

TRANSFORMACIÓN DE N-PENTANO SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO EN TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS SBA-15 CON ALUMINIO

CARMEN M. LÓPEZ^{A,*}, CAROLINA ORTIZ^A, VIRGINIA SAZO^A, LUIS GARCÍA^B,

Universidad Central de Venezuela, ^AFacultad de Ciencias, Escuela de Química, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, ^BFacultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Apartado 47102, Caracas 1020-A, Venezuela, carmen.lopez@ciens.ucv.ve

Recibido: noviembre de 2010

Recibido en forma final revisado: octubre de 2011

RESUMEN

Se realizó la transformación de n-pentano en condiciones de hidroisomerización bajo corriente de H₂ a 300°C y deshidroisomerización a 500°C bajo un flujo H₂:N₂. Los catalizadores usados en este estudio consisten de Pt soportado en tamices moleculares mesoporosos tipo SBA-15, con aluminio incorporado mediante síntesis directa y por impregnación de los soportes silícicos. La incorporación de Al resultó exitosa por ambos métodos, produciendo sólidos con actividad catalítica para la transformación de n-pentano en las condiciones evaluadas. En la deshidroisomerización, la incorporación de Pt produjo un aumento notable de la selectividad a pentenos, mientras que en la hidroisomerización mostró un papel determinante en la conversión lograda, con alta selectividad a iso-pentano en el catalizador soportado sobre el sólido impregnado con aluminio.

Palabras clave: Deshidroisomerización, Hidroisomerización, n-pentano, Tamices moleculares mesoporosos.

N-PENTANE TRANSFORMATION OVER PLATINUM SUPPORTED CATALYSTS ON MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES SBA-15 WITH ALUMINUM

ABSTRACT

N-pentane transformation in hydroisomerization conditions under H₂ flow at 300°C and dehydroisomerization at 500°C with H₂:N₂ flow was carried out. Catalysts promoted with platinum over molecular sieves SBA-15 containing aluminum incorporated by direct synthesis and impregnation were used for this study. Incorporation of aluminum was effective, producing solids with catalytic activity for n-pentane transformation under the conditions evaluated. The presence of platinum in the catalysts produced a notable increase in the selectivity to pentenes for dehydroisomerization, while for the hydroisomerization showed a determinant role in the achieved conversion, with high selectivity to iso-pentane over the solid with aluminum incorporated by impregnation.

Keywords: Dehydroisomerization, Hydroisomerization, n-pentane, SBA-15, Mesoporous molecular sieves.

INTRODUCCIÓN

La isomerización de hidrocarburos C₄-C₇ ha encontrado amplias aplicaciones en la producción de gasolina con alto número de octano (Chica & Corma, 1999; Fahim *et al.* 2009), mientras que la de alcanos de cadena larga ha sido usada en los procesos de desparafinado para la producción de diesel combustible de alta calidad y aceites lubricantes (Deldari 2005; Ling *et al.* 2009). El proceso de isomerización toma lugar en presencia de hidrógeno, y es denominado como hidroisomerización. En el desarrollo del proceso de isomerización de alcanos, se han empleado cuatro generaciones de catalizadores. La última generación

consiste en catalizadores de Pt soportado sobre zeolitas ácidas, donde la relación sitio ácido/sitio metálico y el tipo de estructura son parámetros muy importantes que determinan el funcionamiento del catalizador (Gary 2001). En este tipo de catalizadores, el mecanismo bifuncional ha sido ampliamente aceptado (Ono 2003; Álvarez *et al.* 2008). Este mecanismo requiere como primera etapa la deshidrogenación del alcano sobre los sitios metálicos, luego la olefina producida es protonada sobre los sitios ácidos del sólido para dar el correspondiente ión alquil-carbenio. Estos iones carbenio pueden ser sometidos a re-arreglo esquelético seguido por de-protonación e hidrogenación sobre los sitios metálicos para producir la iso-parafina, o a rompimiento

en posición β e hidrogenación para producir hidrocarburos saturados más livianos.

La deshidroisomerización de n-alcanos, es la reacción en la cual ocurre la conversión directa de la parafina a la iso-olefina, representada en forma simplificada como:



La deshidroisomerización de n-alcanos, particularmente n-butano, ha sido tema de diversas investigaciones (Derouanne *et al.* 2000; Pirngruber *et al.* 2000; Vieira *et al.* 1998; Sierralta *et al.* 2005), como una forma de obtener iso-buteno, un material con diversos usos para refinación y algunos procesos petroquímicos. Pirngruber *et al.* (2000), propone un esquema para la deshidroisomerización de n-butano sobre catalizadores Pt/zeolita, en la cual se plantea como reacción principal (o deseada) la deshidrogenación de la parafina sobre los sitios metálicos, seguida de la isomerización de la olefina sobre los sitios ácidos. La hidrogenación de la olefinas sobre el metal estaría limitada por las condiciones de alta temperatura (500°C) requeridas para la reacción. En este sistema, las reacciones colaterales de hidrogenólisis sobre el metal y de craqueo de la parafina y de las olefinas producidas sobre los sitios ácidos, son muy probables. La distribución de productos depende de las características del catalizador usado y de las condiciones de reacción. En los últimos años, se ha mostrado interés en la deshidroisomerización de n-pentano (López *et al.* 2004; Herrera *et al.* 2001; Li & Iglesia, 2008).

En el presente trabajo estudiamos la transformación de n-pentano en condiciones de hidroisomerización y deshidroisomerización, sobre catalizadores de Pt soportado sobre tamices moleculares mesoporosos tipo SBA-15, con aluminio incorporado mediante síntesis directa y por impregnación de los soportes silíceos. Los resultados catalíticos son discutidos en función de las propiedades físico-químicas de los sólidos.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Los catalizadores bifuncionales usados consisten en AISBA-15 y Al/SBA-15 como soportes ácidos y Pt como la función metálica. Los sólidos mesoporosos fueron preparados en el Laboratorio de acuerdo a la siguiente metodología:

Sólidos tipo SBA-15: El sólido silíceo SBA-15, fue preparado a partir de mezclas de síntesis de composición: $\text{SiO}_2:6\text{HCl}:144\text{H}_2\text{O}:0.0117\text{Pluronic}$, utilizando Tetra-etil-orto-silicato (TEOS) como fuente de silicio. Para la síntesis se preparó una solución homogénea de Pluronic (de Aldrich) en agua destilada calentando a 40°C con agitación

durante 24 horas, luego el pH fue ajustado a 0 con HCl, para añadir finalmente la fuente de silicio (TEOS), ajustando el pH a 1.5 con solución de NH_4OH 2M. El gel resultante se mantuvo a 90°C con agitación durante 48 h. El sólido formado fue recuperado por filtración, lavado a pH neutro, secado a 70°C y finalmente calcinado a 540°C por 8 h para la remoción del Pluronic.

La incorporación de aluminio por síntesis directa para obtener AISBA-15, fue realizada partiendo de la siguiente composición:

$\text{SiO}_2:6\text{HCl}:144\text{H}_2\text{O}:0.0117\text{Pluronic}:0.01\text{Al}_2\text{O}_3$, con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (de Aldrich) como fuente de aluminio. El procedimiento utilizado es similar al empleado para el sólido silíceo, con la incorporación del aluminio en la mezcla de síntesis después de ajustar el pH a 1.5. Para la impregnación del soporte silíceo con aluminio, se utilizó el método de impregnación húmeda con exceso de solución, utilizando una solución de nitrato de aluminio. La relación Si/Al fue igual a la usada en la síntesis directa. El sólido obtenido fue denominado Al/SBA-15.

Los sólidos AISBA-15 y Al/SBA-15 fueron llevados a su forma protónica, mediante calcinación de la forma amónica obtenida por intercambio con solución de acetato de amonio y posterior calcinación. Los catalizadores con Pt fueron preparados por impregnación de la forma protónica de los sólidos calcinados con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (de Aldrich), usando el método de impregnación húmeda con exceso de solución, para alcanzar 0.5% en peso de platino. Para descomponer el complejo de Pt, los catalizadores fueron calcinados en corriente de aire (30 ml/min), incrementando la temperatura a 150°C manteniéndola 2h, y luego calentando hasta 300°C por 16 h.

Los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), empleando un difractómetro Philips PW 1730 con radiación $\text{Cu } \alpha$ operado a 30 kV y 20 mA. Las isotermas de adsorción de N_2 fueron medidas a -196°C, usando un equipo Micromeritics ASAP 2000. Antes de las medidas, las muestras fueron evacuadas por 12 h a 350°C. La ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET) fue usada para calcular el área específica y la distribución de tamaño de poro y el diámetro promedio de poro fueron determinados a partir del análisis de la rama de adsorción por el método BJH (Leofanti *et al.* 1998) acoplado al “software” del equipo. La acidez total y la distribución de acidez, fueron medidas por Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA), usando un analizador Micromeritics TPD/TPR 2900. Las medidas de quimisorción fueron realizadas usando la técnica de pulso con flujo de argón y pulsos de H_2 . Se asumió la estequiometría metal/H = 1, para el cálculo de la dispersión de Pt.

PRUEBAS CATALÍTICAS

Las pruebas catalíticas se realizaron en un equipo de flujo continuo con un reactor tubular de lecho fijo en vidrio Pyrex, a presión atmosférica. Se utilizó H₂ (en la reacción de hidroisomerización) o una mezcla 1.5H₂:N₂ (en la reacción de deshidroisomerización), como gas de arrastre manteniendo una determinada relación gas de arrastre/hidrocarburo. Para alcanzar esta relación molar, se hizo pasar el gas de arrastre a través de un recipiente de vidrio (saturador) que contiene n-pentano sumergido en un baño de hielo a 0°C. Al pasar por el saturador el gas de arrastre se satura con el hidrocarburo alcanzando una presión parcial igual a la presión de n-pentano como componente puro a 0°C, logrando la relación molar especificada para cada reacción. Este método es particularmente conveniente para líquidos volátiles, ya que se logra saturar la corriente de gas de arrastre fácilmente. Los productos de reacción fueron analizados en línea mediante cromatografía de gases en un equipo HP 5890, con una columna capilar Al₂O₃/KCl y detector de ionización a la llama. Los productos fueron agrupados como: menores de C₅ (<C₅) constituidos por hidrocarburos C₁ a C₄; pentenos (C₅=) constituidos por los pentenos lineales, y los iso-pentenos; isopentano (iso-C₅) y productos con más de 5C (>C₅). A partir de los datos cromatográficos se determinaron los valores de conversión total de n-pentano y la selectividad hacia los diferentes productos.

La conversión total de n-pentano (X) fue calculada de acuerdo a la ecuación (1):

$$X = \frac{\sum A_i - A_{n-pentane}}{\sum A_i} \times 100 \quad (1)$$

donde: A_i es el área cromatográfica corregida para un compuesto en particular, para expresar la conversión como porcentaje molar.

Para un producto de reacción o grupo de productos de reacción determinados, la selectividad (S_i) está definida por la ecuación (2):

$$S_p = \frac{\sum A_p}{\sum A_i - A_{n-pentane}} \times 100 \quad (2)$$

Previo a la reacción, los catalizadores fueron activados en corriente de nitrógeno (30 ml/min) a 500°C por 1h, y luego reducidos bajo corriente de H₂ a 500°C por 1h. La reacción de hidroisomerización se estudió entre 300 a 400°C, con una velocidad espacial horaria en peso, VEHP de 2.75 h⁻¹,

bajo corriente de H₂ (12 ml/min) con una relación molar H₂/n-pentano de 2.75. La reacción de deshidroisomerización fue realizada a 500°C, con una VEHP de 4.6 h⁻¹, utilizando como gas de arrastre una mezcla 1.5H₂:N₂, y una fracción molar de n-pentano igual a 0.26. Para la incorporación de n-pentano, la corriente de gas de arrastre fue pasada a través de un recipiente de vidrio que contiene n-pentano mantenido a 0°C en un baño de hielo.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los sólidos mesoporosos preparados presentaron el patrón de DRX típico del ordenamiento hexagonal esperado. En la Figura 1, se presenta el patrón de DRX del sólido AISBA-15. Modificando el pH de la mezcla de síntesis de 0 a 1.5, se logró la incorporación de aluminio en los sólidos preparados por síntesis directa e indirecta, siendo la relación Si/Al de los sólidos similar a la usada en la mezcla de síntesis o en la solución de impregnación de partida, tal como se observa en la Tabla 1 en la cual se resumen las principales características de los sólidos mesoporosos.

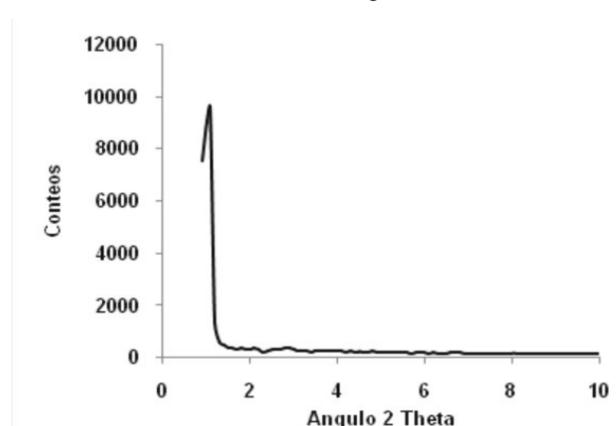


Figura 1. Patrón de DRX del sólido AISBA-15

Tabla 1. Principales características de los sólidos mesoporosos

Sólido	Si/Al exp	Área específica (m ² /g)	Dp (Å)
SBA-15	---	834	45.8
AISBA-15	56	759	45
Al/SBA-15	43	332	51.5

Con la incorporación de aluminio se produce una ligera disminución en el área específica para el sólido por síntesis directa, mientras que ocurre una reducción importante cuando el aluminio es incorporado por impregnación. Los sólidos AISBA-15 y Al/SBA-15 presentaron isotermas tipo

IV, características de sólidos mesoporosos, presentadas en las Figuras 2 y 3, esto indica que el sólido conserva la mesoporosidad; sin embargo, estos mesoporos pueden estar obstruidos por deposición de alúmina originada por la fuente de aluminio usada para la impregnación. Otra posibilidad es que en el material impregnado parte del ordenamiento mesoporoso se pierda debido a la poca estabilidad del SBA-15 silícico al tratamiento con soluciones acuosas a 80°C, temperatura requerida para evaporar el agua del exceso de solución usado para la impregnación. La incorporación de Pt en los sólidos AISBA-15 y Al/SBA-15 no modifica apreciablemente el área específica de los sólidos.

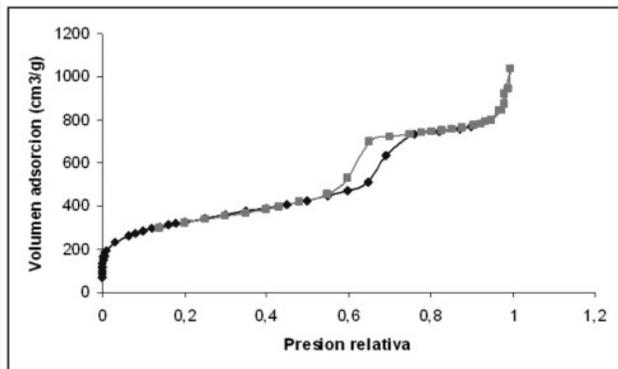


Figura 2. Isotherma de adsorción de Al-SBA-15

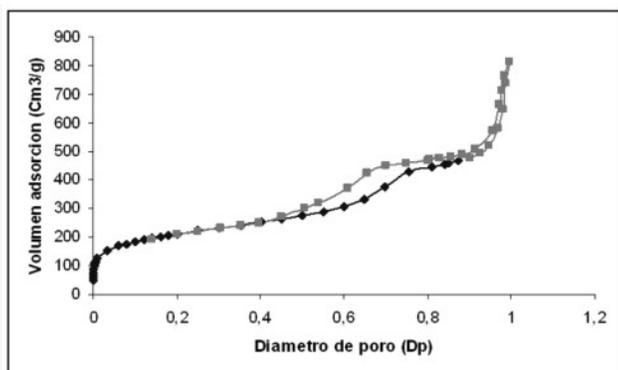


Figura 3. Isotherma de adsorción de Al/SBA-15

Los análisis de TPDA indicaron una amplia distribución de los sitios ácidos, con picos de desorción entre 170 a 580°C. Los perfiles de TPD de NH₃ fueron deconvolucionados y ajustados mediante cuatro picos, clasificados según Sakthivel *et al.* (2003) en las siguientes categorías: (a) entre 147 y 167°C, denominados tipo I atribuidos a grupos silanoles; (b) tipo II y III, comprenden temperaturas entre 177-207°C y 267-327 °C respectivamente, atribuidos a sitios Brønsted medios y fuertes; (c) tipo IV entre 377-427 °C atribuidos a sitios Lewis débiles; y (d) tipo V con T > 477 °C atribuidos a sitios Lewis fuertes. Estos dos últimos tipos de sitios no tienen participación en la mayoría de reacciones de catálisis ácida. En la Tabla 2 se reportan los valores de acidez total y la correspondiente a la acidez Brønsted, según la clasificación mencionada, junto con los valores

Tabla 2. Valores del % de dispersión de Pt (%D_{Pt}), acidez y área específica de los catalizadores con Pt

Sólido	Pt/AISBA-15	Pt/Al/SBA-15
%D _{Pt}	49	8
Acidez total (meqNH ₃ /g)	0.19	0.40
Acidez Brønsted (meqNH ₃ /g)	0.11	0.27
Área específica (m ² /g)	672	322

de dispersión de Pt (%D_{Pt}) del sólido. Para completar la información se presenta en la Figura 4 la distribución de acidez obtenida por deconvolución en los TPD de amoníaco, anexando en una pequeña tabla al pie de la Figura las áreas correspondientes a cada pico; las celdas sombreadas corresponden a las áreas atribuidas a acidez Brønsted. El sólido impregnado con Al y Pt presentó mayor acidez total con 67% de sitios Brønsted y temperaturas de desorción de 232°C (60% de los sitios Brønsted) y 357°C (40% de los sitios Brønsted). En el sólido con Al por síntesis directa, los sitios ácidos Brønsted representan el 58% de la acidez total, con temperatura de desorción de 351°C.

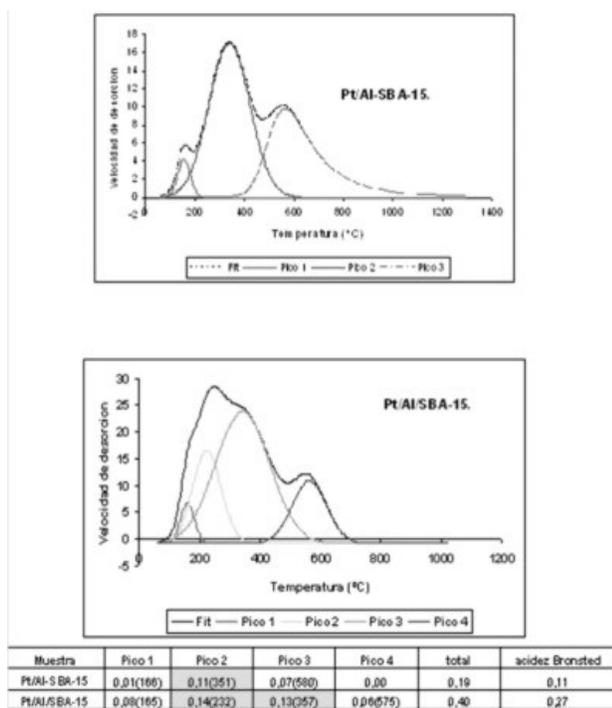


Figura 4. Distribución de acidez de los catalizadores con Pt

Reacción de deshidroisomerización

Sólidos sin Pt y reacción sin catalizador

Para evaluar la contribución del soporte ácido y de la reacción en fase homogénea, se realizaron pruebas con el soporte sin metal y con el reactor sin catalizador (blanco) en las condiciones de deshidroisomerización (500 °C). En la Figura 5, se muestran los valores de conversión total de n-pentano en función del tiempo de uso del catalizador. La máxima conversión de la prueba en blanco fue 2%, indicando poca influencia de la reacción en fase homogénea. Con el sólido AISBA-15 se obtuvo una mayor conversión de n-pentano, a pesar de su menor proporción de acidez Brønsted, en relación con la obtenida con el sólido impregnado con Al, Al/SBA-15. Este resultado sugiere que la fuerza de los sitios ácidos en el sólido con aluminio por síntesis directa, debería ser mayor o presentar una mayor concentración de sitios ácidos fuertes, en comparación con el sólido impregnado. En ambos sólidos, los productos menores de C₅ fueron mayoritarios (Selectividad de 98%) con una distribución productos similar (Figura 6), y una relación olefina/parafina de 2.8 para AISBA-15 y 2.3 para Al/SBA-15. Es de hacer notar que esta prueba se realizó para tener una idea de la acidez de los sólidos sin metal, ya que a estos sólidos no se le realizó análisis de acidez por TPD de amoniaco.

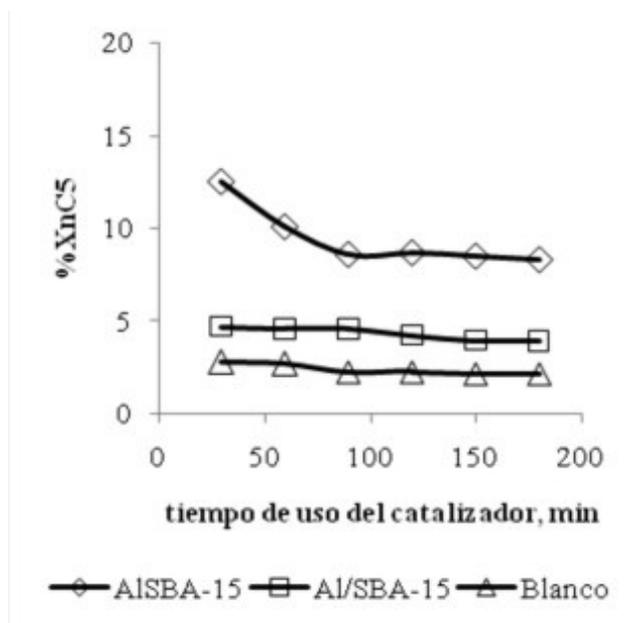


Figura 5. Efecto del soporte y de la reacción en fase homogénea en la deshidroisomerización de n-pentano

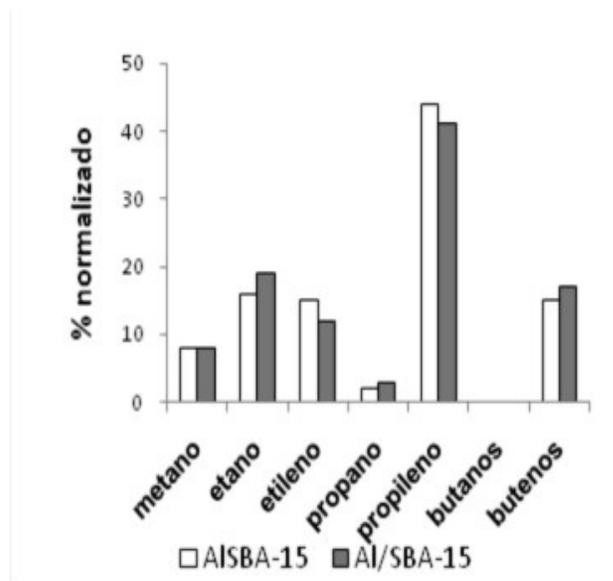


Figura 6. Distribución de productos < C₅ obtenida con los sólidos AISBA-15 y Al/SBA-15

Sólidos con Pt.

En la Figura 7, se presenta la variación de la conversión con el tiempo de uso del catalizador, para los sólidos con platino. La incorporación de Pt en el sólido impregnado produjo un aumento en la conversión total de n-pentano (de 5% a 20% para 30 minutos de uso del catalizador), y no modificó apreciablemente la conversión en el sólido por síntesis directa, en comparación con los sólidos sin metal. Sin embargo, en ambos sólidos se observó un cambio importante en la distribución de productos, obteniéndose una menor selectividad a los productos menores de C₅, disminuyendo de 98% para los sólidos sin Pt a un valor promedio de 40% en los sólidos con Pt. El aspecto más

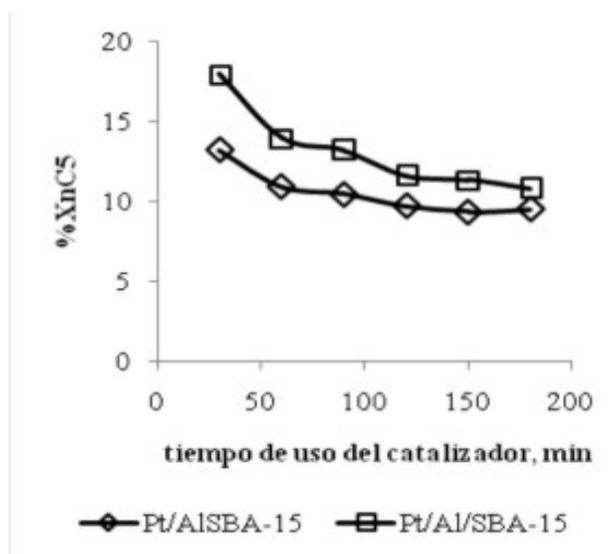


Figura 7. Conversión total de n-pentano en los catalizadores con Pt, para la deshidroisomerización de n-pentano

importante del cambio de selectividad fue el aumento de la selectividad a pentenos en ambos sólidos, pasando de 0% en los sólidos sin Pt a un valor promedio de 50% en los sólidos con Pt. La distribución normalizada de pentenos se mantuvo constante con el tiempo de uso del catalizador, y fue muy similar a la reportada para el equilibrio termodinámico (Maurer & Kraushaar-Czarnetzki, 1999). Como ejemplo se muestra en la Figura 8, la distribución de pentenos obtenida a 30 y 180 minutos de uso del catalizador comparada con la dada por el equilibrio termodinámico. El resto de los productos consistió en productos menores de C_5 , con la distribución mostrada en la Figura 9. En estos productos la relación olefina/parafina estuvo entre 1.3 a 1.2, menor a la obtenida con los sólidos sin Pt, debido a que la presencia del metal contribuye a reacciones de hidrogenolisis para la formación de productos $<$ de C_5 saturados.

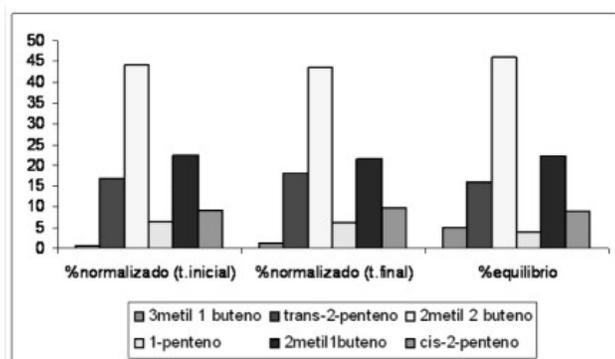


Figura 8. Distribución de pentenos obtenida con Pt/Al/SBA-15, en la deshidroisomerización a 500 °C

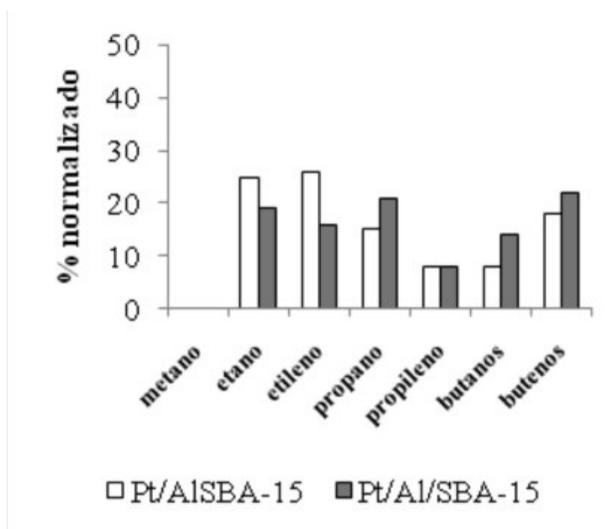


Figura 9. Distribución de productos $<$ de C_5 obtenida con los sólidos Pt/AlSBA-15 y Pt/Al/SBA-15

El catalizador de Pt soportado sobre el material silicico SBA-15, Pt/SBA-15, mostró actividad en la deshidroisomerización de n-pentano, obteniendo una conversión promedio de 55% con una selectividad promedio de 81% para productos $<$ de C_5 , y de 14% a pentenos. Para este catalizador se obtuvo mayoritariamente metano (50%) en los productos menores

de C_5 , indicando que la hidrogenolisis sobre Pt fue una reacción importante en este sólido. Los pentenos lineales cis-2-penteno y trans-2-penteno fueron los principales productos olefinicos obtenidos, debido posiblemente a la presencia de solo grupo silanoles como sitios ácidos en el soporte silicico. El soporte silicico SBA-15 sin Pt, no mostró actividad catalítica para la reacción de deshidroisomerización, en esta experiencia se obtuvieron valores de conversión similares a los obtenidos en la prueba en blanco. De este modo se puede decir que la actividad observada en el catalizador Pt/SBA-15 se debe a los sitios metálicos incorporados en el sólido.

El cambio de selectividad observado en los catalizadores con Pt para la reacción de deshidroisomerización, indican que el Pt efectivamente está ejerciendo su actividad deshidrogenante a 500°C, de hecho el mayor contenido de olefinas en la corriente de productos es indicativo de la deshidrogenación que está ocurriendo. A pesar de que existe H_2 en el gas de arrastre, utilizando para dar una mayor estabilidad catalítica al sólido, la reacción de hidrogenación está muy restringida por la alta temperatura de reacción. Invocando el mecanismo bifuncional para esta reacción, se tiene que una vez formada la olefina (posiblemente 1-penteno) sobre los sitios metálicos, ocurre la isomerización sobre los sitios ácidos. De acuerdo a la distribución de pentenos obtenida, muy similar a la del equilibrio, esta isomerización debe ser rápida y pudiera estar limitada por la efectividad de la deshidrogenación que ocurre en el sitio metálico. Sobre la base del planteamiento anterior, si observamos los valores de dispersión de Pt mostrados en la Tabla 2, podemos ver que el catalizador con la dispersión más baja (Pt/Al/SBA-15) presenta el mayor incremento de actividad por incorporación de Pt, mientras que para el sólido Pt/AlSBA-15 con mayor dispersión, la incorporación de Pt prácticamente no modifica la actividad en comparación con el catalizador sin metal, sugiriendo así que la deshidrogenación está favorecida en el catalizador con menor dispersión de metal. Sin embargo, sobre la base de la distribución de sitios ácidos de los catalizadores con Pt, tenemos que el catalizador Pt/Al/SBA-15 presenta una mayor concentración de sitios ácidos totales y de sitios ácidos Bronsted mayor que el sólido Pt/AlSBA-15, con lo cual es posible pensar que la isomerización de la olefina ocurra en mayor extensión en el primer sólido. Desafortunadamente no disponemos de los estudios de acidez de los sólidos sin metal, para tener una visión más clara de lo que ocurre, así que no podemos decir si la incorporación de Pt afecta la distribución de sitios ácidos, o es la acidez lo que afecta la distribución de Pt.

Reaccion de Hidroisomerización

Las pruebas de hidroisomerización se realizaron variando

la temperatura de reacción entre 300 y 400 °C, con aumentos de 50 °C. En las reacciones sobre los soportes ácidos y la prueba en blanco, se observó una conversión despreciable de n-pentano (< 1% a 400 °C), indicando que la contribución del soporte y de la reacción en fase homogénea no es significativa. Para los catalizadores de Pt soportado sobre AISBA-15 y Al/SBA-15, se observó un aumento de la conversión al aumentar la temperatura, como se puede observar en la Figura 10. La mayor conversión obtenida a todas las temperaturas, en comparación con los resultados de los soportes ácidos, indican la contribución del Pt en los catalizadores bifuncionales. El catalizador Pt/Al/SBA-15 mostró mayor actividad catalítica en el intervalo de temperatura estudiado, con un máximo de 95% en la selectividad a iso-pentano a 350 °C. A esta temperatura se realizó una prueba de hidroisomerización con el catalizador Pt/Al/SBA-15, cuyos resultados se presentan en la Figura 11. Se obtuvo una conversión de 30%, con buena estabilidad catalítica en el tiempo de uso estudiado, y una alta selectividad a iso-pentano (92%).

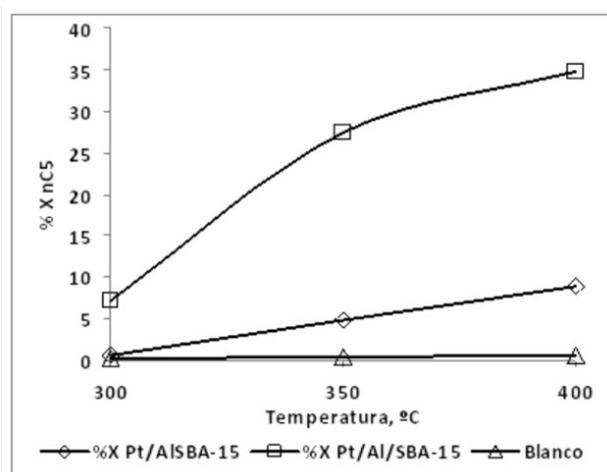


Figura 10. Conversión total de n-pentano en los catalizadores con Pt, para la hidroisomerización de n-pentano

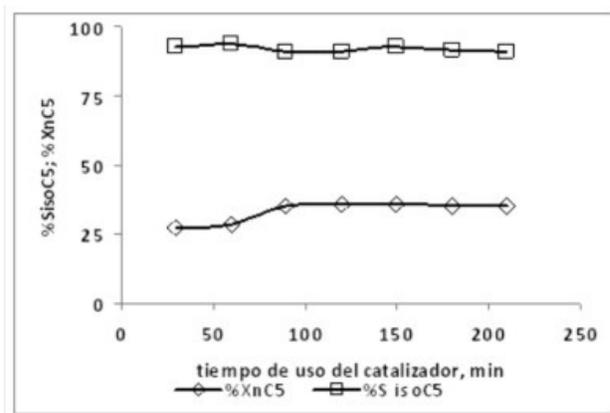


Figura 11. Selectividad a iso-pentano y conversión total de n-pentano, para la hidroisomerización de n-pentanos 350 °C sobre Pt/Al/SBA-15

Al igual que para la reacción de deshidroisomerización, el catalizador Pt/Al/SBA-15 mostró una mayor actividad catalítica en comparación al sólido Pt/AISBA-15, siendo más notable este cambio debido a la menor temperatura de reacción usada en la hidroisomerización. Nuevamente invocando el mecanismo bifuncional, tenemos que ocurre en primer lugar la deshidrogenación de n-pentano a 1-penteno, con posterior isomerización de la olefina sobre los sitios ácidos. La diferencia fundamental con la reacción de Deshidroisomerización está en la temperatura de reacción, al usar una menor temperatura en hidroisomerización la hidrogenación de las olefinas producidas no está restringida, obteniendo de este modo solo parafinas en la corriente de productos. En forma similar a lo expuesto anteriormente para la reacción de deshidroisomerización, la mayor conversión observada para Pt/Al/SBA-15 puede ser atribuida a una mejora en el paso inicial de deshidrogenación, o a la mayor concentración de sitios ácidos totales y Brønsted en este catalizador.

CONCLUSIONES

Los métodos de síntesis directa y por impregnación, permiten la incorporación de aluminio en los sólidos SBA-15. La incorporación de Al por impregnación produce una mayor concentración de sitios ácidos con menor fuerza en relación a la incorporación por síntesis directa, sin embargo ocasiona una pérdida notable de área específica.

La presencia de Pt modifica apreciablemente la selectividad para la transformación de n-pentano a 500°C, logrando obtener 50% de pentenos de composición similar a la del equilibrio termodinámico.

El catalizador de Pt sobre el soporte con Al impregnado, resultó mas activo y selectivo para la hidroisomerización de n-pentano a 350 °C, con buena estabilidad catalítica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela.

REFERENCIAS

ÁLVAREZ-GALVÁN, M., BRITO, A., GARCÍA-ÁLVAREZ, F., DE LA PEÑA O'SHEA, V., BORGES, E., PAWELEC, B. (2008). *Catalytic behaviour of bifunctional pumice-supported and zeolite/pumice hybrid catalysts for n-pentane hydroisomerization*. Appl. Catal. A-Gen, 350 (1) pp 38-45.

- CHICA, A. & CORMA, A. (1999). *Hydroisomerization of Pentane, Hexane, and Heptane for Improving the Octane Number of Gasoline*, J. Catal, 187 (1) pp 167-176.
- DELDARI, H. (2005). *Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins*, Appl. Catal. A-Gen, 293, pp 1-10.
- DEROUANE-ABD, HAMID, S., LAMBERT, D., DEROUANE, E. (2000). *Dehydroisomerisation of n-butane over (Pt,Cu)/H-TON catalysts*. Catal. Today, 63 (2-4) pp 237-247.
- FAHIM, M., ALSAHAF, T., ELKILANI, A. (2009). *Catalytic Reforming and Isomerization*, Fundamentals of Petroleum Refining, Elsevier. pp 95-122.
- GARY, J. (2001). *"Petroleum Refining"*, Marcel Dekker, New York, pp 189-214.
- HERRERA G, LARDIZÁBAL, D., COLLINS MARTÍNEZ, V. H., AGUILAR, A. (2001). *Dehydroisomerization of n-Pentane to Isopentene on Molecular Sieves Impregnated with Platinum*, Catal. Lett. 76 pp 161-166.
- LEOFANTI G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B. (1998). *Surface area and pore texture of catalysts*, Catal. Today, 41, (1-3), pp 207-219.
- LI, X. & IGLESIA, E. (2008). *Catalytic dehydroisomerization of n-alkanes to isoalkenes*, J. Catal. 255 pp 134-137.
- LING H., WANG, Q., SHEN, B. (2009). *Hydroisomerization and hydrocracking of hydrocracker bottom for producing lube base oil*, Fuel Process. Technol., 90, (4), pp 531-535.
- LÓPEZ C., DE SOUSA, M., CAMPOS, Y., HERNÁNDEZ, L., GARCÍA, L. (2004). *Dehydroisomerization of n-pentane on SAPO-11 molecular sieves impregnated with platinum*, Appl. Catal. A-Gen, 258 (2) pp 195-202.
- ONO, Y. (2003). *A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes*. Catal. Today 81 (1) pp 3-16.
- MÄURER, T. & KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. (1999). *Thermodynamic and Kinetic Reaction Regimes in the Isomerization of 1-Pentene over ZSM-5 Catalysts*. J. Catal, 187 pp 202-208.
- PIRNGRUBER G., SESHAN, K., LERCHER, J. (2000). *Dehydroisomerization of n-Butane over Pt-ZSM5: II. Kinetic and Thermodynamic Aspects*. J. Catal, 190 (2) pp 338-351.
- SAKTHIVEL, A., DAPURKAR, S., GUPTA, N., KULSHRESHTHA, S., SELVAM, P. (2003). *The influence of aluminium sources on the acidic behaviour as well as on the catalytic activity of mesoporous H-AlMCM-41 molecular sieves*, Micropor. Mesopor. Mater. 65(2-3) pp 177-187.
- SIERRAALTA A., GUILLEN, Y., LÓPEZ, C., MARTÍNEZ, R., RUETTE, F., MACHADO, F., ROSA-BRUSSIN, M., SOSCÚN, H. (2005). *Theoretical study of the Ga/SAPO-11 catalyst: Extra-framework gallium species and n-butane transformation*. J. Mol. Catal. A-Chem, 242 (1-2) pp 233-240.
- VIEIRA A., TOVAR, M. A., PFAFF, C., MÉNDEZ, B., LÓPEZ, C. M., MACHADO, F. J., GOLDWASSER, J., RAMÍREZ DE AGUDELO, R. R. (1998). *The Transformations of n-Butane over Platinum-Promoted Mn-Aluminophosphate Molecular Sieves*. J. Catal., 177 (1) pp 60-71.