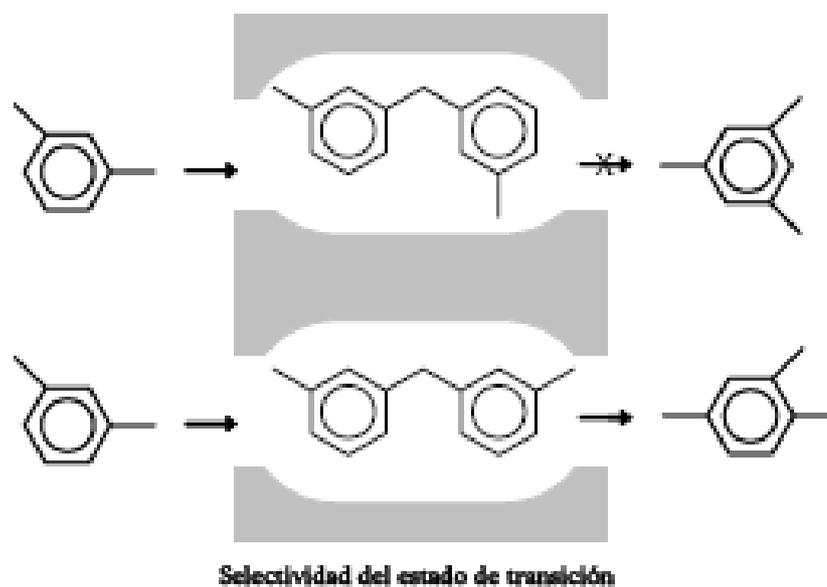
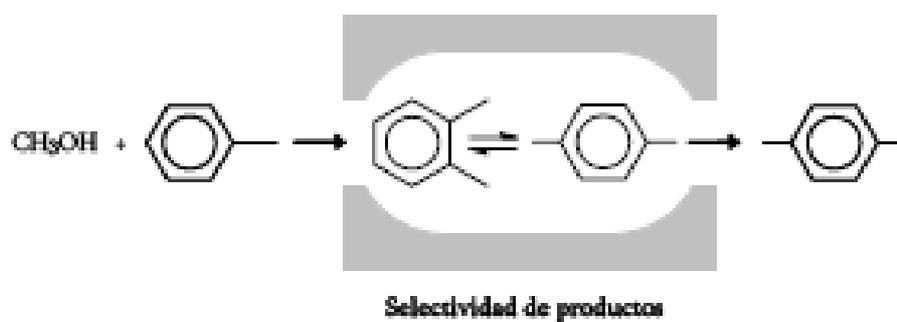
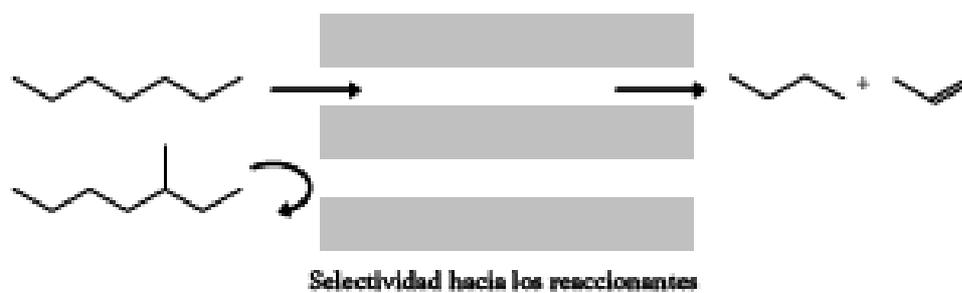
Clasificación genética de las zeolitas [Giannetto, 1990].

Un análisis de las estructuras de las zeolitas muestra que las mismas pueden, en la mayoría de los casos, construirse a partir de varias unidades estructurales. Para evitar ambigüedades, Guth y Caullet a partir de estudios realizados sobre soluciones de silicatos y aluminosilicatos propusieron una clasificación de las zeolitas basada en la existencia de “Módulos genéticos responsables de la formación de zeolitas”. El módulo genético se define como un conjunto formado por la combinación de elementos genéticos, siendo estos elementos genéticos ciclos y tetraedros aislados. La naturaleza de los elementos genéticos utilizados en la construcción de los módulos conduce a la clasificación genética de las zeolitas, la cual se presenta aquí resumida en forma de cuadro:

Módulos Genéticos	Tipo Estructural	Módulos Genéticos	Tipo Estructural
GRUPO I ELEMENTO GENETICO C4 			
1 C4 	ABW	2 C4 	LTA
2 C4 	YUG	3 C4 	CHA, FAU, GME, KFI
2 C4 	BRE	4 C4 	MER, RHO
2 C4 	GIS, PHI	N C4?  ?	PAU
GRUPO II ELEMENTO GENETICO C4 Y T1 			
1 C4 + 1 T1 	EDI NAT THO	2C4 + 1 T1 	HEU STI
GRUPO III ELEMENTO GENETICO C4 Y C6 			
3 C4 + 1 C6 	OFF ERI FAB LEV	3 C4 + 1 C6 	LTL
		3 C4 + 1 C6 	MAZ
GRUPO IV ELEMENTO GENETICO C4 Y T1 			
1 C5 + 1 T1 	BIK	2 C5 + 1 T1 	FER
2 C5 + 1 T1 	MEL, MFI	2 C5 + 2 T1 	MOR EPI DAC
GRUPO V ELEMENTO GENETICO C6 			
1 C6 	AFB CAN LID LDS. SOD ANA	2 C6 	LAU
10 EC6 			

ANEXO 6:

Tipos de selectividad geométrica de las zeolitas [García, 2005].



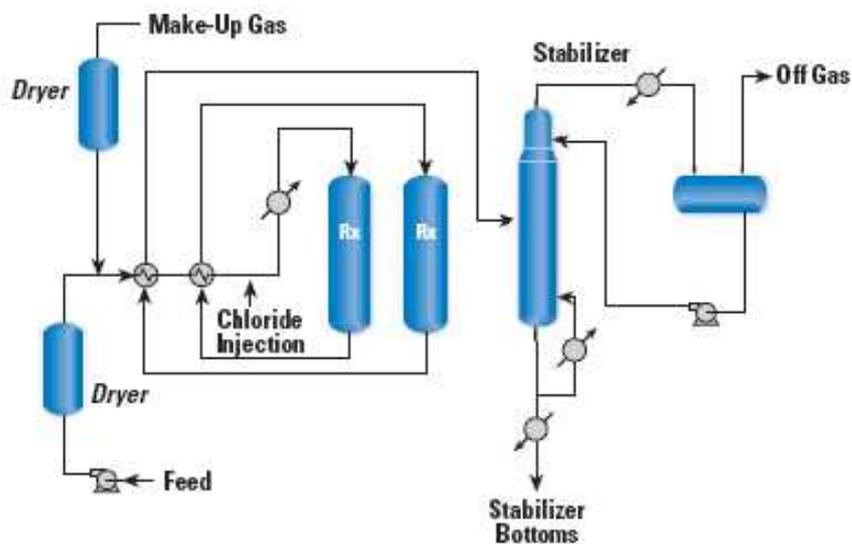
ANEXO 7:

Técnicas de desaluminación [Omegna, 2003].

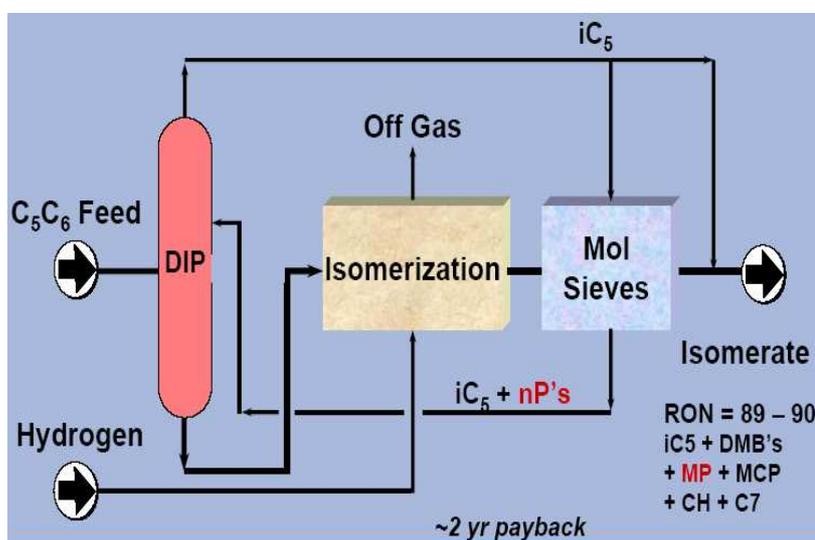
Técnica	Agente desaluminante	Observaciones
Tratamiento hidrotérmico (“steaming”)	El proceso se realiza con agua que favorece la hidrólisis del aluminio, el cual emigra de la estructura hacia las cavidades, formando especies de aluminio extra-estructurales.	La susceptibilidad de la estructura a la hidrólisis del aluminio dependerá de la fuerza del enlace SiO-Al. El proceso de desaluminación es favorecido en la forma ácida de las zeolitas con poco silicio, ya que son de por sí inestables, por lo que este tipo de tratamiento se aplica generalmente en paralelo con la desamoniación para la obtención de las zeolitas protónicas. La extensión de la desaluminación depende de la temperatura y de la presión parcial del vapor.
Tratamiento ácido	Ácido mineral, como el ácido clorhídrico o nítrico. El ácido oxálico también ha sido usado, y se ha encontrado que incluso a bajas concentraciones, el aluminio es extraído a una velocidad comparable al ácido nítrico.	La estructura de algunas zeolitas como la mordenita y beta son resistentes a la descomposición causada por tratamientos con ácidos fuertes, durante los cuales ocurre la remoción lenta del aluminio estructural. Cuando se emplea ácido oxálico, este actúa hidrolizando y también como agente quelante, por lo que el aluminio es extraído como complejo.
Reacción con tetracloruro de silicio o desaluminación por intercambio	Tetracloruro de silicio y otros haluros de silicio. Una alternativa a este método es el uso de una solución acuosa de hexafluorosilicato de amonio.	Permite el reemplazo directo de los átomos de aluminio por átomos de silicio del agente desaluminante, con lo que se evitan las pérdidas de cristalinidad y porosidad de los otros métodos. Se obtiene NaAlCl ₄ como producto y puede ser removido por lavado.

ANEXO 8:

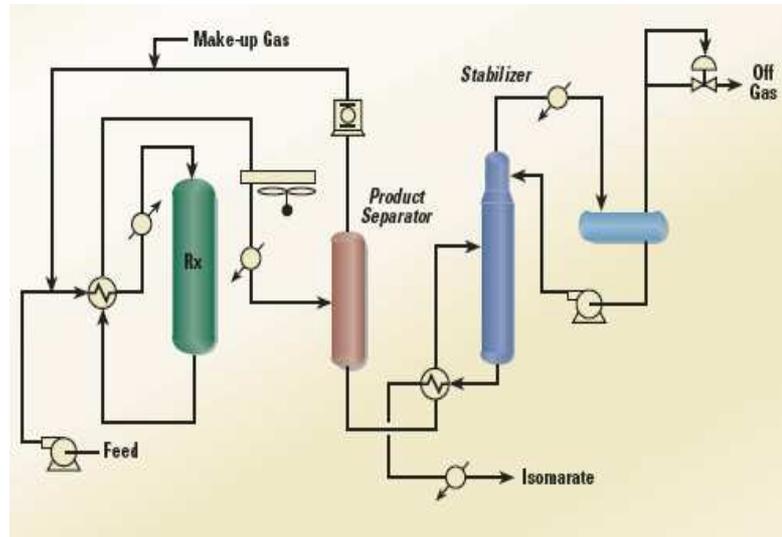
Diagramas no normalizados de los principales procesos industriales de Hidroisomerización de n-parafinas C₅ y otras.



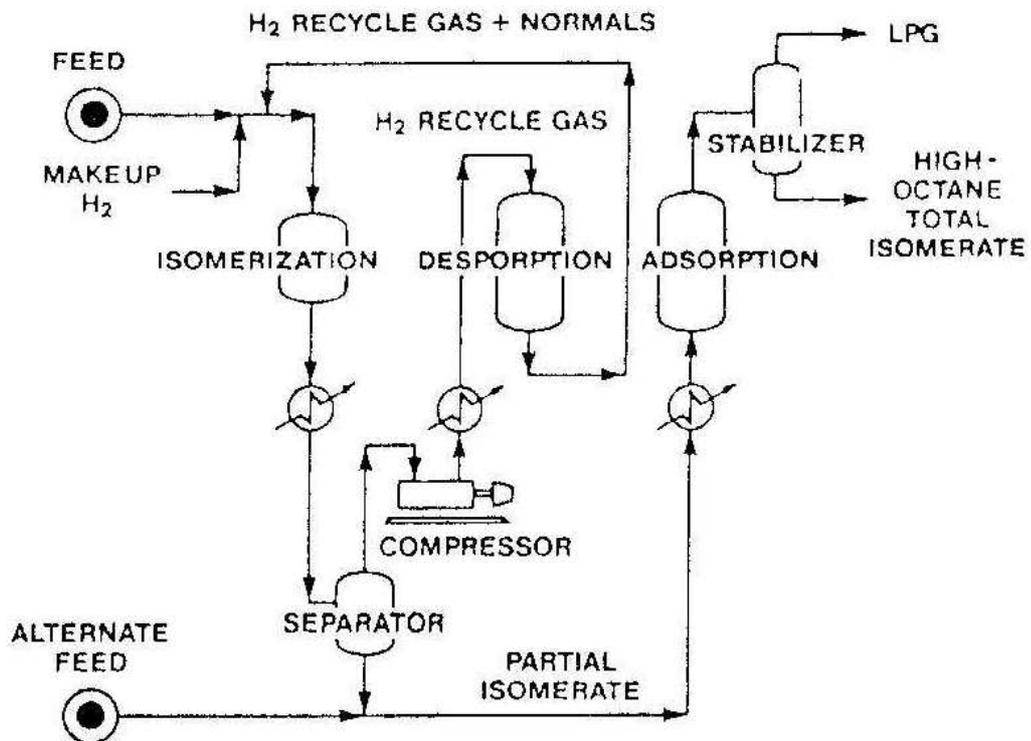
8.a: Diagrama de flujo del proceso Penex de UOP (Meyer, 1986)



8.b: Diagrama de bloques del proceso Ipsorb de IFP (Axens IFP group Technologies, 2003)



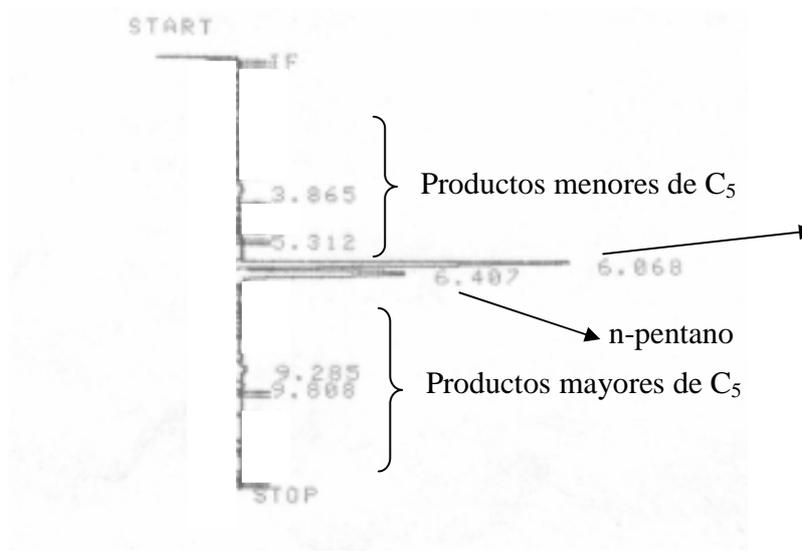
8.c: Diagrama de flujo del proceso Par-Isom de UOP (Universidad Central de Venezuela, 2005)



8.d: Diagrama de flujo del proceso TIP de Shell y UCC (Meyer, 1986).

ANEXO 9:

Cromatograma de ejemplo obtenido durante la separación de las especies químicas involucradas en la reacción de hidroisomerización de n-pentano.



ANEXO 10:

Resultados reportados para los principales picos obtenidos en los difractogramas de rayos X para los sólidos analizados.

Na- β		Pt/H- β		Pt-Cu 0,2/H- β	
Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)
7,7603	421,6	7,6907	302,87	7,7144	225,72
7,7796	210,8	7,7099	151,43	7,7336	112,86
13,5013	75,63	13,3633	45,6	13,3185	40,02
21,4467	297,86	21,3399	264,52	21,3201	271,39
22,4814	1446,76	22,3511	1327	22,3379	1192,75
22,538	723,38	22,4073	663,5	22,3941	596,38
25,4218	192,63	25,3195	126,93	25,2677	115,45
27,0994	234,97	26,9363	161,73	27,0051	157,44
28,6937	129,7	28,5477	106,6	28,7294	105,9
29,6326	205,33	29,5308	149,33	29,518	125,66
33,5222	72,42	33,3253	71,83	33,3053	68,28
36,1995	32,06	35,9553	33,95	35,9888	30,79
43,7012	89,54	43,4076	87,12	43,3751	82,36
52,2071	13,4	52,206	27,51	52,229	26,13
55,8312	44,44	55,8183	37,72	55,856	40,18

Pt-Cu 0,4/H- β		Pt-Cu 0,6/H- β		Cu/H- β	
Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)
7,712	259,88	7,672	211,41	7,749	290,87
7,7312	129,94	7,6911	105,71	7,7682	145,44
13,3613	42,46	13,345	43,79	13,4361	38,57
21,3772	228,37	21,3345	242,49	21,3796	294,46
22,3864	1236,32	22,3403	1132,17	22,3758	1321,87
22,4428	618,16	22,3965	566,08	22,4321	660,94
25,3337	132,29	25,259	117,34	25,2916	126,13
27,0747	152,33	26,9569	149,67	26,973	154,74
28,7345	103,3	28,738	98,27	28,6385	98,91
29,5106	158,78	29,525	155,91	29,5387	149,65
33,2492	65,14	33,3427	61,15	33,1206	60,67
36,1114	31,23	36,0369	33,43	36,0588	32,21
43,503	92,45	43,4426	90,84	43,4303	91,57
52,062	18,33	52,1709	15,92	52,269	20,47
55,7953	33,32	55,7881	39,28	55,7673	34,59

ANEXO 11:

Resultados obtenidos en las reacciones base para los diferentes catalizadores.

10.a: Resultados para el sólido H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	24,730	56,353	37,206	6,442	13,936	9,201	1,593	12,819
15,48	17,663	49,373	42,382	8,245	8,721	7,486	1,456	9,156
40,62	12,497	41,544	48,729	9,727	5,192	6,090	1,216	6,478
52,57	10,934	40,189	49,413	10,398	4,394	5,403	1,137	5,668
64,57	9,769	38,914	50,801	10,285	3,801	4,963	1,005	5,064
90,23	8,277	37,578	53,673	8,750	3,110	4,442	0,724	4,290
115,38	7,155	36,310	54,524	9,166	2,598	3,901	0,656	3,709
152,05	6,166	35,596	56,130	8,274	2,195	3,461	0,510	3,196
164,18	5,925	33,967	57,119	8,914	2,012	3,384	0,528	3,071
176,12	5,782	34,076	56,541	9,383	1,970	3,269	0,543	2,997

10.b: Resultados para el sólido Pt/H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	27,794	55,955	35,955	8,091	15,552	9,993	2,249	14,408
3,00	26,518	55,419	36,377	8,204	14,696	9,647	2,175	13,747
28,67	16,075	48,829	43,284	7,887	7,849	6,958	1,268	8,333
42,45	14,061	45,970	45,778	8,252	6,464	6,437	1,160	7,289
56,88	12,819	44,653	46,918	8,428	5,724	6,014	1,080	6,645
69,10	11,833	43,438	48,010	8,552	5,140	5,681	1,012	6,134
99,55	9,819	41,122	49,979	8,898	4,038	4,908	0,874	5,090
125,97	8,662	39,589	51,111	9,300	3,429	4,427	0,806	4,490
144,42	7,927	38,514	52,083	9,403	3,053	4,129	0,745	4,109
156,83	7,818	38,321	52,072	9,607	2,996	4,071	0,751	4,052
169,62	7,357	37,733	52,785	9,482	2,776	3,884	0,698	3,814

10.c: Resultados para el sólido Pt-Cu 0,2/H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	72,616	23,277	71,252	5,471	16,903	51,740	3,973	37,642
3,00	72,133	21,461	72,990	5,549	15,481	52,650	4,003	37,392
16,47	70,214	14,126	79,980	5,894	9,918	56,157	4,139	36,397
78,18	63,154	2,671	95,233	2,096	1,687	60,144	1,324	32,737
116,58	62,815	3,001	95,502	1,497	1,885	59,990	0,940	32,562
159,60	63,267	2,743	95,503	1,753	1,735	60,422	1,109	32,796
183,88	63,509	2,783	94,838	2,379	1,768	60,230	1,511	32,921
192,35	63,171	2,785	95,645	1,570	1,759	60,420	0,992	32,746

10.d: Resultados para el sólido Pt-Cu 0,4/H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	55,997	2,329	95,973	1,698	1,304	53,742	0,951	29,027
3,00	55,135	2,293	96,062	1,645	1,264	52,964	0,907	28,581
38,97	44,548	1,948	96,776	1,276	0,868	43,112	0,569	23,093
75,57	45,167	1,843	96,919	1,238	0,832	43,775	0,559	23,413
87,27	45,438	1,808	96,981	1,211	0,822	44,066	0,550	23,554
99,93	44,554	1,708	97,271	1,021	0,761	43,338	0,455	23,096
112,93	44,726	1,207	97,809	0,983	0,540	43,746	0,440	23,185
164,00	45,092	1,383	97,522	1,095	0,624	43,975	0,494	23,375

10.e: Resultados para el sólido Pt-Cu 0,6/H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	10,284	0,199	99,387	0,413	0,021	10,221	0,043	5,331
3,00	10,201	0,156	99,235	0,609	0,016	10,123	0,062	5,288
52,75	9,580	0,000	99,471	0,529	0,000	9,530	0,051	4,966
64,28	9,141	0,273	99,669	0,059	0,025	9,110	0,005	4,738
87,98	9,073	0,435	99,021	0,545	0,039	8,984	0,049	4,703
124,57	8,558	0,443	99,007	0,549	0,038	8,473	0,047	4,436
159,33	7,658	0,393	98,621	0,986	0,030	7,553	0,076	3,970
209,15	7,110	0,440	99,053	0,508	0,031	7,043	0,036	3,686
220,65	6,983	0,425	99,036	0,539	0,030	6,916	0,038	3,620

10.f: Resultados para el sólido Cu/H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	17,773	48,427	47,066	4,507	8,607	8,365	0,801	9,213
3,00	17,396	47,397	48,036	4,566	8,245	8,356	0,794	9,018
63,25	10,566	20,661	69,358	9,980	2,183	7,328	1,055	5,477
102,42	10,407	18,383	73,247	8,369	1,913	7,623	0,871	5,395
128,32	10,861	20,779	71,026	8,195	2,257	7,714	0,890	5,630
140,18	10,472	18,526	73,482	7,992	1,940	7,695	0,837	5,428
153,43	10,701	20,665	71,444	7,890	2,211	7,645	0,844	5,547
166,78	10,636	20,260	71,903	7,838	2,155	7,647	0,834	5,513
190,58	10,542	20,923	71,411	7,666	2,206	7,528	0,808	5,465

ANEXO 12:

Resultados obtenidos al variar la Velocidad Espacial Horaria en Peso (VEHP) con los catalizadores seleccionados, a una hora de reacción.

11.a: Resultados para el sólido Pt/H-Beta.

Masa de catalizador, m (mg).	VEHP (h ⁻¹)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)		
			< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅
150	1,247	54,820	56,520	37,073	6,407	30,985	20,323	3,512
100	1,870	29,155	32,692	57,589	9,719	9,531	16,790	2,834
50	3,740	9,819	41,122	49,979	8,898	5,140	5,681	1,012
25	7,480	2,335	24,190	61,422	14,388	0,565	1,434	0,336

11.b: Resultados para el sólido Pt-Cu 0,2/H-Beta.

Masa de catalizador, m (mg).	VEHP (h ⁻¹)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)		
			< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅
50	3,740	63,457	53,207	94,778	35,392	1,687	60,144	1,324
40	4,675	58,055	2,819	94,221	2,961	1,636	54,699	1,719
25	7,480	32,972	0,000	100,000	0,000	0,000	32,972	0,000
10	18,701	16,288	0,000	100,000	0,000	0,000	16,288	0,000
5	37,401	8,067	0,000	100,000	0,000	0,000	8,067	0,000

11.c: Resultados para el sólido Pt-Cu 0,4/H-Beta.

Masa de catalizador, m (mg).	VEHP (h ⁻¹)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)		
			< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅
75	2,493	59,192	2,864	96,113	1,023	1,695	56,891	0,606
50	3,740	45,167	1,843	96,919	1,238	0,832	43,775	0,559
25	7,480	19,024	0,279	98,862	0,859	0,053	18,807	0,163
10	18,701	2,801	0,912	95,548	3,540	0,026	2,676	0,099

ANEXO 13:

Resultados obtenidos al variar la temperatura de reacción empleando el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta.

12.a: Resultados a 260 °C.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
3,00	71,726	10,765	84,032	5,202	7,721	60,273	3,732	37,181
14,82	68,478	7,826	88,357	3,817	5,359	60,505	2,613	35,497
26,45	66,499	6,345	90,896	2,759	4,219	60,445	1,835	34,472
38,10	65,046	4,641	93,037	2,322	3,019	60,517	1,511	33,718
49,50	64,228	3,409	94,700	1,891	2,190	60,823	1,215	33,294
60,93	63,529	2,359	95,838	1,803	1,498	60,884	1,146	32,932
109,48	63,087	1,789	96,776	1,435	1,129	61,053	0,905	32,703
121,53	63,600	2,079	96,443	1,478	1,322	61,338	0,940	32,969
134,72	63,310	1,666	96,924	1,410	1,055	61,363	0,892	32,818
148,57	64,304	2,095	96,567	1,338	1,347	62,097	0,860	33,334
160,93	64,285	2,312	96,273	1,414	1,487	61,889	0,909	33,324
173,85	65,174	2,770	95,795	1,436	1,805	62,433	0,936	33,784
185,23	65,021	2,439	96,172	1,389	1,586	62,532	0,903	33,705

12.b: Resultados a 300 °C.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
3,00	78,300	49,452	43,936	6,611	38,721	34,402	5,176	40,589
14,95	76,292	42,992	50,304	6,704	32,799	38,378	5,115	39,548
26,65	74,521	36,529	56,451	7,020	27,221	42,068	5,232	38,630
38,27	73,249	31,100	61,740	7,159	22,780	45,224	5,244	37,970
49,80	72,966	28,378	64,707	6,916	20,706	47,214	5,046	37,824
61,07	70,332	21,611	71,569	6,820	15,199	50,336	4,797	36,458
72,28	69,822	19,573	73,729	6,698	13,666	51,479	4,677	36,194
84,10	69,481	19,236	74,060	6,704	13,365	51,458	4,658	36,017
95,95	69,321	17,439	75,862	6,699	12,089	52,589	4,644	35,935
107,38	69,087	16,274	77,239	6,487	11,243	53,362	4,482	35,813
118,62	69,506	15,651	77,924	6,424	10,879	54,162	4,465	36,030
129,82	69,420	15,071	78,622	6,307	10,462	54,579	4,379	35,986
141,55	69,342	14,850	79,051	6,098	10,298	54,816	4,229	35,945
152,80	69,231	14,597	79,471	5,932	10,106	55,018	4,107	35,888

GLOSARIO

Ensuciamiento (“fouling”): Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso mas frecuente y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de craqueo y pirólisis. El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, como sería una oxidación en el caso del carbón [Bowker, 1998].

Envejecimiento: Es originado por la disminución de la porosidad y de la superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua (sinterización). Esto ocurre principalmente en metales y óxidos por las altas temperaturas de funcionamiento y su funcionamiento en atmósferas reductoras [Bowker, 1998].

Envenenamiento: Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y que bloquean los sitios activos del sólido. Usualmente son elementos que aceptan electrones, elementos electronegativos como cloro y azufre [Bowker, 1998]. Casos típicos de envenenamiento son la adsorción de compuestos de azufre (H_2S), de nitrógeno (aminas) y otros, como monóxido de carbono, agua, etc. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse.

Fisisorción: La adsorción física o fisisorción es similar a la condensación y no tiene mayor efecto en la actividad catalítica. El proceso es exotérmico y el calor de adsorción es relativamente pequeño, en el orden de 1 a 15 kcal/gmol. Las fuerzas de atracción entre las moléculas de gas y la superficie sólida son débiles del tipo de Van der Waals [Fogler, 2001].

Promotores: Los promotores son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general se agregan en una proporción muy

inferior a la del material activo y usualmente son elementos electropositivos, e incluso iones positivos, donadores de electrones, como el potasio y el cesio. [Bowker, 1998]. No siempre es posible explicar exactamente la acción de un promotor, pero en algunos casos se ha observado intervención del tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, la acción es de tipo químico o electrónico, favoreciendo la transferencia de electrones entre los reactivos y el catalizador, lo que facilita la acción de este último [Droguett, 1983].

Quimisorción: Para que una molécula reaccione catalíticamente en una superficie sólida, debe ser primero quimisorbida. Aquí, los átomos o moléculas adsorbidos se sujetan a la superficie por fuerzas de valencia del mismo tipo que las que ocurren entre átomos unidos en las moléculas. El resultado es que la estructura electrónica de la molécula quimisorbida se perturba de forma importante y se vuelve en extremo reactiva; de hecho una molécula quimisorbida a veces se parece al producto en el cual será transformado más que a la molécula libre [Bond, 1987]. La quimisorción es un proceso exotérmico, pero los calores de adsorción suelen ser de la misma magnitud que el calor de una reacción química (es decir, de 10 a 100 kcal/gmol). La reacción química se debe efectuar dentro del intervalo de temperaturas en el que la quimisorción de los reactivos es apreciable. De aquí que se pueda decir que los sitios activos pueden verse como lugares en donde los intermediarios muy reactivos (es decir, especies quimisorbidas) se estabilizan el tiempo suficiente para reaccionar. [Fogler, 2001].

LISTA DE ABREVIATURAS

AES-ICP: Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado.

DRX: Difracción de Rayos X.

EDX: Dispersión de energía de Rayos X

EPR: Resonancia Paramagnética electrónica.

FTIR: Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier.

IR: Espectroscopia de infrarrojo.

SEM: Microscopia electrónica de barrido.

TEM: Microscopia electrónica de transmisión.

TPD-NH₃: Termodesorción programada de amoníaco.

XPS: Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X.

ANEXOS

ANEXO 1:

Cambios en las características de la superficie de un catalizador soportado y efecto en su funcionalidad [Bowker, 1998].

Variable modificada o estimulada	Efectos probables	Efectos colaterales	Consecuencia de:
Sinterizado	Pérdida de actividad	Cambios en la selectividad debido a cambios en la relación en los tipos de sitios. Aumenta la longevidad dependiendo del tipo de reacción.	Tratamientos térmicos y oxidación
Dispersión de la fase activa	Incremento en la actividad	Cambios en la selectividad debido a cambios en la relación en los tipos de sitios. Disminución de la longevidad.	Preparación más controlada. Tratamientos con gases in situ (por ejemplo dispersión de Rh en CO)
Adición de un promotor	Incremento en la actividad	Puede cambiar la selectividad y la longevidad	Adición de sales alcalinas (por ejemplo KNO ₃) durante la post-preparación
Envenenamiento	Disminución de la actividad	Puede mejorar la selectividad (por ejemplo, Cl en la epoxidación del etileno)	Adición de elementos electronegativos en la preparación o durante su uso
Alterar el tamaño de los poros del soporte	Puede afectar la actividad si la difusión es limitada	Afecta la selectividad al reactantes/ productos por la relación de su forma y tamaño con los microporos. Puede traer efectos secundarios en la oxidación de los reactantes	Uso de soportes de diferente estructura, o alterar el método de preparación, por ejemplo con calcinación.

ANEXO 2:

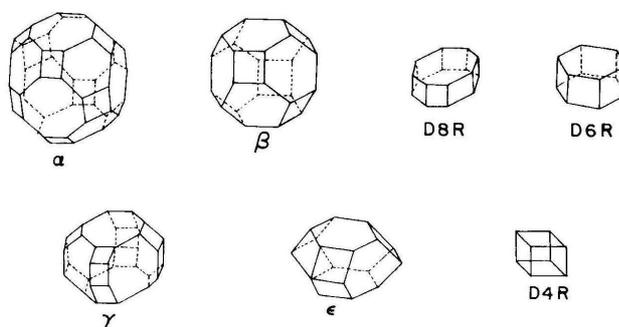
Principales usos actuales de las zeolitas [Giannetto, 1990; Omega, 2003].

USO	Ejemplos
<p><u>Como adsorbentes:</u> La capacidad de adsorción de las zeolitas (menor de 0,35 cm³/g) depende del volumen poroso y del diámetro de los poros y esto permite que sean utilizadas como adsorbentes.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Procesos de purificación, como endulzamiento de gases remoción de azufre y purificación de gases industriales. ✓ Procesos de separación de parafinas lineales de ramificadas, xilenos, olefinas y otros. ✓ Remoción de contaminantes atmosféricos como los CFCs, separación de compuestos orgánicos dañinos del agua, remoción de iones de metales pesados, incluyendo aquellos producto de la fisión nuclear.
<p><u>Como intercambiadores iónicos:</u> Los silicoaluminatos muy ricos en aluminio tales como las zeolitas A y X son usados como intercambiadores iónicos. La capacidad de intercambio de las zeolitas varía entre 0 y 650 meq/100g.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Disminución de la dureza del agua domestica e industrial (remoción de cationes Ca²⁺ y Mg²⁺). ✓ Purificación de aguas servidas (eliminación de NH₄⁺). ✓ Soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radioactivos. (Cs⁺, Sr²⁺).
<p><u>Como catalizadores o soportes de catalizadores:</u> El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y selectividad, relacionadas con su estabilidad térmica, una mayor acidez, su capacidad de convertirse en catalizadores bifuncionales por introducción de fases metálicas, y a estructuras cristalinas que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma tanto a los reactantes y productos como a los estados de transición.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Reacciones catalizadas por ácidos, en las cuales las zeolitas protónicas actúan como un catalizador heterogéneo, reemplazando los corrosivos y peligrosos ácidos minerales, como es el caso de la alquilación. ✓ Catálisis aplicada a la refinación de petróleo: más del 90 % de las zeolitas son usadas en FCC (Zeolita USY) y en hidrocraqueo. También se emplean en hidroisomerización, reformación, dewaxing, selectoforming, etc. ✓ Reacciones REDOX, como el uso de las zeolitas ZSM-5 con titanio en la producción de caprolactam, y las zeolitas con cobre en la descomposición de los NOx.

ANEXO 3:

Clasificación de las zeolitas por unidades poliédricas [Giannetto, 1990].

La estructura de la zeolita puede, en algunos casos, describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas, algunas de las cuales se muestran en la siguiente figura:



Unidades poliédricas base en la clasificación de zeolitas.

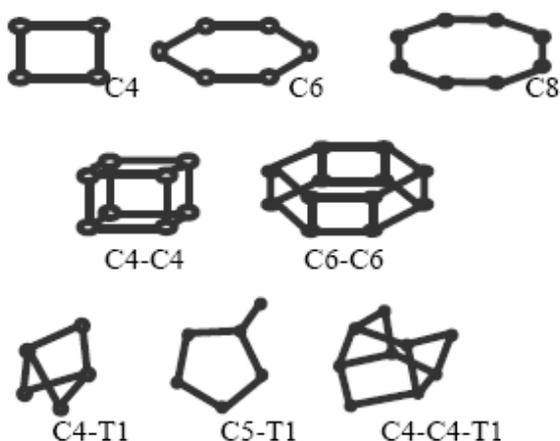
α : 26-edro Tipo I o cubooctaedro truncado; β : 14-edro Tipo I u octaedro truncado

D8R: doble anillo de 8 miembros; D6R: doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); γ : 18-edro; ϵ : 11-edro; D4R: doble anillo de cuatro miembros.

ANEXO 4:

Clasificación de las zeolitas según Meier [Giannetto y otros, 2000].

En las zeolitas, la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente silicio o aluminio. A pesar de las pequeñas diferencias de entalpías libres entre los diversos silicoaluminatos susceptibles a formarse, las diferentes zeolitas son obtenidas de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Ello hace difícil concebir la construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja, a través de una simple combinación de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . La formación de las mismas puede visualizarse más fácilmente a través de la existencia, en el gel de síntesis, de unidades estructurales comunes o “unidades secundarias de construcción” originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas especies, conduciría a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas. W.M. Meier, en 1968, apoyándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas, como la que se muestra a continuación, basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción.



ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al
Grupo C4			Grupo C5-T1			Grupo C6-C6		
Grupo de la Filipita			Grupo de la Mordenita			Grupo de la Faujasita		
Li-ABW	8		Bikitaia	9		Linde	24	
Filipita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlinoita	32							
Grupo C4-C4			Grupo C6			Grupo C4-C4=T1		
Grupo de la Analcita			Grupo de la Chabazita			Grupo de la Heulandita		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5-5.0
Wairakita	48		Ofretita	18		Stilbita	72	
Pollucita	48		Losod	24	2.5-4.0	Stellerita	72	
A	192		Gmelinita	36		Barretita	72	
			Liotita	36				
			Chabazita	36				
Grupo C4=T1			Mazzita	36		Grupo C8		
Grupo de la Natrolita			Erionita	36		Grupo de la Laumontita		
Edingtonita	10		Aghanita	48		Laumontita	24	1-2
Gonnardita	20		Levynita	54				
Thomsonita	40	1-2						
Natrolita	40							
Scolecita	40							
Mesolita	120							

Si/Al: Rango de la relación Si/Al en el Grupo Estructural; TO₄: Número de tetraedros por celda unitaria;

ANEXO 5:

Clasificación genética de las zeolitas [Giannetto, 1990].

Un análisis de las estructuras de las zeolitas muestra que las mismas pueden, en la mayoría de los casos, construirse a partir de varias unidades estructurales. Para evitar ambigüedades, Guth y Caullet a partir de estudios realizados sobre soluciones de silicatos y aluminosilicatos propusieron una clasificación de las zeolitas basada en la existencia de “Módulos genéticos responsables de la formación de zeolitas”. El módulo genético se define como un conjunto formado por la combinación de elementos genéticos, siendo estos elementos genéticos ciclos y tetraedros aislados. La naturaleza de los elementos genéticos utilizados en la construcción de los módulos conduce a la clasificación genética de las zeolitas, la cual se presenta aquí resumida en forma de cuadro:

Módulos Genéticos	Tipo Estructural	Módulos Genéticos	Tipo Estructural
GRUPO I ELEMENTO GENETICO C4 			
1 C4 	ABW	2 C4 	LTA
2 C4 	YUG	3 C4 	CHA, FAU, GME, KFI
2 C4 	BRE	4 C4 	MER, RHO
2 C4 	GIS, PHI	N C4?  ?	PAU
GRUPO II ELEMENTO GENETICO C4 Y T1  			
1 C4 + 1 T1 	EDI NAT THO	2C4 + 1 T1 	HEU STI
GRUPO III ELEMENTO GENETICO C4 Y C6  			
3 C4 + 1 C6 	OFF ERI FAB LEV	3 C4 + 1 C6 	LTL
		3 C4 + 1 C6 	MAZ
GRUPO IV ELEMENTO GENETICO C4 Y T1  			
1 C5 + 1 T1 	BIK	2 C5 + 1 T1 	FER
2 C5 + 1 T1 	MEL, MFI	2 C5 + 2 T1 	MOR EPI DAC
GRUPO V ELEMENTO GENETICO C6 			
1 C6 	AFB CAN LID LDS. SOD ANA	2 C6 	LAU
10 EC6 			

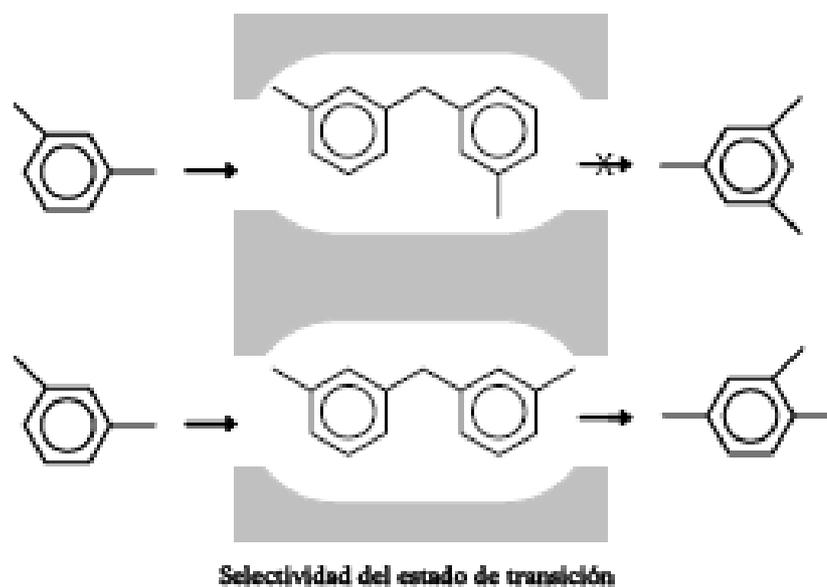
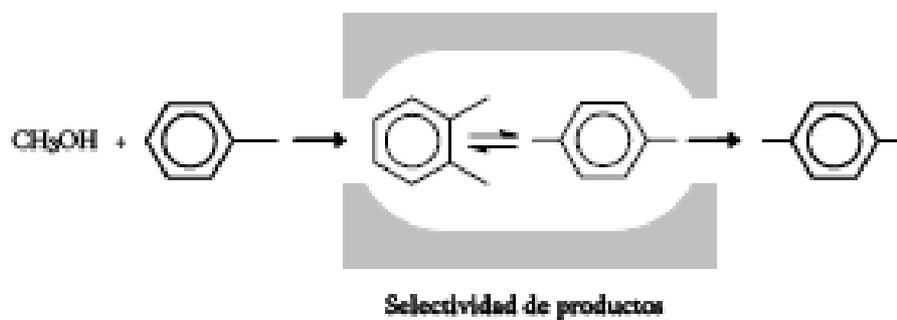
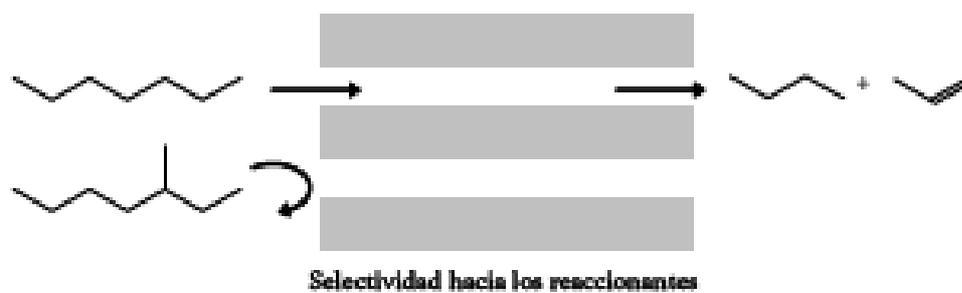
ANEXO 7:

Técnicas de desaluminación [Omegna, 2003].

Técnica	Agente desaluminante	Observaciones
Tratamiento hidrotérmico (“steaming”)	El proceso se realiza con agua que favorece la hidrólisis del aluminio, el cual emigra de la estructura hacia las cavidades, formando especies de aluminio extra-estructurales.	La susceptibilidad de la estructura a la hidrólisis del aluminio dependerá de la fuerza del enlace SiO-Al. El proceso de desaluminación es favorecido en la forma ácida de las zeolitas con poco silicio, ya que son de por sí inestables, por lo que este tipo de tratamiento se aplica generalmente en paralelo con la desamoniación para la obtención de las zeolitas protónicas. La extensión de la desaluminación depende de la temperatura y de la presión parcial del vapor.
Tratamiento ácido	Ácido mineral, como el ácido clorhídrico o nítrico. El ácido oxálico también ha sido usado, y se ha encontrado que incluso a bajas concentraciones, el aluminio es extraído a una velocidad comparable al ácido nítrico.	La estructura de algunas zeolitas como la mordenita y beta son resistentes a la descomposición causada por tratamientos con ácidos fuertes, durante los cuales ocurre la remoción lenta del aluminio estructural. Cuando se emplea ácido oxálico, este actúa hidrolizando y también como agente quelante, por lo que el aluminio es extraído como complejo.
Reacción con tetracloruro de silicio o desaluminación por intercambio	Tetracloruro de silicio y otros haluros de silicio. Una alternativa a este método es el uso de una solución acuosa de hexafluorosilicato de amonio.	Permite el reemplazo directo de los átomos de aluminio por átomos de silicio del agente desaluminante, con lo que se evitan las pérdidas de cristalinidad y porosidad de los otros métodos. Se obtiene NaAlCl ₄ como producto y puede ser removido por lavado.

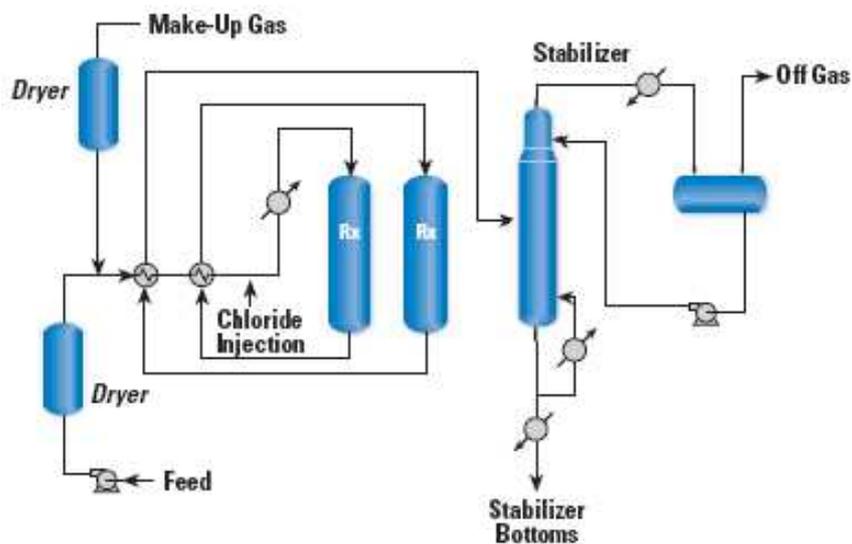
ANEXO 6:

Tipos de selectividad geométrica de las zeolitas [García, 2005].

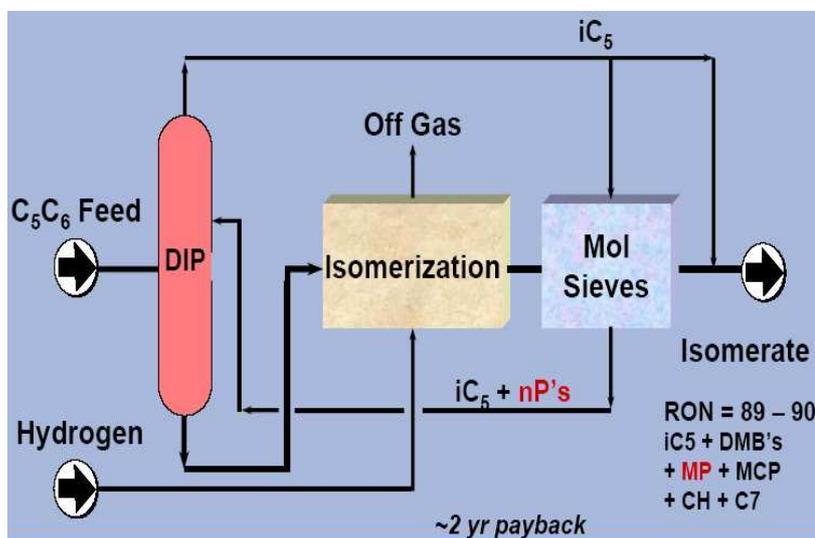


ANEXO 8:

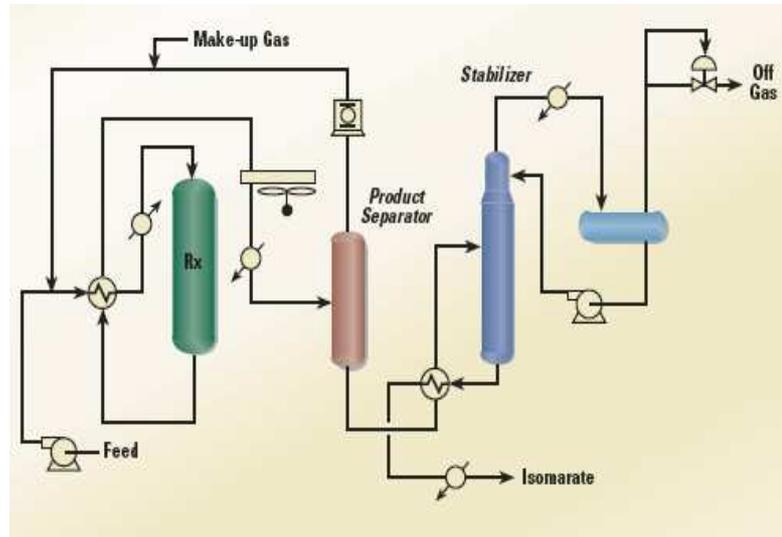
Diagramas no normalizados de los principales procesos industriales de Hidroisomerización de n-parafinas C₅ y otras.



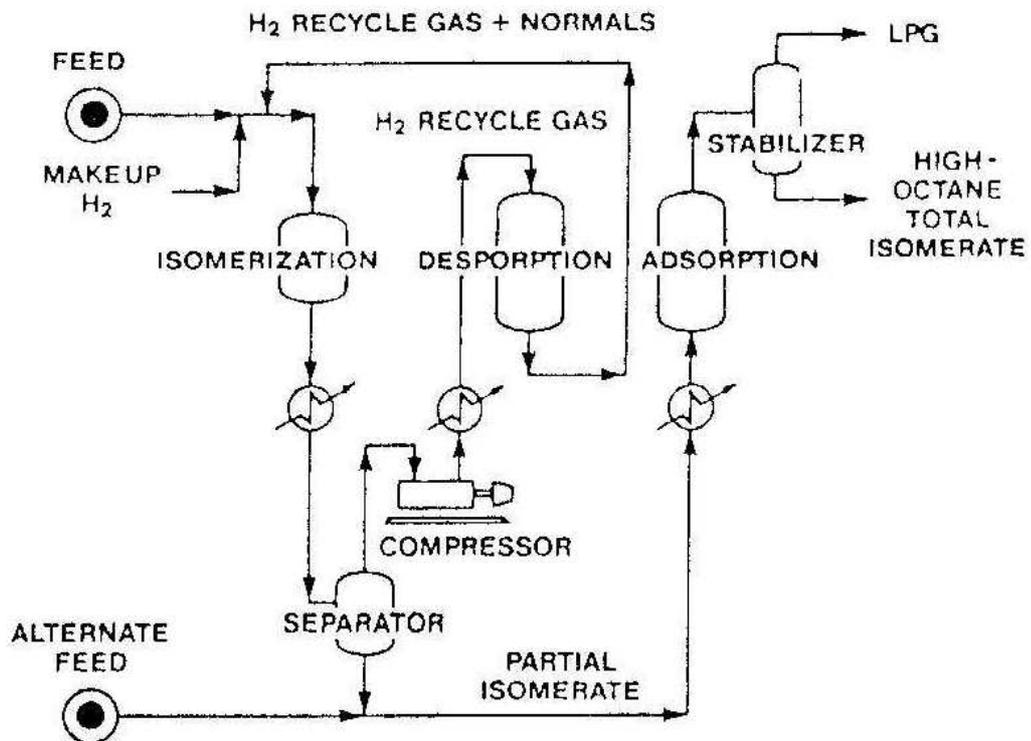
8.a: Diagrama de flujo del proceso Penex de UOP (Meyer, 1986)



8.b: Diagrama de bloques del proceso Ipsorb de IFP (Axens IFP group Technologies, 2003)



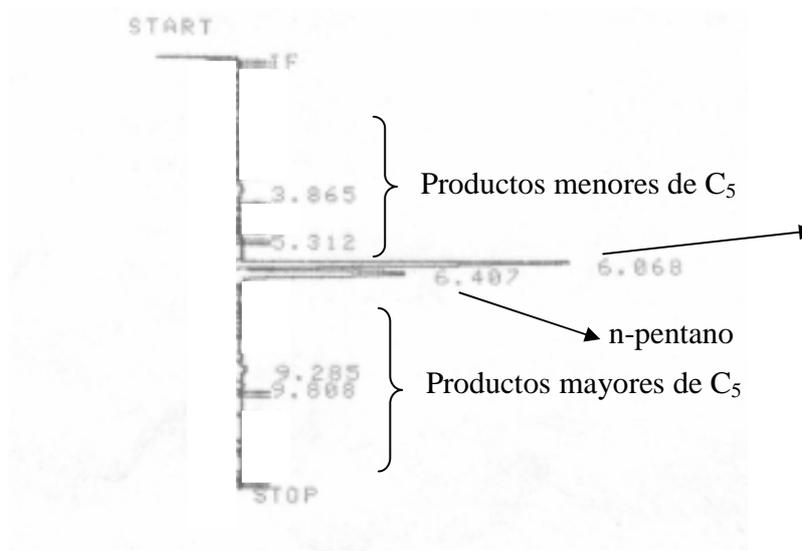
8.c: Diagrama de flujo del proceso Par-Isom de UOP (Universidad Central de Venezuela, 2005)



8.d: Diagrama de flujo del proceso TIP de Shell y UCC (Meyer, 1986).

ANEXO 9:

Cromatograma de ejemplo obtenido durante la separación de las especies químicas involucradas en la reacción de hidroisomerización de n-pentano.



ANEXO 10:

Resultados reportados para los principales picos obtenidos en los difractogramas de rayos X para los sólidos analizados.

Na- β		Pt/H- β		Pt-Cu 0,2/H- β	
Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)
7,7603	421,6	7,6907	302,87	7,7144	225,72
7,7796	210,8	7,7099	151,43	7,7336	112,86
13,5013	75,63	13,3633	45,6	13,3185	40,02
21,4467	297,86	21,3399	264,52	21,3201	271,39
22,4814	1446,76	22,3511	1327	22,3379	1192,75
22,538	723,38	22,4073	663,5	22,3941	596,38
25,4218	192,63	25,3195	126,93	25,2677	115,45
27,0994	234,97	26,9363	161,73	27,0051	157,44
28,6937	129,7	28,5477	106,6	28,7294	105,9
29,6326	205,33	29,5308	149,33	29,518	125,66
33,5222	72,42	33,3253	71,83	33,3053	68,28
36,1995	32,06	35,9553	33,95	35,9888	30,79
43,7012	89,54	43,4076	87,12	43,3751	82,36
52,2071	13,4	52,206	27,51	52,229	26,13
55,8312	44,44	55,8183	37,72	55,856	40,18

Pt-Cu 0,4/H- β		Pt-Cu 0,6/H- β		Cu/H- β	
Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Intensidad (cts)
7,712	259,88	7,672	211,41	7,749	290,87
7,7312	129,94	7,6911	105,71	7,7682	145,44
13,3613	42,46	13,345	43,79	13,4361	38,57
21,3772	228,37	21,3345	242,49	21,3796	294,46
22,3864	1236,32	22,3403	1132,17	22,3758	1321,87
22,4428	618,16	22,3965	566,08	22,4321	660,94
25,3337	132,29	25,259	117,34	25,2916	126,13
27,0747	152,33	26,9569	149,67	26,973	154,74
28,7345	103,3	28,738	98,27	28,6385	98,91
29,5106	158,78	29,525	155,91	29,5387	149,65
33,2492	65,14	33,3427	61,15	33,1206	60,67
36,1114	31,23	36,0369	33,43	36,0588	32,21
43,503	92,45	43,4426	90,84	43,4303	91,57
52,062	18,33	52,1709	15,92	52,269	20,47
55,7953	33,32	55,7881	39,28	55,7673	34,59

ANEXO 11:

Resultados obtenidos en las reacciones base para los diferentes catalizadores.

10.a: Resultados para el sólido H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	24,730	56,353	37,206	6,442	13,936	9,201	1,593	12,819
15,48	17,663	49,373	42,382	8,245	8,721	7,486	1,456	9,156
40,62	12,497	41,544	48,729	9,727	5,192	6,090	1,216	6,478
52,57	10,934	40,189	49,413	10,398	4,394	5,403	1,137	5,668
64,57	9,769	38,914	50,801	10,285	3,801	4,963	1,005	5,064
90,23	8,277	37,578	53,673	8,750	3,110	4,442	0,724	4,290
115,38	7,155	36,310	54,524	9,166	2,598	3,901	0,656	3,709
152,05	6,166	35,596	56,130	8,274	2,195	3,461	0,510	3,196
164,18	5,925	33,967	57,119	8,914	2,012	3,384	0,528	3,071
176,12	5,782	34,076	56,541	9,383	1,970	3,269	0,543	2,997

10.b: Resultados para el sólido Pt/H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	27,794	55,955	35,955	8,091	15,552	9,993	2,249	14,408
3,00	26,518	55,419	36,377	8,204	14,696	9,647	2,175	13,747
28,67	16,075	48,829	43,284	7,887	7,849	6,958	1,268	8,333
42,45	14,061	45,970	45,778	8,252	6,464	6,437	1,160	7,289
56,88	12,819	44,653	46,918	8,428	5,724	6,014	1,080	6,645
69,10	11,833	43,438	48,010	8,552	5,140	5,681	1,012	6,134
99,55	9,819	41,122	49,979	8,898	4,038	4,908	0,874	5,090
125,97	8,662	39,589	51,111	9,300	3,429	4,427	0,806	4,490
144,42	7,927	38,514	52,083	9,403	3,053	4,129	0,745	4,109
156,83	7,818	38,321	52,072	9,607	2,996	4,071	0,751	4,052
169,62	7,357	37,733	52,785	9,482	2,776	3,884	0,698	3,814

10.c: Resultados para el sólido Pt-Cu 0,2/H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	72,616	23,277	71,252	5,471	16,903	51,740	3,973	37,642
3,00	72,133	21,461	72,990	5,549	15,481	52,650	4,003	37,392
16,47	70,214	14,126	79,980	5,894	9,918	56,157	4,139	36,397
78,18	63,154	2,671	95,233	2,096	1,687	60,144	1,324	32,737
116,58	62,815	3,001	95,502	1,497	1,885	59,990	0,940	32,562
159,60	63,267	2,743	95,503	1,753	1,735	60,422	1,109	32,796
183,88	63,509	2,783	94,838	2,379	1,768	60,230	1,511	32,921
192,35	63,171	2,785	95,645	1,570	1,759	60,420	0,992	32,746

10.d: Resultados para el sólido Pt-Cu 0,4/H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	55,997	2,329	95,973	1,698	1,304	53,742	0,951	29,027
3,00	55,135	2,293	96,062	1,645	1,264	52,964	0,907	28,581
38,97	44,548	1,948	96,776	1,276	0,868	43,112	0,569	23,093
75,57	45,167	1,843	96,919	1,238	0,832	43,775	0,559	23,413
87,27	45,438	1,808	96,981	1,211	0,822	44,066	0,550	23,554
99,93	44,554	1,708	97,271	1,021	0,761	43,338	0,455	23,096
112,93	44,726	1,207	97,809	0,983	0,540	43,746	0,440	23,185
164,00	45,092	1,383	97,522	1,095	0,624	43,975	0,494	23,375

10.e: Resultados para el sólido Pt-Cu 0,6/H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	10,284	0,199	99,387	0,413	0,021	10,221	0,043	5,331
3,00	10,201	0,156	99,235	0,609	0,016	10,123	0,062	5,288
52,75	9,580	0,000	99,471	0,529	0,000	9,530	0,051	4,966
64,28	9,141	0,273	99,669	0,059	0,025	9,110	0,005	4,738
87,98	9,073	0,435	99,021	0,545	0,039	8,984	0,049	4,703
124,57	8,558	0,443	99,007	0,549	0,038	8,473	0,047	4,436
159,33	7,658	0,393	98,621	0,986	0,030	7,553	0,076	3,970
209,15	7,110	0,440	99,053	0,508	0,031	7,043	0,036	3,686
220,65	6,983	0,425	99,036	0,539	0,030	6,916	0,038	3,620

10.f: Resultados para el sólido Cu/H-Beta.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
0,00	17,773	48,427	47,066	4,507	8,607	8,365	0,801	9,213
3,00	17,396	47,397	48,036	4,566	8,245	8,356	0,794	9,018
63,25	10,566	20,661	69,358	9,980	2,183	7,328	1,055	5,477
102,42	10,407	18,383	73,247	8,369	1,913	7,623	0,871	5,395
128,32	10,861	20,779	71,026	8,195	2,257	7,714	0,890	5,630
140,18	10,472	18,526	73,482	7,992	1,940	7,695	0,837	5,428
153,43	10,701	20,665	71,444	7,890	2,211	7,645	0,844	5,547
166,78	10,636	20,260	71,903	7,838	2,155	7,647	0,834	5,513
190,58	10,542	20,923	71,411	7,666	2,206	7,528	0,808	5,465

ANEXO 12:

Resultados obtenidos al variar la Velocidad Espacial Horaria en Peso (VEHP) con los catalizadores seleccionados, a una hora de reacción.

11.a: Resultados para el sólido Pt/H-Beta.

Masa de catalizador, m (mg).	VEHP (h ⁻¹)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)		
			< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅
150	1,247	54,820	56,520	37,073	6,407	30,985	20,323	3,512
100	1,870	29,155	32,692	57,589	9,719	9,531	16,790	2,834
50	3,740	9,819	41,122	49,979	8,898	5,140	5,681	1,012
25	7,480	2,335	24,190	61,422	14,388	0,565	1,434	0,336

11.b: Resultados para el sólido Pt-Cu 0,2/H-Beta.

Masa de catalizador, m (mg).	VEHP (h ⁻¹)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)		
			< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅
50	3,740	63,457	53,207	94,778	35,392	1,687	60,144	1,324
40	4,675	58,055	2,819	94,221	2,961	1,636	54,699	1,719
25	7,480	32,972	0,000	100,000	0,000	0,000	32,972	0,000
10	18,701	16,288	0,000	100,000	0,000	0,000	16,288	0,000
5	37,401	8,067	0,000	100,000	0,000	0,000	8,067	0,000

11.c: Resultados para el sólido Pt-Cu 0,4/H-Beta.

Masa de catalizador, m (mg).	VEHP (h ⁻¹)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)		
			< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅
75	2,493	59,192	2,864	96,113	1,023	1,695	56,891	0,606
50	3,740	45,167	1,843	96,919	1,238	0,832	43,775	0,559
25	7,480	19,024	0,279	98,862	0,859	0,053	18,807	0,163
10	18,701	2,801	0,912	95,548	3,540	0,026	2,676	0,099

ANEXO 13:

Resultados obtenidos al variar la temperatura de reacción empleando el catalizador Pt-Cu 0,2/H-Beta.

12.a: Resultados a 260 °C.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
3,00	71,726	10,765	84,032	5,202	7,721	60,273	3,732	37,181
14,82	68,478	7,826	88,357	3,817	5,359	60,505	2,613	35,497
26,45	66,499	6,345	90,896	2,759	4,219	60,445	1,835	34,472
38,10	65,046	4,641	93,037	2,322	3,019	60,517	1,511	33,718
49,50	64,228	3,409	94,700	1,891	2,190	60,823	1,215	33,294
60,93	63,529	2,359	95,838	1,803	1,498	60,884	1,146	32,932
109,48	63,087	1,789	96,776	1,435	1,129	61,053	0,905	32,703
121,53	63,600	2,079	96,443	1,478	1,322	61,338	0,940	32,969
134,72	63,310	1,666	96,924	1,410	1,055	61,363	0,892	32,818
148,57	64,304	2,095	96,567	1,338	1,347	62,097	0,860	33,334
160,93	64,285	2,312	96,273	1,414	1,487	61,889	0,909	33,324
173,85	65,174	2,770	95,795	1,436	1,805	62,433	0,936	33,784
185,23	65,021	2,439	96,172	1,389	1,586	62,532	0,903	33,705

12.b: Resultados a 300 °C.

Tiempo, t (min)	Conversión n-C ₅ , C (%)	Selectividad, S (%)			Rendimiento, R (%)			Actividad, A (mmol/(g.h))
		< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	< i-C ₅	i-C ₅	> I-C ₅	
3,00	78,300	49,452	43,936	6,611	38,721	34,402	5,176	40,589
14,95	76,292	42,992	50,304	6,704	32,799	38,378	5,115	39,548
26,65	74,521	36,529	56,451	7,020	27,221	42,068	5,232	38,630
38,27	73,249	31,100	61,740	7,159	22,780	45,224	5,244	37,970
49,80	72,966	28,378	64,707	6,916	20,706	47,214	5,046	37,824
61,07	70,332	21,611	71,569	6,820	15,199	50,336	4,797	36,458
72,28	69,822	19,573	73,729	6,698	13,666	51,479	4,677	36,194
84,10	69,481	19,236	74,060	6,704	13,365	51,458	4,658	36,017
95,95	69,321	17,439	75,862	6,699	12,089	52,589	4,644	35,935
107,38	69,087	16,274	77,239	6,487	11,243	53,362	4,482	35,813
118,62	69,506	15,651	77,924	6,424	10,879	54,162	4,465	36,030
129,82	69,420	15,071	78,622	6,307	10,462	54,579	4,379	35,986
141,55	69,342	14,850	79,051	6,098	10,298	54,816	4,229	35,945
152,80	69,231	14,597	79,471	5,932	10,106	55,018	4,107	35,888