

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES DEL TIPO Pt-Sn/HY PARA LA HIDROISOMERIZACIÓN DE n-PENTANO.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela.

Por la Br. Calcurián V,
Mileidy J.

Para optar al Título
de Ingeniero Químico.

Caracas, 2007.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES DEL TIPO Pt-Sn/HY PARA LA HIDROISOMERIZACIÓN DE n-PENTANO.

TUTORES: Dra. Aura Llanos.
Dr. Luis García.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela.
Por la Br. Calcurián V,
Mileidy J.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico.

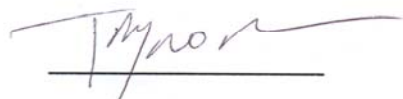
Caracas, 2007.

Caracas, Julio de 2007.

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 Bachiller: Calcurián V. Mileidy J., titulado:

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
BIFUNCIONALES DEL TIPO Pt-Sn/HY PARA LA
HIDROISOMERIZACIÓN DE N- PENTANO”**

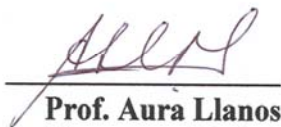
Considerando que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



**Prof. Trino Romero
(Jurado)**



**Prof. José Papa
(Jurado)**



**Prof. Aura Llanos
(Tutor académico)**



**Dr. Luis García
(Tutor académico)**



Facultad de Ingeniería

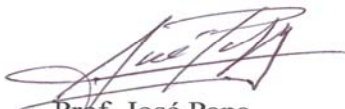


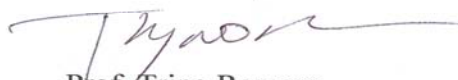
Universidad Central de Venezuela

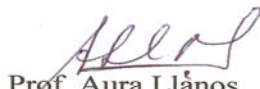
ACTA
MENCIÓN HONORÍFICA


Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller: **Mileidy J. Calcurián V.**, cédula de identidad N° 16.011.601, cuyo título es: **Preparación y Caracterización de Catalizadores Bifuncionales del Tipo PtSn/HY para la Hidroisomerización de n-Pentano**, a fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de **Ingeniero Químico**, queremos dejar constancia del nivel del trabajo presentado, ya que el mismo en cuanto a ejecución, presentación y utilidad de los resultados, ameritó que se le asignara la nota máxima de veinte (20) puntos. Por otra parte, hemos decidido conceder **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, ya que el jurado consideró que el trabajo en cuestión representa un aporte al conocimiento en el diseño y formulación de catalizadores bimetálicos bifuncionales del tipo PtSn/HY para la Hidroisomerización de n-Pentano, demostrando que la adición del Sn a fracciones atómicas superiores a 0,5 anula la Hidrogenación del Tolueno pero permite la Hidroisomerización del n-Pentano a iso- Pentano con una alta selectividad y estabilidad.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los cuatro días del mes de Julio de dos mil siete.


Prof. José Papa
Jurado


Prof. Trino Romero
Jurado


Prof. Aura Llános
Tutora


Prof. Luis García
Tutor

*A mis padres,
a mis hermanos,
a mis sobrinos,
a mi abuela Amelia,
a mi chicho.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios en primer lugar por proveerme todo el material espiritual que me ha proporcionado la capacidad para construir mi vida de una manera correcta...

A mis padres por ser mi fuente de inspiración, gracias por brindarme su amor y por ser un ejemplo de constancia y de lucha, por llenar mi familia de felicidad y mantenernos unidos... Los amo!

A mis hermanas (Carol, Cuchi y Mari), a mis hermanos (César, Alex y Mario) quienes me han brindado su cariño, ternura y han hecho de mi familia una base donde se sustentan mis más grandes logros... Gracias por estar siempre dispuestos a ayudarme y haber traído a mi, unos sobrinos hermosos que llenan mis días de alegría cuando los tengo a mi lado... A Carmen Elena que es como una hermana, quien se ha ganado mi cariño...

A mi chicho, que aunque ya no está conmigo físicamente, siempre representó mi fuente de inspiración para lograr tan anhelada meta... Gracias a Hedy porque siempre tuvo palabras de sabiduría para mi... Sabes que eres como mi madre y que estoy infinitamente agradecida...

A la prof. Aura Llanos por permitirme formar parte de este proyecto y guiarme a lo largo de esta investigación... Mil gracias!... Al Prof. Luis García por compartir conmigo sus conocimientos y su tiempo... Gracias por ser siempre mi director... Gracias a ambos por ayudarme, por sus palabras de aliento y por su manera de ser... Espero no haberlos defraudado...

A todos los profesores de la EIQ, especialmente aquellos que fueron pilares fundamentales en mi formación como ingeniero... A la magna casa de estudios (UCV) que me albergo en sus espacios, a mi escuela que me permitió desarrollarme de una manera integral, consolidando en mi los más altos conocimientos y destrezas...

Al Centro de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH-UCV) por el financiamiento a través del Proyecto N° PI 0800-6079-2005... Al Laboratorio de Catálisis del IUT-RC Dr. Federico Rivero, al Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la EIQ-UCV por prestar sus espacios y el material disponible para la realización de este trabajo... A Priscila y a César quienes me acompañaron durante la realización de esta investigación y fueron una guía para mi!

A Yraida y a Leudith quienes siempre tuvieron muestras de cariño hacia a mi y estuvieron allí ante cualquier dificultad...

A mis ingenieros Jenny, Maya, Vero y Rosa, más que mis amigas mis hermanas con quienes compartí los mejores momentos de mi carrera, gracias por abrirme sus corazones y estar siempre dispuestas a escucharme... Ustedes tienen Mención honorífica en amistad, estoy muy orgullosa de ustedes... Estaré siempre agradecida con sus familias por tanto apoyo... Eva, Betty, Nancy... Mari te quiero!

*A mis amigas Rosy y Marce que han estado a mi lado durante los últimos siete años de mi vida, compartiendo buenos y malos momentos, ustedes son irremplazables... Las quiero muchísimo... A Dani mi psicóloga, a Yralba mi abogado, mis amigas de la infancia... A todos mis amigos y amigas... A José y a Jessika... mis pupis... A Fran y Jose... mis compañeros de carrera y de diseño... Lorenzo, Al Dubán y Marco... Los mecánicos del grupo... Kelly y Johanna... mis amigas desde Principios... A Dalbert y Arturo... los creadores de la perla ... A mi gente QUIMI que compartió conmigo unos de mis mejores proyectos en la univ... A mi gente SITA que me hicieron parte de su grupo de trabajo y que me permitieron cosechar nuevas amistades (Ini, Adriana, Fefa, Andru, Albert, Miguel, Alba, Bianca en fin... a todos)... A toda esa gente especial de la escuela que siempre estuvo pendiente del desarrollo de este trabajo gracias por su preocupación y por brindarme siempre muestras de cariño sincero, a todos **MUCHÍSIMAS GRACIAS!***

A toda la gente que estuvo mucho tiempo en la escuela Rompiendo Esquemas y a los que ahora están Dejando Huellas...

Gracias a todos por estar conmigo en esta etapa tan importante de mi vida, los llevaré en mi corazón y los invito a formar parte de esta nueva historia que se comenzará a escribir desde el 27 de Julio....

*Sencillamente...
La Perlita!*

Calcurián V., Mileidy J.

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
BIFUNCIONALES DEL TIPO Pt-Sn/HY PARA LA
HIDROISOMERIZACIÓN DE N- PENTANO**

Tutor: Dra. Aura Llanos. Tutor: Dr. Luis García. Tesis. Caracas.

U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2007. 117p

Palabras Claves: Hidroisomerización, Catalizadores bifuncionales, Zeolitas, Platino, Estaño, n-pentano.

Resumen: A nivel mundial las gasolinas han tenido una tendencia global hacia su reformulación, cuya principal pauta ha sido reducir la presión de Vapor Reid y los contenidos de aromáticos cuyos niveles han disminuido desde 45% a 35% en volumen en el lapso de 1999 al 2005, lo que desde luego ha originado que las refinerías deban asumir nuevos patrones para la producción de las gasolinas requeridas mundialmente. En este sentido es necesario desarrollar procesos que permitan dar valor agregado a las corrientes de pentano excedentarias de las refinerías producto del ajuste de los procesos a las nuevas restricciones ambientales que entrarán en vigencia a partir del año 2008.

En el presente Trabajo Especial de Grado, se prepararon y caracterización catalizadores bifuncionales del tipo Pt-Sn/HY y fueron evaluados catalíticamente a través de las reacciones: Hidrogenación de Tolueno e Hidroisomerización de n-pentano. A fin de cumplir con el objetivo general propuesto en esta investigación se desarrolló una metodología específica: 1) En primer lugar se desaluminó el soporte utilizado (Zeolita Y) realizando un intercambio catiónico, seguido del proceso de desaluminación con inyección de vapor de agua desionizada (durante 90 y 180 min.),

posterior a esto se realizó un lavado con ácido clorhídrico a bajas concentraciones para eliminar el aluminio extra-reticular. El soporte fue caracterizado antes y después de la desaluminación mediante las técnicas: Análisis químico y Difracción de Rayos X (DRX). 2) Luego se prepararon los catalizadores introduciendo al soporte desaluminado los metales en diferentes relaciones atómicas a fin de obtener las siguientes fracciones de estaño $X_{Sn} = (0, 0.5, 0.59, 0.67, 0.77 \text{ y } 1)$ a través del método de impregnación simultánea, utilizando como sales precursoras de las fases metálicas (Pt y Sn) cloruro de tetraamin platino (II) y cloruro de estaño, respectivamente. Para culminar el proceso de preparación los catalizadores fueron sometidos a un proceso de activación, el cual es un tratamiento térmico que se llevo a cabo en dos etapas: una calcinación bajo corriente de aire seco y una reducción con atmósfera de hidrógeno seco. Una vez preparados los catalizadores se les evaluó el área superficial a través de la técnica de adsorción física de nitrógeno a -196°C .

La evaluación del comportamiento de los sólidos preparados a través de la reacción modelo de hidrogenación de tolueno muestra que la actividad hidrogenante de los catalizadores se ve fuertemente disminuida por la presencia de estaño, este fenómeno puede atribuirse a un efecto de tipo electrónico ya que el estaño pudiese estar proporcionando densidad electrónica al Pt quedando con menos orbitales d libres sobre los átomos donde puede ocurrir la adsorción de los reactivos. Por otra parte, en cuanto a los resultados obtenidos de la evaluación de los catalizadores en la hidroisomerización de n-pentano, conlleva a concluir que, el catalizador bimetálico Pt-Sn/HY con $X_{Sn} = 0.5$ resultó ser el que mostró mejores resultados de todos los catalizadores bimetálicos evaluados, también se tiene que al aumentar la fracción de Estaño en los catalizadores se reduce la actividad catalítica de los mismos. En cuanto al efecto de la temperatura, los resultados muestran que al incrementar la temperatura aumenta la conversión de los catalizadores, sin embargo la evaluación para del catalizador Pt-Sn_(0,5)/HY muestra que el rendimiento a isopentano se mantiene al aumentar la temperatura y el incremento en la conversión es originado por la producción de compuesto menores y mayores de C₅.

CONTENIDO	Pág.
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
OBJETIVOS.....	4
GENERAL	5
ESPECÍFICOS	5
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	6
CAPITULO I: ASPECTOS GENERALES DE LAS ZEOLITAS.....	6
1.1 Definición de zeolita	7
1.2. Estructura de la zeolita	8
1.3. Clasificación de las zeolitas	9
1.3.1. Clasificación Estructural	9
1.3.2. Clasificación según el diámetro de poro	10
1.3.3. Clasificación según su estabilidad en medio ácido	11
1.3.4. Clasificación según su relación Si/Al	12
1.3.5. Clasificación Genética de las Zeolitas	12
1.4. Usos y Aplicaciones industriales de las zeolitas	13
1.5. Propiedades Catalíticas de las zeolitas.....	14
1.5.1. Actividad	14
1.5.2. Selectividad.....	15
1.5.2.1. Selectividad Geométrica o de Forma	15
1.5.2.2. Selectividad de naturaleza energética o electroestática.	16
1.5.3. Estabilidad.....	16
1.6. Zeolita Y.....	16
1.7. Modificaciones de Zeolitas	19
1.7.1. Intercambio Iónico	19
1.7.2. Desaluminación.....	20
1.7.2.1. Desaluminación por intercambio	21
1.7.2.2. Desaluminación por remoción	21
1.7.2.3. Ultraestabilización de zeolitas.....	21

CONTENIDO	Pág.
1.8. Técnicas de caracterización de las zeolitas	24
1.8.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	24
1.8.2. Adsorción Física	26
1.8.3. Análisis térmico Diferencial (ATD).....	28
1.8.4. Espectroscopia por Absorción Atómica.....	29
1.8.5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	30
1.8.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	31
CAPITULO II: CATALIZADORES BIFUNCIONALES Y BIMETÁLICOS ...	32
2.1. Catalizadores bifuncionales	33
2.1.1. Definición y generalidades de catalizadores bifuncionales	33
2.1.2. Preparación de catalizadores bifuncionales	35
2.1.2.1. Introducción del metal	36
2.1.2.1.1. Intercambio Iónico	36
2.1.2.1.2. Impregnación	37
2.1.2.1.3. Intercambio iónico en estado sólido.....	38
2.1.2.2. Calcinación.....	40
2.2. Catalizadores Bimetálicos.....	40
2.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales/bimetálicos	41
2.3.1. Hidrogenación de Tolueno.....	41
2.3.2. Hidroisomerización de n-pentano	41
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
3.1. Desaluminación de la Zeolita Y por Hidrotratamiento	50
3.1.1. Etapa I. Intercambio catiónico de la forma sódica a la forma amoniaca.....	50
3.1.2. Etapa II. Desaluminación	50
3.1.3. Etapa III. Lavado ácido.....	51
3.2. Introducción de los metales en los soportes.....	52
3.2.1. Catalizadores Monometálicos.....	52
3.2.2. Catalizadores Bimetálicos.....	53

CONTENIDO	Pág.
3.2.3. Calcinación y reducción de los catalizadores metálicos soportados	53
3.3. Hidroisomerización de n-pentano.	54
RESULTADOS: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	57
4.1. Caracterización del soporte zeolítico.....	58
4.1.1. Análisis Químico.....	59
4.1.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	60
4.2. Caracterización físico-química de los catalizadores bifuncionales.....	64
4.2.1. Adsorción Física de Nitrógeno (ASE).....	64
4.3. Caracterización catalítica de los catalizadores bifuncionales.....	66
4.3.1. Hidrogenación de Tolueno.....	66
4.3.2. Hidroisomerización de n-pentano.....	70
CONCLUSIONES.....	95
RECOMENDACIONES.....	98
BIBLIOGRAFÍA.....	110
APÉNDICES.....	105

CONTENIDO	Pág.
Tabla N° 1. Características Generales de las Zeolitas.....	8
Tabla N° 2. Clasificación Estructural de las zeolitas según Meier	10
Tabla N° 3. Clasificación de las zeolitas según el tamaño de poro.....	11
Tabla N° 4. Reacción de alcanos sobre Pt/MOR.....	44
Tabla N° 5. Parámetros cinéticos para la isomerización de alcanos	44
Tabla N° 6. Condiciones de reacción para la reacción de Hidroisomerización de n-pentano.....	56
Tabla N° 7. Composición porcentual del soporte en su forma sódica, desaluminada con un tiempo de inyección de vapor de agua de 90min. y de 180 min.....	59
Tabla N° 8. Relaciones Si/Al para la zeolita desaluminada (180 min.) calculadas a través de los resultados obtenidos por Análisis Químico y DRX.....	63
Tabla N° 9. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,77$ a $VEHP=6,83h^{-1}$	75
Tabla N° 10. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con fracción atómica $X_{Sn}=0,69$ a $VEHP=3,74h^{-1}$	77
Tabla N° 11. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,59$ a $VEHP=3,74h^{-1}$	79
Tabla N° 12. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,59$ a $VEHP=6,83h^{-1}$	79
Tabla N° 13. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,50$ a $VEHP=3,74h^{-1}$	81
Tabla N° 14. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,50$ a $VEHP=6,83h^{-1}$	82
Tabla N° 15. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Sn/HY a $VEHP=3,74h^{-1}$	84
Tabla N° 16. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Sn/HY a $VEHP=6,83h^{-1}$	85

CONTENIDO	Pág.
Tabla N° 17. Cantidades de soporte y sales precursoras empleadas en la preparación de los catalizadores mono y bimetálicos.....	115
Tabla N° 18. Ángulos de los picos del DRX para la zeolita desaluminada con inyección de vapor de agua durante 180min.....	117
Tabla N° 19. Distancia Interplanar (d), Parámetro de celda (a_0) de 5 picos del DRX para la zeolita desaluminada con inyección de vapor de agua durante 180min.....	118

CONTENIDO	Pág.
Figura N° 1. Poliedro resultante de la unión de tetraedros de aluminio y silicio	9
Figura N° 2. Corte pasando por el centro de las diferentes cavidades de una faujasita.....	17
Figura N° 3. Estructura de la Zeolita Y.....	19
Figura N° 4. Esquema del mecanismo de desaluminación por ultraestabilización..	22
Figura N° 5. Clasificación de las isotermas de adsorción según Braunauer	26
Figura N° 6. Isotherma de Adsorción de zeolitas Y desaluminadas	27
Figura N° 7. Esquema reaccional para la transformación de un n-alcano.....	33
Figura N° 8. Esquema de Hidroisomerización de n-alcano para el modelo cinético..	44
Figura N° 9. Rampa de Calcinación.....	50
Figura N° 10. Diagrama de Cromatógrafo de Gases.....	56
Figura N° 11. Comparación de los difractogramas de la zeolita NaY patrón y la zeolita desaluminada con vapor de agua por 90min.....	61
Figura N° 12. Comparación de los difractogramas de la zeolita NaY patrón y la zeolita desaluminada con vapor de agua por 180min.....	62
Figura N° 13. Evaluación del Área Superficial Específica (ASE) para los catalizadores preparados por el método de co-impregnación.....	65
Figura N° 14. Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores estudiados en función del tiempo de la corrida para la hidrogenación de tolueno. [P=1 atm, T=110 °C, $P_{H_2}/P_{Tolueno}=4$ y VEHP= 21,5h ⁻¹].	67
Figura N° 15. Evaluación de la actividad inicial en función de la fracción atómica de Estaño (X_{Sn}) en los catalizadores para la hidrogenación de tolueno. [P=1 atm, T=110 °C, $P_{H_2}/P_{Tolueno}=4$ y VEHP= 21,5h ⁻¹].	68
Figura N° 16. Evaluación de la actividad catalítica del catalizador Pt/HY en función del tiempo de corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].	71

Figura N° 17. Evaluación de la actividad catalítica para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,77$ en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].....73

CONTENIDO**Pág.**

Figura N° 18. Pasos elementales en la reacción catalítica.....74

Figura N° 19. Evaluación de la actividad catalítica para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,69$ en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].....76

Figura N° 20. Evaluación de la actividad catalítica para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,59$ en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].....78

Figura N° 21. Evaluación de la actividad catalítica para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,50$ en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].....80

Figura N° 22. Evaluación de la actividad catalítica para el catalizador monometálico Sn/HY en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].....83

Figura N° 23. Evaluación de la conversión de los diferentes catalizadores estudiados a una VEHP de $3,74 h^{-1}$ ($T_{sat}=-10^{\circ}C$) en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].....86

Figura N° 24. Evaluación de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores estudiados en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [VEHP = $6,83 h^{-1}$, T = 280 °C, $m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].....88

Figura N° 25. Evaluación de la actividad catalítica en función de la fracción atómica de Estaño (Sn) para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].....90

Figura N° 26. Comportamiento de la Conversión en función de la temperatura de reacción de hidroisomerización de n-pentano a una VEHP = $6,83h^{-1}$. [$m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].....92

Figura N° 27. Distribución de productos de reacción para el catalizador Pt-Sn_(0,5)/HY en función de la temperatura de reacción de hidroisomerización de n-pentano.

[VEHP = 6,83 h⁻¹, m_{cat}=100mg, P = 1 atm].....93

CONTENIDO

Pág.

Figura N° 28. Variación de la Presión Parcial de n-C₅ en función de la Temperatura.....113

Planteamiento del Problema

En el mundo de la ingeniería existen constantes cambios en los diversos procesos que esta puede estudiar; estos cambios son dados en función de la exigencia del mercado al cual está dirigido un determinado producto, tal es el caso de la industria petrolera, la cual se ha avocado al mejoramiento de sus procesos y desarrollo de nuevas tecnologías con el fin de mejorar sus productos. A nivel mundial las gasolinas han tenido una tendencia global hacia su reformulación, cuyas principales pautas han sido eliminar el contenido de plomo y compuestos oxigenados, reducir la presión de Vapor Reid y los contenidos de aromáticos cuyos niveles han disminuido desde 45% a 35% en volumen en el lapso de 1999 al 2005, lo que desde luego ha originado que las refinerías deban asumir nuevos patrones para la producción de las gasolinas requeridas mundialmente.

Existen ciertos procesos de refinación que tienen la finalidad de reducir las emisiones de los combustibles y la disminución general de los compuestos volátiles que conforman el pool de gasolinas (RVP); tal es el caso de la producción de parafinas altamente ramificadas y de oxigenados, los cuales estos pueden jugar un mejor rol como componentes de la gasolina. El problema que se presenta en su producción (proceso de alquilación) radica en la utilización de reactivos químicos como el HF, H₂SO₄, los cuales son altamente contaminantes y corrosivos para el medio ambiente.

Por esta razón se han desarrollado catalizadores con el objetivo de optimizar la producción de alcanos ramificados, los cuales dado que disminuyen los problemas en la capa de ozono, son considerados como los constituyentes ideales del denominado combustible limpio. Asimismo, la hidroisomerización es una tecnología disponible para dar valor agregado a las corrientes de C₅ excedentes de las refinerías en vía de generar una solución al problema medioambiental causado por la elevada presión de vapor Reid (RVP) de la gasolina y el descontrol de sus emisiones.

Venezuela es un proveedor importante al exigente mercado internacional (aproximadamente un 45% de la producción nacional se exporta a los Estados

Unidos), producto del proceso de ajuste a los estándares internacionales. En el año 2008 se deberá reducir la RVP, lo cual ocasionará grandes excedentes de corriente C₅ y C₆ en las refinerías nacionales. En tal sentido es importante y necesario desarrollar procesos catalíticos que permitan incrementar el valor agregado de dichas corrientes y consecuentemente lograr la disminución de la RVP de las gasolinas. En cuanto al C₅, la transformación directa de n-pentano en isopenteno es una alternativa muy atractiva ya que los isopentenos tienen aplicación para la producción de alquilatos y teramil metil éter (TAME), los cuales presentan una mejor biodegradabilidad en comparación con el MTBE.

En consecuencia, este trabajo está enmarcado dentro de la línea de investigación de la catálisis heterogénea, consistiendo en desarrollar catalizadores que permitan producir isoparafinas a partir de n-pentano mediante la reacción de hidroisomerización, empleando para ello catalizadores del tipo Pt o Pt-Sn en diferentes relaciones atómicas, soportados sobre zeolitas ácidas del tipo Y.

Objetivos

GENERAL

Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales bimetálicos del tipo Pt-Sn soportados sobre zeolitas ácidas para el estudio de la reacción de hidroisomerización de n-pentano.

ESPECÍFICOS

- Preparación de una zeolita del tipo HY con relación Si/Al aproximadamente 20 mediante el proceso de desaluminación de un sólido comercial de relación Si/Al = 3.
- Caracterización del sólido antes y después de desaluminado.
- Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos del tipo Pt-Sn/HY.
- Evaluación de los catalizadores bifuncionales preparados mediante la reacción modelo de hidrogenación de tolueno.
- Transformación de n-pentano sobre los catalizadores bifuncionales antes descritos y correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los diferentes sólidos preparados con los parámetros catalíticos: Actividad, selectividad y estabilidad.

CAPITULO I

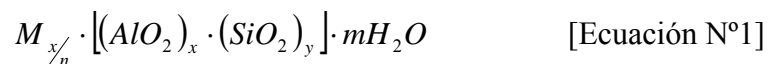
Aspectos Generales sobre las Zeolitas

1.1- Definición de Zeolitas

El nombre genérico zeolita deriva de dos palabras griegas: zeo: que ebulle, y lithos: piedra. Este término fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaban propiedades tales como: el intercambio de iones y la desorción reversible de agua ^[1].

Las zeolitas son una familia de minerales naturales y sintéticos que constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO₄ (T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co,...) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales ^[1].

En las zeolitas más comunes, T representa a los elementos silicio y aluminio. Siendo el aluminio trivalente, los tetraedros AlO₄ inducen cargas negativas en la estructura las cuales son neutralizadas por cationes de compensación intercambiables. La fórmula química de la celda unitaria cristalográfica de una zeolita puede escribirse como:



donde M es el catión de valencia n; m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y es el número de tetraedros por celda unitaria. ^[1]

Las características generales de las zeolitas dependen básicamente de la estructura y de la composición química de cada sólido, sin embargo una de las características más importantes es la microporosidad de estos sólidos ya que esto le confiere la propiedad de poseer una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa, por lo cual son ampliamente usadas como catalizadores en diversos procesos, tales como: craqueo catalítico, hidro craqueo, hidroisomerización, alquilación, entre

otros. A continuación la tabla N° 1 muestra las características más resaltantes de dichos sólidos:

Tabla N° 1. Características Generales de las Zeolitas ^[1].

Diámetro de Poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	varios cientos de m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100 g
Capacidad de adsorción	<0.35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	(200 -1000)°C

1.2- Estructura de las Zeolitas

La estructura de una zeolita dada define, en gran extensión, su posible aplicación industrial tanto en procesos físicos de separación y purificación como en procesos químicos de refinación y petroquímica. Por lo general estos procesos químicos son producto del tamizado molecular que la estructura zeolítica ejerce sobre las distintas moléculas de reactivos y productos que quieren ingresar hacia o difundir desde los canales y cavidades de estos sólidos ^[1].

La unidad estructural básica (unidad primaria de construcción) de las zeolitas es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de silicio y aluminio. Sin embargo resulta difícil concebir una estructura espacial continua a través de una simple combinación de tetraedros SiO₄ y AlO₄. La formación de las zeolitas puede visualizarse más fácilmente a través de la existencia de unidades estructurales comunes originadas por la unión de tetraedros (unidades secundarias de construcción), como resultado de esa unión se obtienen poliedros conocidos como cubos u octaedros truncados, los cuales son mostrados en la Figura N° 1.

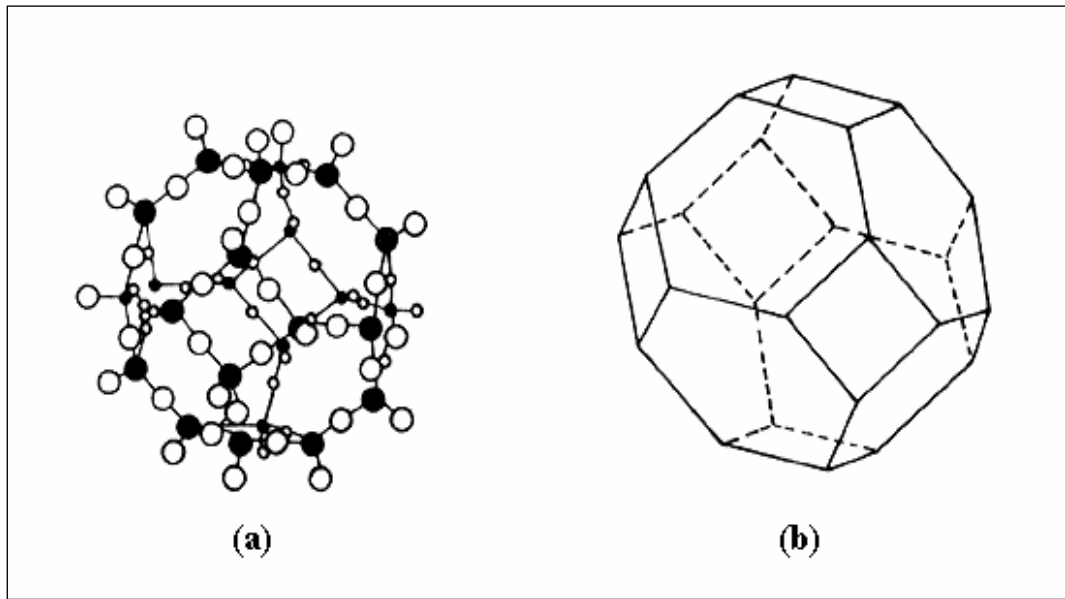


Figura N° 1. Poliedro resultante de la unión de tetraedros de aluminio y silicio. (a) modelos de esferas, (b) modelo de líneas ^[1].

1.3- Clasificación

1.3.1- Clasificación Estructural

W.M. Meier, en 1968, apoyándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas (Tabla N° 2) basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción, SBU.

Tabla N° 2. Clasificación Estructural de las zeolitas según Meier ^[9].

Grupo C ₄			Grupo C ₅ -T ₁			Grupo C ₆ -C ₆		
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al
Li-ABw	8		Bikitaíta	9		Linde A	24	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	48	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-6	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5*	96	*>30	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11*	96				
Yugawaralita	16							
Merlinoita	32							
			Grupo C ₆			Grupo C ₄ -C ₄ -T ₁		
			Sodalita	12		Brewsterita	16	
			Cancrinita	12		Heulandita	36	3.5-5.0
			Ofretita	18		Stilbita	72	
Analcita	48		Losod	24	2.5-4.0	Stellerita	72	
Leucita	48	1-3	Gmelinita	24		Barrerita	72	
Wairakita	48		Liotita	36				
Pollucita	48		Chabazita	36		Grupo C ₆		
			Mazzita	36		Laumontita	24	1-2
			Erionita	36				
			Afghanita	48				
			Levynita	54				
Grupo C ₄ -T ₁								
Edingtonita	10							
Gonnardita	20							
Thomsonita	40	1-2						
Natrolita	40							
Scolecita	40							
Mesolita	120							

1.3.2- Clasificación según el diámetro de poro

Considerando el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se accede al espacio intracristalino, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ($\theta > 9 \text{ \AA}$), zeolitas de poro grande ($6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$), zeolitas de poro mediano ($5 \text{ \AA} < \theta < 6 \text{ \AA}$) y zeolitas de poro pequeño ($3 \text{ \AA} < \theta < 5 \text{ \AA}$).

La Tabla N° 3 muestra la clasificación de las zeolitas tomando en cuenta el tamaño de los poros.

Tabla N° 3. Clasificación de las zeolitas según el tamaño de los poros ^[1].

ZEOLITA	ÁTOMOS DE OXIGENO EN LA ABERTURA	DIÁMETRO DE PORO	EJEMPLOS
Poro extragrande	≥ 14	$9 < \theta$	AlPO ₄ -8, VPI5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω , Mordenita
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Eroinita, A, SAPO-34

1.3.3- Clasificación según su estabilidad en medio ácido

Siendo la estructura de las zeolitas extremadamente abierta, ellas permiten el ataque ácido a los átomos estructurales de aluminio, por lo que la estabilidad de estos sólidos en este medio quedará limitada por la solubilidad del aluminio intra- reticular. Según Mc Daniel y Maher ^[10,11] las zeolitas pueden clasificarse en tres grupos dependiendo de su estabilidad ácida:

Grupo I: Zeolitas que no pueden obtenerse en forma ácida sin colapso de la estructura cristalina.

Grupo II: Zeolitas que pueden obtenerse en forma ácida por intercambio iónico con una solución ácida.

Grupo III: Zeolitas que pueden obtenerse en forma ácida sólo por método indirecto. Este método implica el intercambio de la zeolita con un ión (Ej. NH₄⁺), el cual por calentamiento se descompone originando la zeolita ácida.

1.3.4- Clasificación según su relación Si/Al

Las zeolitas también pueden clasificarse de acuerdo a su relación Si/Al como:

- Zeolitas ricas en aluminio, son consideradas todas aquellas que poseen una relación atómica entre $1 \leq \text{Si/Al} \leq 2$.
- Zeolitas con relaciones intermedias, las que poseen una relación Si/Al entre $2 \leq \text{Si/Al} \leq 10$.
- Zeolitas ricas en silicio, si su relación Si/Al está entre $10 \leq \text{Si/Al} \leq \infty$.
- Zeolitas sílicas, cuando su relación Si/Al tiende a infinito.

1.3.5- Clasificación Genética de las Zeolitas

Guth y Caullet ^[48], a partir de estudios realizados sobre soluciones de silicatos y de 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 una clasificación genética de las zeolitas:

- a) Grupo I:** Ciclo de cuatro tetraedros como elemento genético.
- b) Grupo II:** Elemento genético está asociado a un tetraedro.
- c) Grupo III:** Módulos genéticos que combinan ciclos de 4 y 6 tetraedros.
- d) Grupo IV:** Cada ciclo de cinco tetraedros es combinado a un tetraedro.
- e) Grupo V:** el elemento genético es un ciclo de 6 tetraedros.

1.4- Usos y aplicaciones industriales de las zeolitas

Las zeolitas son minerales con propiedades diversas que hacen que su aplicación industrial sea elevada, a continuación se mencionan algunas de ellas:

- Como adsorbentes, en procesos de purificación y separación tales como: endulzamiento de gases, purificación de gases industriales, anticontaminantes ambientales, separación de parafinas lineales ramificadas, xilenos y olefinas.
- Como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas servidas. Esta capacidad de intercambio en los últimos tiempos se ha aprovechado para utilizar a ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radioactivos.
- Como catalizadores o soporte de catalizadores, en procesos tales como: craqueo catalítico, hidro craqueo, hidroisomerización, transformación de metanol en gasolina, alquilación, polimerización, síntesis orgánica, entre otros. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad.

1.5- Propiedades catalíticas de las zeolitas

Los sitios ácidos de las zeolitas, se encuentran básicamente dentro de la estructura microporosa de las mismas. La estructura cristalina de estos sólidos, está formada por una combinación tridimensional de tetraedros TO_4 , la cual genera espacios vacíos (cavidades o canales) dentro de la estructura, siendo estos accesibles a través de los poros, presentando forma y tamaños diferentes, lo cual limita el ingreso, formación y salida de moléculas grandes. Por todo esto, se evidencia la relación entre la actividad determinada por la fuerza de los sitios ácidos y la selectividad, determinada por la dificultad de acceso a los mismos.

1.5.1- Actividad

La gran actividad de las zeolitas, es atribuida tanto a sus propiedades ácidas como a sus propiedades de tamices moleculares, lo que explica su gran utilidad como catalizadores. En ese sentido, esa elevada actividad pudiera explicarse en gran parte por:

- a) Una densidad mucho mayor de sitios ácidos (10 a 100 veces mayor que los sílices-alúmina amorfas).
- b) Una concentración mucho mayor de reactivos en la cercanía de los centros activos, debido a la condensación capilar del reactivo en la microporosidad de las zeolitas.
- c) Campos eléctricos importantes dentro de los canales y cavidades, lo cual conduce a la polimerización de los enlaces interatómicos de las moléculas.

1.5.2- Selectividad

La estructura microporosa de las zeolitas les confiere una selectividad muy particular, ya que le permite seleccionar el tipo de molécula que puede acceder al interior del espacio intracristalino, donde se encuentran los sitios activos, o según sea el caso, la difusión en la zeolita.

La selectividad presenta dos aspectos fundamentales:

1.5.2.1- Selectividad Geométrica o de Forma

La selectividad geométrica o de forma viene determinada por las dimensiones de los poros y de las moléculas que intenten penetrar al espacio intracrystalino; es decir, debido a que el diámetro de los poros y canales son de un tamaño cercano al de las moléculas más comúnmente utilizadas, las zeolitas pueden comportarse como tamices moleculares. La selectividad geométrica, se puede clasificar como sigue:

a) Selectividad hacia los reactivos

Está ligada a la dificultad o imposibilidad de ciertas moléculas de reactivos para alcanzar los sitios activos de las zeolitas. Para que una molécula pueda penetrar al interior del espacio intracrystalino debe poseer un diámetro molecular menor que el diámetro del poro; de no ser así la molécula no sufrirá ninguna transformación.

b) Selectividad hacia los productos

Está relacionada con la dificultad o imposibilidad de que ciertas moléculas de productos puedan difundir hacia el exterior de la superficie interna de la zeolita. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de ciertas moléculas de un producto determinado, el cual deberá poseer un diámetro cinético menor que el diámetro de los poros del sólido.

c) Selectividad hacia los estados de Transición

Está ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos, debido a los impedimentos estéricos ocasionados por el limitado espacio existente en las cercanías de los centros activos

1.5.2.2- Selectividad de Naturaleza Energética o Electroestática.

Tiene su origen en las fuerzas de tipo electrostáticas que imperan en los canales y cavidades de la estructura zeolítica, las cuales interaccionan con las moléculas que penetran al espacio intracrystalino. La selectividad energética, viene determinada fundamentalmente por la composición química del sólido, la cual viene dada por la relación Si/Al y la naturaleza del catión de compensación.

1.5.3- Estabilidad

La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener su actividad durante un uso prolongado, sobre todo cuando se utiliza a altas temperaturas; cualquier desactivación de estos sólidos está relacionada fundamentalmente con las transformaciones químicas que ocurren en el seno de la estructura interna del catalizador^[15].

1.6- Zeolita Y

Estas zeolitas pertenecen al sistema cúbico; hidratadas y en forma sódica presentan parámetros de celda que varían entre 25.0 y 24.18 Å, dependiendo de la relación Si/Al de la estructura cristalina. La relación Si/Al intrarreticular es superior a 1.5 con respecto a la zeolita X, la cual presenta una relación Si/Al comprendida entre 1 y 1.5. Esto hace que se presenten 192 tetraedros por celda unitaria. La estructura cristalina de esta zeolita presenta dobles anillos de seis tetraedros 6-6, utilizados para unir las cajas sodalitas. La unión de estos tetraedros con cuatro de las caras hexagonales de las cajas sodalitas o cajas β , forman un poliedro, el cual encierra una gran cavidad, denominada supercaja α , la cual posee un diámetro interno igual a 12.4 Å, y a la cual

se ingresa a través de aberturas o poros delimitados con anillos de 12 átomos de oxígeno, que conforman una abertura libre cercana a los 8 Å, (Figura N° 2).

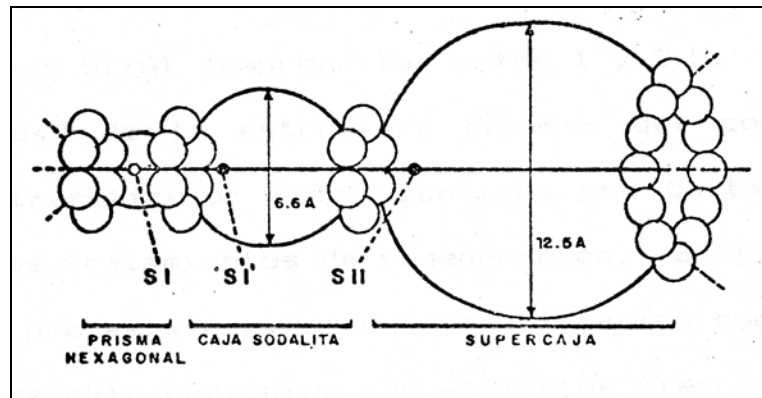


Figura N° 2. Corte pasando por el centro de las diferentes cavidades de una faujasita ^[1].

- Los sitios SI localizados en el centro de los prismas hexagonales (16 sitios SI por malla).
- Los sitios SI' situados dentro de las cajas sodalitas y cercanos a la base de los prismas hexagonales (32 sitios SI' por malla, 4 por caja sodalita).
- Los sitios SII situados en el mismo eje que los anteriores pero localizados en las supercajas (32 sitios SII por malla).
- Los sitios SII' simétricos a los precedentes en relación al plano de las caras hexagonales de las cajas sodalitas y localizados al interior de las cajas sodalitas (32 sitios SII' por malla).

La combinación entre sí de las supercajas α y β con las cajas sodalitas, origina la estructura final de la zeolita (Figura N° 3), la cual presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

a) Un sistema formado por la unión de supercaja α , al cual se ingresa a través de aberturas formadas por anillos de 12 átomos de oxígeno de diámetro igual a 7.8 Å.

b) Un sistema de canales formado por la conexión alternada de cajas sodalitas y supercajas α , al cual se ingresa por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro igual a 2.2 Å.

El sistema de canales (b), debido a su pequeño tamaño de poro, es inaccesible para moléculas orgánicas e inorgánicas, el primero (a) es lo suficientemente grande como para permitir el acceso de la mayoría de las moléculas orgánicas comúnmente utilizadas como reactivos. Esto último explica la gran utilización industrial de esta zeolita como catalizador en procesos de refinación.

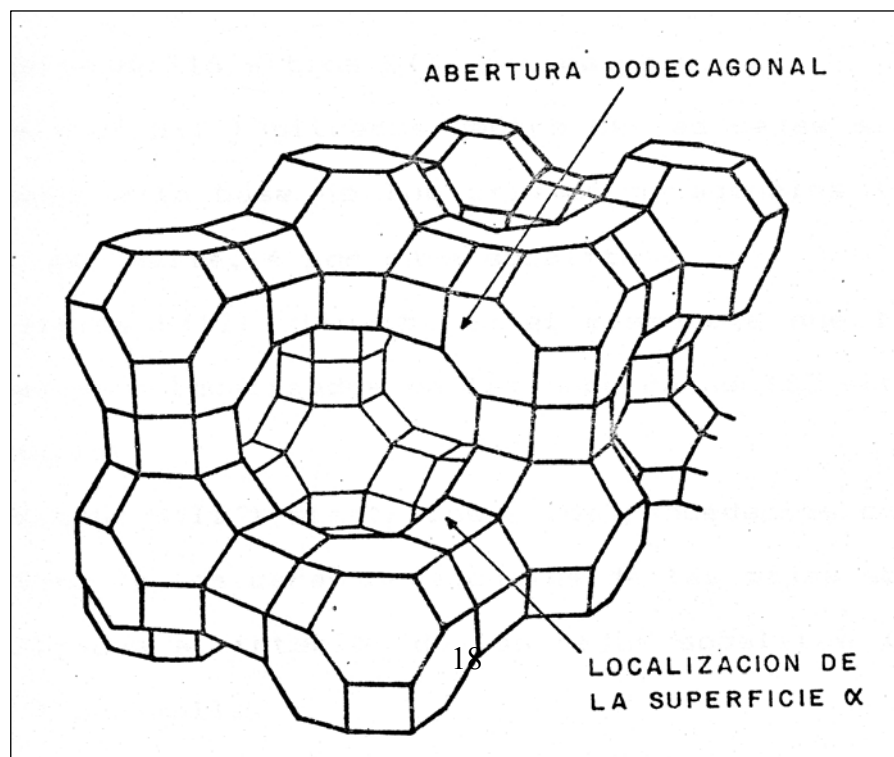


Figura N° 3. Estructura de la zeolita Y ^[1].

1.7- Modificaciones de Zeolitas

El incremento de la estabilidad térmica es una de las modificaciones más deseadas, ya que industrialmente los catalizadores a base de zeolitas deben soportar condiciones extremadamente severas. Estos minerales pueden ser sometidos a diversos tratamientos mediante los cuales se les da las propiedades físicas y químicas deseadas o requeridas para un proceso en específico.

1.7.1-Intercambio Iónico

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación, generalmente Na^+ y K^+ , por otros cationes. Dicho intercambio genera modificaciones muy importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica.

Existen numerosos procesos industriales como el hidrocrackeo y el FCC, que requieren la utilización de zeolitas tipo HY con altas relaciones Si/Al y grandes áreas superficiales, debido a que este tipo de zeolitas poseen una alta estabilidad térmica y a su vez tienen unas propiedades de acidez y porosidad muy adecuadas para estas reacciones catalíticas ^[23]. Antes de ser utilizadas en estos procesos, la zeolita en su forma sódica tiene que ser transformada en su forma protónica. El método de transformación más utilizado en la actualidad es el intercambio iónico en una solución de sal de amonio seguida por una calcinación.

1.7.2- Desaluminación

La desaluminación es la técnica que consiste en la remoción total o parcial de los átomos de aluminio del esqueleto cristalino sin afectar apreciablemente el grado de cristalinidad del sólido.

La técnica de desaluminación se ha convertido en una de las técnicas de modificación de zeolitas más utilizada y por ende una de las más estudiadas, debido a que la resistencia de la estructura zeolítica a tratamientos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas incrementa al disminuir la cantidad de aluminio intrarreticular, es decir, al aumentar la relación Si/Al estructural.

Los métodos de desaluminación pueden dividirse en dos categorías:

1.7.2.1- Desaluminación por intercambio.

El aluminio extraído es reemplazado en su posición dentro de la estructura cristalina por un átomo de silicio proveniente de un agente externo (SiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$,...). Este método debe conducirnos en principio a la obtención de zeolitas sin modificaciones de porosidad ni de cristalinidad.

1.7.2.2- Desaluminación por remoción.

Las vacancias creadas por la remoción de aluminios son llenadas por átomos de silicio cuyo origen no es del todo claro pero los cuales pueden provenir ya sea de un proceso de recristalización simultáneo a la desaluminación, ya sea de sílice ocluida o sílice superficial. El aluminio extraído, sino es removido en forma gaseosa, se deposita al interior de los poros de la zeolita bajo la forma de clusters de alúmina bloqueando en parte los canales de la zeolita.

1.7.2.3- Ultraestabilización de zeolitas.

Con la eliminación del amoníaco de la zeolita Y amoniacaal pueden obtenerse dos tipos de zeolitas, una conocida como zeolita protónica convencional que colapsa a temperaturas cercanas a los 600°C y la otra una zeolita protónica conocida con el nombre de ultraestable por resistir temperaturas superiores a los 900°C. La obtención de una u otra dependerá de las condiciones en las cuales se realice dicho proceso.

La zeolita protónica ultraestable (USY) se obtiene cuando la desamoniación se realiza en presencia de vapor de agua o en condiciones de calcinación, de la manera siguiente:

- i) Utilizando una fuente externa de vapor de agua. El proceso se conoce como ultraestabilización por “steaming”.
- ii) En el proceso conocido como ultraestabilización por “self steaming” es determinante la utilización de un lecho catalítico espeso y condiciones de calcinación tales que permitan una máxima interacción entre el agua de hidratación de la zeolita y los aluminios de la misma a fin de que pueda producirse su hidrólisis.

Basándose en los estudios y en las proposiciones de Kerr ^[24] y Maher ^[11] el mecanismo se puede representar como sigue (Figura N° 4):

- a) Formación de la zeolita protónica por desamoniación de la zeolita amoniacaal.
- b) Deshidroxilación.
- c) Hidrólisis de los aluminios tetraédricos por tres moléculas de agua.
- d) Migración de sílica extrarreticular para llenar las vacancias de aluminio.

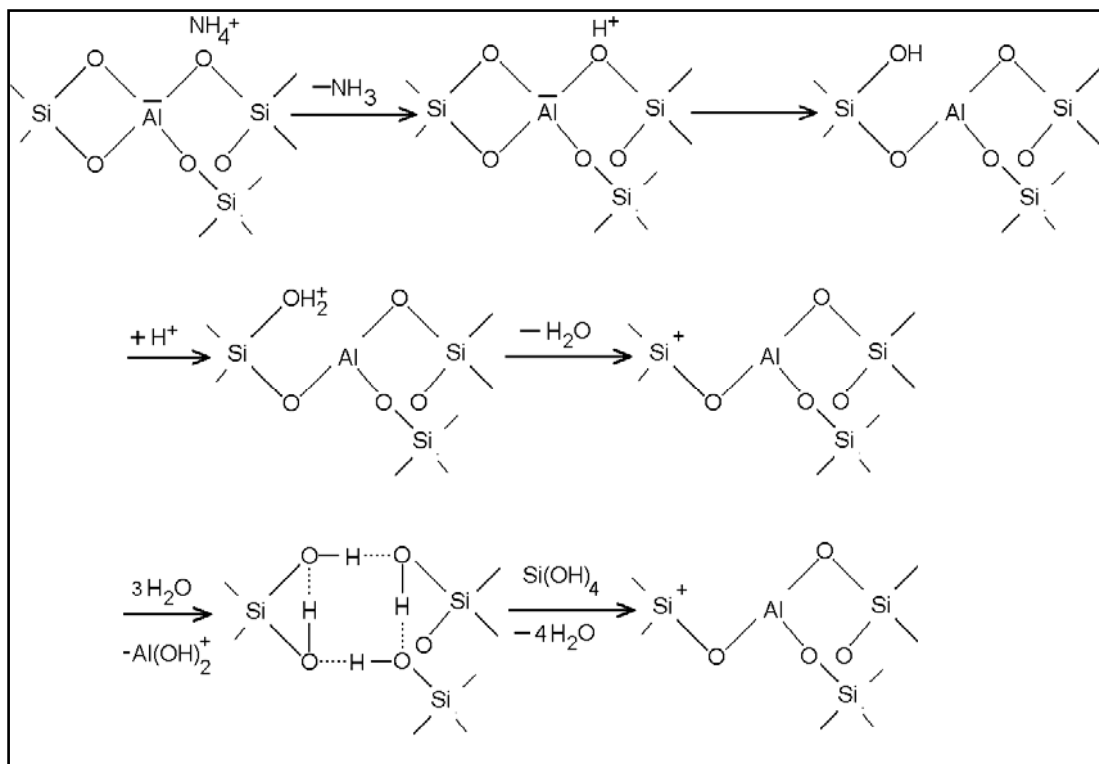


Figura N° 4. Esquema del mecanismo de desaluminación por ultraestabilización ^[1].

Giannetto^[3] reporta que de los procesos de desaluminación, el “self-steaming dinámico” en la modalidad de etapas múltiples de calcinación, se obtiene una zeolita Y de relación Si/Al ≈ 12 , además, en el proceso de caracterización consigue que el grado de cristalinidad y el área superficial no se ven alterados, si se comparan estos resultados con la muestra original (Si/Al = 2.41). En este trabajo el soporte de partida a emplear es una zeolita NaY comercial de relación Si/Al ~ 3 , por lo que a primera vista parece ser que el método empleado por Giannetto^[3] es el más adecuado ya que conserva las propiedades estructurales de la zeolita.

Es importante destacar que antes de la desaluminación, se procederá a llevar el catalizador a su forma ácida (HY) según la metodología planteada por Borges^[15], este

paso es importante ya que el mecanismo de desaluminación reportado por los autores Giannetto^[1], Rabo^[31] y Kawai ^[24] en diferentes publicaciones, llegan a la conclusión de que dicho mecanismo contempla la formación de grupos silanoles, unidos entre sí por puentes de hidrógeno formando anillos de cuatro miembros, de esta manera se cubre la vacancia dejada por el aluminio estructural desplazado.

1.8- Técnicas de caracterización de las zeolitas

Los sólidos una vez sintetizados deben ser evaluados a fin de determinar su funcionamiento como catalizadores. Para ello se realiza la caracterización de los mismos, se evalúa la pureza y cristalinidad, entre otros parámetros, mediante las técnicas que se describen a continuación:

1.8.1- Difracción de Rayos X (DRX)

Los Rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitudes de ondas menores a la de 1 Å. La radiación inicial se produce en un tubo el cual contiene una fuente de electrones de alta energía y dos electrodos metálicos. Cuando el haz de electrones es acelerado, a través de estos electrodos con una diferencia de potencial atrayendo los electrones al ánodo o al blanco donde son desacelerados al incidir sobre el mismo, se producen los Rayos X en el punto de impacto los cuales son radiados en todas las direcciones.

En un principio la DRX fue utilizada para la determinación de la estructura de los cristales. Sin embargo, en la actualidad se utiliza esta técnica para la determinación de estructuras, análisis químico, estudio de equilibrio de fase, medidas del tamaño de partículas y para la determinación y orientación de un cristal o la orientación de un grupo de agregado policristalino.

La ley de Bragg relaciona la longitud emitida (λ) con el espacio interplanar (d), lo cual permite caracterizar los sólidos bajo estudio, mediante la siguiente expresión:

$$N\lambda=2d_{(h,k,l)}\text{sen}\theta \quad [\text{Ecuación N}^\circ 2]$$

donde:

λ : Longitud de onda (\AA).

d : Espacio interplanar (\AA).

θ : Ángulo de difracción (adim).

h,k,l : Índices de Miller.

N : Número de longitud de onda (adim).

Esta ecuación expresa que la diferencia de la trayectoria de los RX difractados por los planos (h,k,l) consecutivos, debe ser igual a un número entero de longitud de onda. Es por esta condición de que los patrones de difracción RX (llamados difractogramas), son únicos para cada estructura cristalina.

Siendo las zeolitas sólidos cristalinos, ellas presentan patrones de difracción de rayos X característicos, los cuales pueden ser utilizados ^[1]:

- a) Cualitativamente: para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas.
- b) Cuantitativamente: para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria.

Aunque es una de las técnicas más utilizadas en evaluaciones cuantitativas, la Difracción de Rayos X presenta el inconveniente de que dichas determinaciones se hacen en forma relativa, por comparación de las intensidades de ciertos picos de difracción de la zeolita en cuestión con las de una muestra patrón, la cual se considera perfectamente pura y cristalina.

Un ejemplo de las limitaciones del uso de esta técnica se presenta durante la síntesis de las zeolitas, en donde pueden formarse varias fases cristalinas simultáneamente, o bien sea por la transformación de una fase en otra. Y es precisamente por esta razón que se hace necesario complementar el esquema de caracterización.

1.8.2- Adsorción Física

Para la determinación de la capacidad de absorción de una zeolita se utilizan dos métodos:

1.8.2.1- Método Volumétrico

Donde el volumen de gas adsorbido es determinado manométricamente.

1.8.2.2- Método Gravimétrico

En el cual se determina la masa de gas adsorbida mediante una microbalanza.

Estos métodos permiten obtener información sobre las propiedades adsorptivas como lo son: el área superficial específica, volumen y tamaño del microporo, entre otros. También es posible estimar el grado de cristalinidad de una zeolita a través de estos métodos.

El porcentaje de cristalinidad de una zeolita, se determina comparando la capacidad de adsorción de la muestra con la de una zeolita patrón, la cual no debería presentar impurezas cristalinas y poseer una capacidad de adsorción del gas, próxima al valor teórico determinado a partir de su estructura cristalina.

Aunque pueden emplearse diferentes adsorbatos, el más utilizado es el nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C). El uso de temperaturas bajas incrementa las débiles fuerzas de adsorción, lo cual facilita las medidas experimentales.

La adsorción en el espacio intracristalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de Braunauer), lo cual indica un casi completo llenado de los poros a presiones relativas bajas (Figura N° 5). En estas isotermas, la adsorción incrementa rápidamente y luego alcanza un valor constante para presiones relativamente bajas ($P/P_0 \leq 0.15$). El valor límite refleja el completo llenado de los microporos.

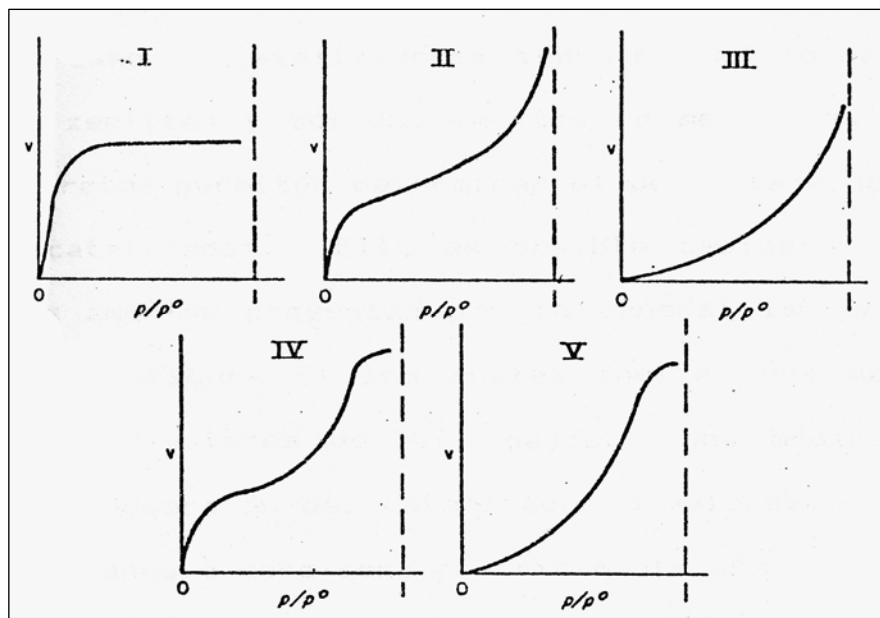


Figura N° 5. Clasificación de las isotermas de adsorción según Braunauer ^[1].

La isoterma puede sufrir alteraciones debido a modificaciones en la microporosidad del sólido. En el caso específico de zeolitas sometidas a procesos de desaluminación, la pérdida de cristalinidad está asociada a una destrucción de la microporosidad y a la formación de meso y macroporos, lo cual produce una fuerte disminución en la capacidad de adsorción para valores de P/P_0 cercanos a cero. (Ver Figura N° 6).

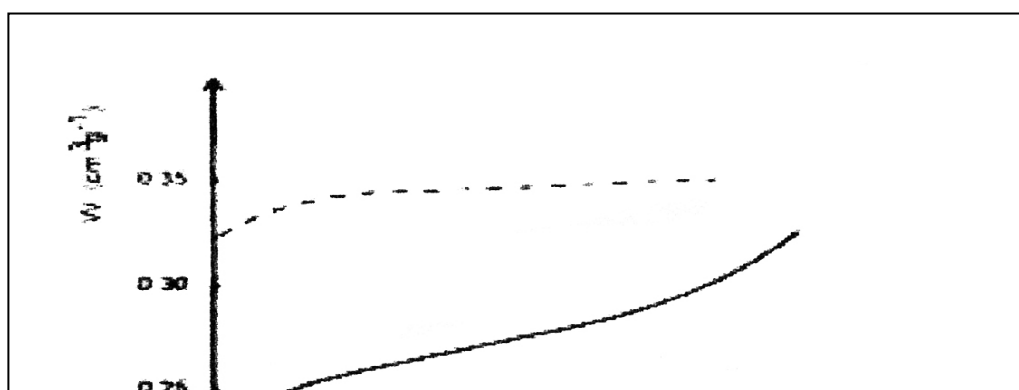


Figura N° 6. Isotherma de Adsorción de zeolitas Y desaluminadas ^[1].

1.8.3- Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El análisis térmico cubre una serie de técnicas, mediante las cuales es posible determinar los cambios físicos y químicos de un material o de una mezcla de materiales, como una función de la temperatura y/o el tiempo.

Las muestras son calentadas mediante un programa de temperaturas, el cual logra controlarla dentro del rango de temperatura, entre la ambiente y la máxima temperatura que permite el equipo, pudiendo seleccionarse calentamientos, enfriamientos y etapas de temperatura constante.

Las señales obtenidas a través de estos procesos térmicos, revelan el comportamiento de estos materiales; es así como el ATD registra una diferencia de temperatura entre las muestras y un patrón de referencia totalmente conocido.

1.8.4- Espectroscopia por Absorción Atómica

A través de esta técnica, se puede determinar la composición elemental del sólido. Es decir, se puede obtener la fórmula de malla del sólido utilizado.

El análisis químico por absorción atómica, se fundamenta en la aplicación de la Ley de Lambert-Beer, la cual puede expresarse de la siguiente manera:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad \text{[Ecuación N°3]}$$

donde:

A: Absorbancia

b: Espesor de la celda, (cm)

a: Coeficiente de absorptividad

c: Concentración, (g/l)

En la espectroscopia de absorción atómica, los elementos se transforman en forma de vapor atómico mediante la extracción de un aerosol de la solución de la muestra y su inyección en una llama abierta. Una fracción o la mayoría de los átomos liberados se excitan entonces mediante la exposición a una fuente de radiación adecuada. La radiación absorbida por los átomos no excitados se relaciona con la concentración de la muestra.

1.8.5- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

A través de esta técnica, se pueden observar formas y tamaños de las diferentes fases que puedan estar presentes en un sólido cualesquiera analizado, pudiéndose inclusive determinar su composición química, si se tiene acoplado al microscopio electrónico a detectores apropiados para este fin.

Se caracteriza porque la imagen es formada con los electrones secundarios, además de realizar análisis relacionados con la morfología topográfica superficial, el estudio

de defectos superficiales volumétricos y el análisis composicional por Difracción de Rayos X.

Estos datos permiten, por ejemplo:

- a) Estudiar la influencia de los parámetros de síntesis sobre la forma y tamaño de los cristales obtenidos, así como en la composición química de los mismos.
- b) Seguir la cinética y los mecanismos de reacción en una síntesis.
- c) Observar la presencia de fases no detectadas por otras técnicas y que pudieran explicar, por ejemplo, la pérdida de selectividad del sólido en estudio.
- d) Controlar la homogeneidad de un producto de síntesis.

1.8.6- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Tiene aplicación con relación a los estudios de la estructura cristalina, orientación, tamaño y dispersión de las partículas, defectos estructurales internos y diferenciación de fases coexistentes en la estructura de materiales, entre otros.

Con el uso de la microscopía electrónica de transmisión convencional y de la microscopía de alta resolución, es posible estudiar por ejemplo:

- a) Dispersión de la fase metálica: tamaño, forma, distribución y orientación de las partículas de metal soportados.
- b) Intercrecimientos cristalinos.
- c) Formación de mesoporos.
- d) Distribución de microporos.

CAPÍTULO II

CATALIZADORES BIFUNCIONALES Y BIMETÁLICOS

2.1- Catalizadores Bifuncionales

2.1.1- Definición y Generalidades de los Catalizadores Bifuncionales.

Un catalizador bifuncional es aquel que tiene dos tipos de sitios activos, donde pueden ocurrir reacciones diferentes y muy probablemente con actividades diferentes. Las transformaciones sobre catalizadores bifuncionales del tipo metal/H-zeolita, se efectúan a través de etapas químicas, que involucran los sitios ácidos y los sitios hidro-deshidrogenantes, y de etapas de transporte entre dichos centros.

En la actualidad los procesos utilizados en refinación y petroquímica, requieren el uso de catalizadores que desempeñan una doble función:

- a) Una función ácida suministrada por el soporte del catalizador, entre los cuales puede tenerse: alúmina, sílica-alúmina amorfa, zeolita, entre otros).
- b) Una función hidrogenante y/o deshidrogenante, suministrada por un metal noble (Pt,Pd,...) y/o por óxidos de metales de transición(Ni,Mo,W,Zn,...), soportados sobre una estructura.

Los catalizadores bifuncionales permiten efectuar diversas reacciones en cada una de sus funciones (ácida e hidro-deshidrogenante). Estas reacciones involucran:

- Eliminación de heteroelementos. (reacciones de hidrot ratamiento).
- Ruptura de enlaces carbono-carbono (reacciones de hidrocraqueo).
- Rearreglo y reformación (reacciones de isomerización de hidrocarburos lineales, aromatización de fracciones ligeras).
- Deshidrocicooligomerización (aromatización de parafinas).

El esquema reaccional simplificado para la transformación de un n-alcano se muestra en la Figura N° 7.

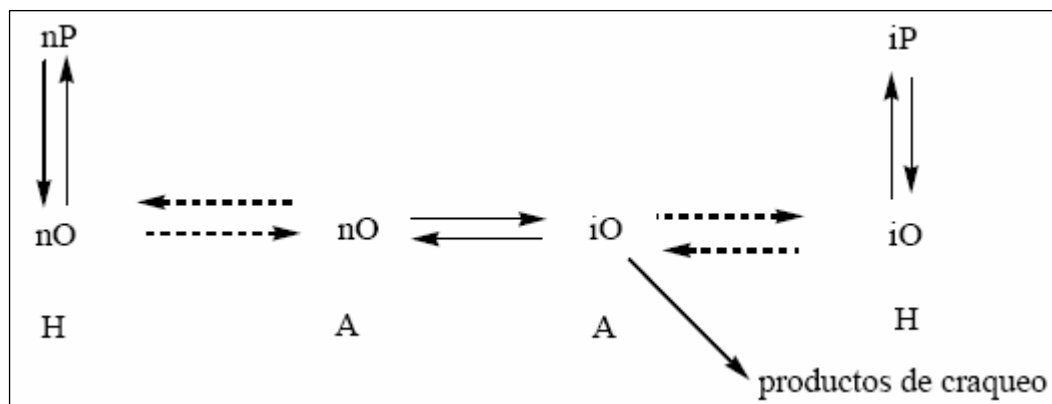


Figura N° 7. Esquema reaccional para la transformación de un n-alcano ^[3].

donde:

Línea punteada: Etapa de transporte

Línea continua: Etapa química

A: Sitio ácido

H: Sitio hidrodeshidrogenante.

- Las n-parafinas (nP), se deshidrogenan sobre un sitio hidro-deshidrogenante para formar n-olefinas (nO).
- Las n-olefinas, son transportadas en fase gaseosa desde los sitios metálicos a los ácidos.
- Las n-olefinas son isomerizadas y/o craqueadas sobre los sitios ácidos de iones carbenios.
- Las iso-olefinas formadas (iO) y las olefinas provenientes del craqueo son transportadas en fase gas hasta los sitios hidro-deshidrogenantes.

- e) Las iso-olefinas y las olefinas provenientes del craqueo, son hidrogenadas sobre los sitios hidro-deshidrogenante para producir las iso-parafinas (iP) y los alcanos ligeros.

En los últimos años, las zeolitas han desplazado a los sólidos ácidos amorfos, debido a que los catalizadores zeolíticos son más activos, más estables y más selectivos. La mayor estabilidad y selectividad se debe a las estructuras porosas, las cuales por el tamaño de los poros, canales y cavidades ejercen una selectividad geométrica o de forma a reactivos, productos y/o estados de transición voluminosos.

En el caso de las reacciones de hidrocraqueo e hidroisomerización se tiene que:

- El platino, el paladio y el níquel presentan una actividad hidro-deshidrogenante importante y, en general, pueden ser bien dispersados sobre las estructuras de las zeolitas. Sin embargo, cuando la carga contiene azufre o nitrógeno, estos metales pierden su actividad hidro-deshidrogenante; ya que el azufre se adsorbe tanto en el metal como en el soporte de manera irreversible, desequilibrando al catalizador bifuncional ^[6].
- Los sulfuros de los metales de los grupos VI y VIII por ejemplo, son empleados para tratar cargas que contienen heteroátomos, ya que ellos son tioresistentes. Sin embargo, sus actividades hidro-deshidrogenantes son inferiores a la de los metales nobles.

Un factor que en gran medida determina la eficiencia del catalizador, es la dispersión de la fase metálica que constituye el componente hidro-deshidrogenante. Por esta razón la fase hidro-deshidrogenante, es incorporada al catalizador mediante intercambio iónico, impregnación o una combinación de ambos procedimientos.

2.1.2- Preparación de Catalizadores Bifuncionales

La actividad de los catalizadores bifuncionales, está ligada al grado de intimidad existente entre las dos funciones, es por ello que los catalizadores se preparan, preferiblemente, depositando la función hidro-deshidrogenante sobre la zeolita, o cualquier otro sólido que se utilice como soporte a través de una impregnación, por evaporación al seco o por intercambio catiónico. En este último caso, se obtendrá una máxima dispersión de la función hidro-deshidrogenante sobre el soporte. Sin embargo, en líneas generales los catalizadores bifuncionales pueden prepararse a través de mezclas mecánicas entre el soporte ácido y una función hidro-deshidrogenante ^[6].

2.1.2.1- Introducción del metal

Las características del catalizador: selectividad, actividad y estabilidad; son determinantes en el desempeño del mismo, por esto debe existir un equilibrio entre la función ácida y la función metálica del catalizador. La introducción del metal se puede realizar por varios métodos, los cuales se describen a continuación:

2.1.2.1.1- Intercambio Iónico

Esta técnica consiste en colocar el soporte, zeolítico u otro soporte para el catalizador, en contacto con una sal precursora del metal a introducir. Los precursores más comunes empleados para la introducción de metales de transición en la zeolita son los aminocomplejos de cada metal: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$,). Puesto que estos iones complejos se intercambian con los cationes de compensación de las zeolitas, el metal estará perfectamente distribuido en la superficie de la zeolita, siempre y cuando los tratamientos posteriores no provoquen su migración.

Para evitar la hidrólisis del complejo precursor, la zeolita debe usarse bajo su forma amoniacal y se requiere un control del pH, este control dependerá del tipo de precursor utilizado.

En el caso de que la velocidad de intercambio es superior a la velocidad de difusión del ión complejo utilizado, los iones complejos tenderán a intercambiarse de forma preferencial en la periferia de la estructura de la zeolita. Para que esta repartición sea homogénea, la velocidad de intercambio deberá ser controlada. El factor de competencia apropiado dependerá de la naturaleza de la zeolita (tamaño del poro, relación Si/Al,...), de la agitación y del tiempo de intercambio, de la concentración inicial de platino en la solución de intercambio y de la cantidad de platino que se quiera intercambiar en la zeolita.

Los catalizadores bifuncionales pueden alcanzar su optimización para ciertas reacciones, sólo cuando el metal se encuentra lo más disperso posible.

2.1.2.1.2- Impregnación

Este método consiste en colocar el soporte en contacto con una solución acuosa de concentración específica del precursor metálico a introducir, la cual es luego evaporada, creando así, el precursor metálico depositado sobre la superficie del soporte ^[35].

De esta manera se garantiza una cantidad de solución suficiente para llenar los poros de la zeolita, permitiendo la introducción de los precursores metálicos al interior del sólido, donde ocurre un intercambio iónico de los cationes compensadores de carga de la zeolita. Generalmente la dispersión del metal sobre el soporte no es uniforme, y tiende a una alta concentración en la superficie externa del mismo.

2.1.2.1.3- Intercambio iónico en estado sólido

Consiste en una mezcla de la zeolita peletizada y una sal del componente a intercambiar, la cual debe estar sutilmente homogeneizada. Posteriormente la mezcla es colocada en un reactor de cuarzo tubular y calentada bajo flujo de helio desde la temperatura ambiente hasta 500°C. Luego la muestra es enfriada hasta la temperatura ambiente ^[31].

En trabajos realizados, se expone que la técnica de impregnación muestra la más alta actividad, mientras que las muestras preparadas por el método de intercambio en estado sólido tiene una actividad catalítica muy pobre. La baja actividad catalítica presentada en las muestras preparadas por el método de intercambio iónico en estado sólido se debe a que este requiere una técnica de mezclado entre el metal y la zeolita excepcionalmente buena.

Por su parte la teoría sobre la bifuncionalidad de los catalizadores ha sido reafirmada gracias a los resultados arrojados por los trabajos realizados en la hidroisomerización de n-hexano sobre zeolita USY impregnada con Pt. Sin embargo, hay que destacar que el paso límite de la reacción y la distribución de productos puede cambiar dependiendo del área superficial del metal ^[2,4].

Giannetto y Guisnet ^[4], exponen que al existir un equilibrio entre las funciones metálica y ácida de los catalizadores zeolíticos bifuncionales, mejora la actividad, la estabilidad y la selectividad para la hidroisomerización de n-alcanos, lo que puede lograrse con una buena dispersión del metal así como una relación Si/Al lo bastante adecuada, como sea posible para obtener una función balance (N° de sitios metálicos/N° de sitios ácidos) equilibrada. Los objetivos del trabajo realizado por Giannetto y Guisnet ^[4] fueron el definir cuantitativamente el efecto en la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bifuncionales en la transformación de n-

heptano y también el de definir cuantitativamente el balance entre la función metálica y ácida. Este trabajo consistió en la preparación de una serie de catalizadores Pt/HY con diferentes contenidos de platino (de 0 a 1.5% peso) y con diferentes relaciones Si/Al (3, 9, 35).

Boskovic^[2] evaluó la isomerización del n-Hexano sobre Pt/NaHY, pero con diferentes métodos de preparación, obteniendo que la calcinación simultánea y la descomposición del precursor metálico a alta temperatura favorece la reacción de isomerización, resultando una elevada selectividad y una buena distribución de isómeros ramificados. Boskovic^[2] atribuyó este fenómeno, a la formación simultánea de sitios ácidos fuertes y a la presencia de centros metálicos bien dispersos; esta formación simultánea se lleva a cabo a través de una interacción óptima entre el soporte y el metal. A su vez se encontró que la baja isomerización esquelética en uno de los catalizadores preparados es indicativa de una baja dispersión del metal. Esto puede ser consecuencia de una baja temperatura de calcinación, seguida de una impregnación de una zeolita patrón previamente activada a alta temperatura. De acuerdo con previas observaciones hechas a varias muestras, se llegó a la conclusión de que para obtener una óptima dispersión del metal se necesita una temperatura de calcinación mayor en una zeolita con forma ácida.

Dentro de este orden de ideas, Patrigeon y col.^[32] realizaron el estudio de la influencia de la acidez y porosidad sobre la selectividad por medio de la hidroisomerización de n-heptano. Las zeolitas Y y β presentaron diferentes actividades hacia la conversión de n-C₇, pero presentaron selectividades muy similares. Consecuentemente encontraron que la acidez parece ser un parámetro menos importante que la porosidad en la isomerización del n-C₇.

2.1.2.2- Calcinación

Giannetto^[3] reporta que en el caso del Platino, las condiciones para la calcinación están bien definidas, independientemente de la estructura zeolítica, la mejor dispersión se obtiene al calcinar la $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ -Zeolita a 300 °C en un sistema dinámico empleando para ello aire seco y en condiciones tales que el agua y el amoníaco desorbidos tengan muy poco contacto con el catalizador.

2.2- Catalizadores Bimetálicos

Las aleaciones bimetálicas del grupo IB con el grupo VIIIIB han sido estudiadas por autores como Mertzner^[37], quien ha planteado la presencia del factor electrónico entre estos dos metales. Ellos proponen que cuando un sistema bimetálico (IB-VIIIIB), donde se introduce un 60% un metal del grupo IB, el metal del grupo VIIIIB, llenará por completo sus orbitales “d”, decreciendo fuertemente la capacidad hidrogenante del metal del grupo VIIIIB, por su parte Melo y col^[42], evaluaron el efecto del contenido de cobre en el catalizador PtCu/H[Al]ZSM5 para el proceso de hidrogenación del tolueno encontrando que tanto la dispersión del platino en la fase metálica como también la actividad de hidrogenación del tolueno decrece con el incremento de la fracción de cobre en el catalizador.

Morales y col^[30], prepararon y caracterizaron catalizadores bifuncionales monometálicos del tipo Pt/H[Al] ZSM5 y bimetálicos del tipo Pt-Sn/H[Al] ZSM5, con estos catalizadores evaluaron la actividad hidrogenante, observando una correlación de actividad hidrogenante del tolueno con la población de centros metálicos presentes en esos catalizadores. Los resultados indican que el aumento de la fracción atómica del estaño (X_{Sn}) en los catalizadores Pt-Sn/H[Al] ZSM5, tiene un significativo efecto en las propiedades catalíticas de dichos sólidos (actividad, estabilidad y selectividad), lo cual se atribuye a la presencia de fenómenos de tipo

electrónico fundamentalmente para los catalizadores con X_{Sn} bajas, mientras que para los catalizadores con fracciones atómicas mayores existe un efecto de tipo electrónico y geométrico.

2.3- Caracterización de los Catalizadores bifuncionales/bimetálicos

La caracterización de los catalizadores se efectuará por una caracterización fisicoquímica a través de un análisis químico (mediante la técnica de adsorción atómica), Microscopía Electrónica de Transmisión y Quimisorción de Hidrógeno. También se caracterizarán por la caracterización catalítica de dos reacciones de interés como los son: Hidrogenación de Tolueno e Hidroisomerización de n-pentano.

2.3.1- Hidrogenación de Tolueno

La reacción modelo de hidrogenación de tolueno, es corrida bajo condiciones estándar ($P= 1\text{ atm}$, $T=110^\circ\text{C}$ y $P_{H_2}/P_T = 4$) sobre los catalizadores, con la finalidad de evaluar la actividad hidrogenante de cada uno de ellos. Esta evaluación nos permitirá obtener la actividad inicial en la hidrogenación de tolueno en función de los moles de platino accesibles por gramo de catalizador, lo cual permitirá establecer una relación entre la actividad hidrogenante del tolueno y la dispersión de la fase metálica en los catalizadores evaluados.

2.3.2- Hidroisomerización de n-pentano

Existen numerosos trabajos de investigación avocados al estudio de la hidroisomerización de n-pentano, a continuación se presentan algunos de ellos:

Chao, Kuei-Jung y col.^[45] estudiaron la hidroisomerización de parafinas ligeras normales sobre catalizadores Pt/HBEA (0.5% en peso del metal) y Pt/HMOR (0.3%

en peso de metal) de varias relaciones Si/Al en un rango de temperaturas de 190 a 310°C . El estudio estuvo basado en la realización de la reacción de hidroisomerización de n-pentano, n-hexano y n-heptano sobre ambos catalizadores y estableciendo las comparaciones correspondientes.

Para ello realizaron las pruebas catalíticas en un equipo de flujo continuo de lecho fijo, un micro reactor con una bomba de alimentación. Además de un primer tratamiento a los catalizadores a utilizar en un flujo de aire a 450°C por una (1) hora y luego en un flujo de H₂ por dos (2) horas. Los experimentos o reacciones fueron llevados a cabo bajo las siguientes condiciones: temperaturas entre los 190 y 310°C, la presión de 1 atm para el n-pentano y n-hexano, 1-27.2 atm para el n-heptano, una velocidad espacial de 1 h⁻¹, la relación H₂/nC₅ de 14, H₂/nC₆ de 16 y por último H₂/nC₇ de 18, todo en cociente molar.

Entre los resultados más importantes se observó que los catalizadores mostraron una baja actividad de craqueo ya que se obtuvieron pequeñas cantidades de C₁ y C₂. A la misma temperatura de reacción la selectividad a i-alcano y la conversión del alcano aumentaba a medida que aumentaba el número de carbonos. Para el n-pentano los principales productos derivados de la hidroisomerización y del craqueo se dieron en el rango de temperatura de 230-310°C, en el caso del n-hexano el rango fue de 210-290°C y para el n-heptano fue de 190-230°C. Para el n-pentano, se logró una selectividad a isomerización mayor a 80% sobre el catalizador Pt/HMOR a 270°C y sobre 90% Pt/HBEA, a una conversión del 40%.

Todos estos resultados llevan a la conclusión de que los catalizadores de platino soportados sobre zeolita beta (Pt/HBEA) son estructuras prometedoras para la hidroisomerización de parafinas ligeras n-pentano, n-hexano y n-pentano, además que la estructura abierta de la zeolita juega un papel fundamental en la alta actividad y selectividad, debido a que el paso dominante de la hidroisomerización de n-alcenos es el transporte de intermediarios olefinicos entre los sitios de la hidrogenación y los

sitios ácidos. Sin embargo, la selectividad de la hidroisomerización de n-heptano podría ser mejorada por desaluminación y procesos de intercambio iónico en dichos catalizadores.

La explicación de los resultados está basada en un esquema de catálisis bifuncional clásico, que comprende la formación de un ión carbenio por protonación de las moléculas de alqueno, las cuales son generadas en los sitios metálicos por deshidrogenación de la alimentación de n-alcano. Los iones carbenio pueden ser sometidos a rearrreglo esquelético o rompimiento en β en los sitios ácidos, y luego la hidrogenación en los sitios metálicos para formar los productos de hidroisomerización, alcanos ramificados, o a los productos de hidrocraqueo con menor número de átomos de carbono que el alcano de partida. Adicionalmente, los iones carbenio C_n^+ pueden combinarse con el alqueno C_n para formar C_{2n}^+ , y luego ser sometido a rompimiento en β a isómeros del alcano ramificado, del mismo número de carbonos que la alimentación o a productos de hidrocraqueo como alcanos de bajo peso molecular, algunas veces con alcanos de mayor peso molecular. La contribución del modelo de reacción bifuncional clásico depende de la longitud de la cadena carbonada, la estructura porosa de la zeolita y las condiciones de la reacción.

Holló, A. Y col ^[44]. Estudiaron la cinética de la Hidroisomerización de alcanos C_5 - C_7 y sus mezclas, con el objetivo de investigar la cinética del rearrreglo esquelético de dichos alcanos y de sus mezclas binarias sobre un catalizador bifuncional Pt/MOR (0.4% en peso de Pt). Las condiciones a las cuales se trabajó fueron a temperaturas en el rango de 180-220°C, a presiones totales de 5-40 bar y con cocientes molares H_2 /hidrocarburo de 1 a 20. Para la reacción de hidroisomerización con los alcanos puros el c-hexano resulta el más reactivo, sin embargo la selectividad al iso-alcano fue de 100% para el n-pentano, estos resultados son mostrados en la siguiente tabla (Tabla N° 4).

Tabla N° 4. Reacción de alcanos sobre Pt/ MOR ^[44].

	n-C ₅	n-C ₆	n-C ₇	c-C ₆
Tiempo espacial, 10⁵ g_{cat}s/mol	2.05	2.33	1.92	1.89
Conversión Total, %	3.70	7.2	11.6	17.1
Selectividad a isoalcano, %	100.0	97.2	86.2	99.8
Selectividad a la apertura del anillo, %	-	-	-	0.1
Selectividad a craqueo, %	0	2.8	13.8	0.1

Las energías de activación fueron determinadas a partir de la dependencia de la velocidad total de conversión con la temperatura. Se determinó la variación de la velocidad de reacción con la presión del alcano entre 1 y 4 bar a presión constante de hidrógeno de 4 bar, esto para determinar el orden de la reacción con respecto al alcano, mientras que con respecto al H₂, se varió la presión de hidrógeno entre 4 y 36 bar manteniendo una presión de alcano constante en 4 bar. Los ordenes de reacción para las reacciones de n-pentano, n-hexano y n-heptano fueron determinados a una temperatura de 200 °C y para el ciclohexano fue de 210 °C. La Tabla N° 5 muestra los valores de los parámetros cinéticos calculados.

Tabla N° 5. Parámetros cinéticos para la isomerización de alcanos ^[44].

	n-C ₅	n-C ₆	n-C ₇	c-C ₆
E_{act,aparente} experimental, kJ/mol	147	123	118	114
E_{act,aparente} teórica, kJ/mol	145/153	120/121	109/135	100/148
n_{alcano}, orden de reacción en alcano	0,33	0,39	0,15	0,18
n_{alcano}, orden de reacción en H₂	-0,81	-0,65	-1,08	-0,57

En el rango de una presión más baja de isomerización del alcano (1-4 bar) o en el caso de la isomerización de n-pentano el paso determinante es el rearrreglo esquelético de los iones carbenio en los sitios ácidos (Figura N° 8). Mientras que los resultados de la isomerización de los alcanos individuales y de sus mezclas binarias indicaron que en el rango de presión más alta (4-36 bar) y cuando se estudia un alcano que tiene punto de ebullición más alto que el n-pentano, el poro de la zeolita se llena del alcano, así el transporte de olefinas del sitio del metal al sitio ácido (Figura N° 8) será el paso determinante de la reacción y que el contenido del platino del catalizador es suficiente para alcanzar la hidrogenación rápida comparada con la isomerización en sitios ácidos.

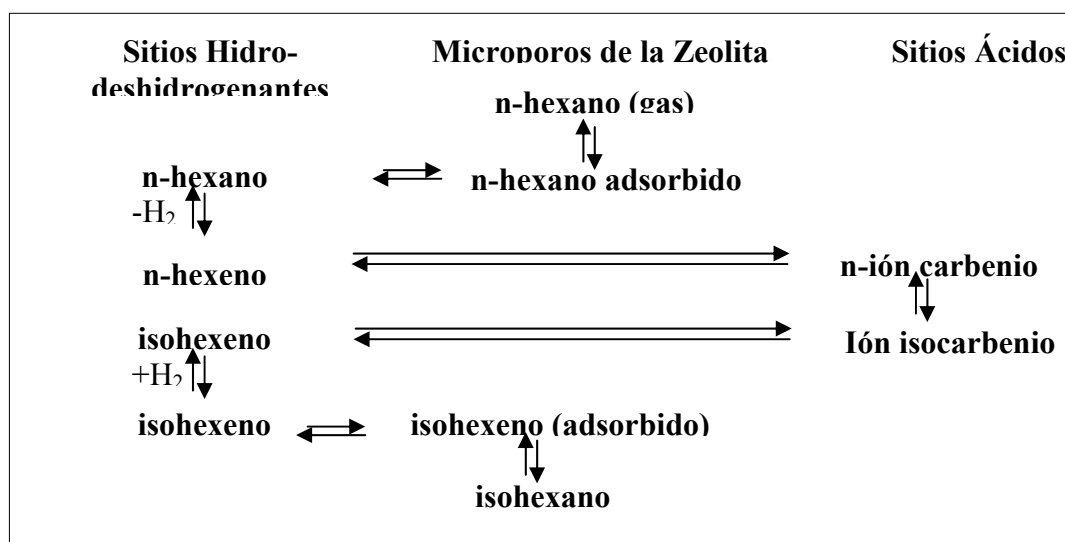


Figura N° 8. Esquema de Hidroisomerización de n-alcano para el modelo cinético ^[44].

Abdel-Ghaffar, Ali. y col. ^[43], estudiaron la hidroisomerización, hidrocrqueo y deshidrociclización de n-pentano y n-hexano usando catalizadores mono y bimetalicos promovidos con Fluor. Para este estudio se utilizaron catalizadores de Pt/ Al₂O₃ (con un porcentaje en peso de 0,35 de Pt) promovidos por la adición de un segundo metal (Ir, Rh, Re o U) en relación 1:1 y se evaluaron las conversiones de n-

pentano y n-hexano a diferentes temperaturas en rangos de (300-500) °C, excepto para los catalizadores con Rh los cuales se estudiaron en un rango de 150-500 °C en la presencia de una atmósfera de H₂ a un flujo de 0,049 mol/h. También se examinaron catalizadores mono y bimetalicos con incorporación de 0,3% en peso de F. La reacción fue llevada a cabo en un microreactor cromatográfico con método de pulso. La presión total fue de 108,5 kPa.

Los estudios revelaron que existen tres reacciones en competición: hidroisomerización produciendo isoalcanos, hidrocrqueo produciendo metano, etano y propano y deshidrociclización produciendo metilciclopentano y benceno. Los cambios más relevantes en las selectividades para la hidroisomerización e hidrocrqueo se dieron a una temperatura de 400 °C. La incorporación de un segundo metal y la fluoración aumentaron la actividad de los catalizadores. El PtU/ Al₂O₃ fluorado mostró una selectividad y actividad significativa. Los órdenes de selectividad de los catalizadores bimetalicos fluorados resultaron: PtU> PtRe> PtIr> PtRh para hidroisomerización, PtRh> PtU >PtIr> PtRe para hidrocrqueo y PtRe> PtIr> PtU>PtRh para deshidrociclización y además los catalizadores que contienen Rh resultaron altamente selectivos para la hidrogenólisis.

Barrera, Betzabeth.^[29], preparó y caracterizó catalizadores bifuncionales monometalicos y bimetalicos del tipo Pt-Sn/H[Al]ZSM5 evaluando el comportamiento de estos sólidos a través de las reacciones de hidrogenación de tolueno y transformación de acetona. Entre las conclusiones más relevantes de este trabajo destaca que la actividad hidrogenante de los sólidos preparados disminuye a medida que incrementa la fracción atómica de estaño, principalmente a causa de efectos de tipo electrónico y/o geométrico. De igual forma al incrementar la fracción atómica de estaño genera una disminución de la actividad y estabilidad de los catalizadores bimetalicos, principalmente a causa de efectos geométricos por el enriquecimiento de especies oxidadas de estaño, los cuales impiden la accesibilidad

tanto de hidrógeno como de las moléculas de sustrato hacia los centros metálicos activos.

La importancia de la isomerización radica en el hecho de que los isómeros ramificados poseen una calidad antidetonante más alta que las correspondientes parafinas lineales, propiedad de interés para la producción de combustibles. La isomerización de parafinas de bajo peso molecular ha sido aplicada comercialmente por muchos años. Después de un extenso trabajo de laboratorio realizado durante la década de 1930, la segunda guerra mundial inició el desarrollo de los procesos de laboratorio en unidades comerciales, a fin de satisfacer la demanda de iso-butano necesario para la manufactura de alquilatos.

La isomerización ofrece la posibilidad de convertir compuestos menos deseables en isómeros con propiedades deseables, en particular para convertir n-parafinas en iso-parafinas, incrementando así el octanaje de la corriente de hidrocarburos. Los principales campos de aplicación de la isomerización son:

- ✓ Isomerización de n-butano a i-butano.
- ✓ Isomerización de pentanos y hexanos a isómeros ramificados.

En la actualidad existen diversos procesos de Hidroisomerización comercialmente disponibles, entre los cuales se pueden nombrar:

- ★ UOP BenSat.
- ★ UOP Penex-Plus.
- ★ UOP Par-ISOM.
- ★ UOP TIP.
- ★ Hysomer de BP.

El proceso Bensat fue desarrollado como una opción de bajo costo sólo para tratar alimentaciones C_5/C_6 con altas concentraciones en benceno. Además, este proceso puede ser usado para minimizar benceno y sus precursores en la alimentación del reformador catalítico, o eliminar benceno del reformado después que este es formado. El catalizador usado en este proceso es altamente selectivo para la saturación de benceno a los naftenos C_6 .

Otro proceso como lo es el TIP isomeriza eficientemente pentanos y hexanos usando un catalizador zeolítico regenerable para el aumento de octanaje. Es un proceso de integración cerrada de una unidad de isomerización de parafinas C_5-C_6 con el proceso UOP Iso Siv para separar y reciclar las parafinas normales. Las alimentaciones típicas incluyen gasolinas directas ligeras y reformado ligero con un bajo número de octano entre 60-70. Esta unidad mejora el octano de la alimentación para alcanzar números de octanos NOI cercanos a 90 en el producto.

En el proceso Hysomer de BP, la alimentación líquida es C_5-C_6 a partir de la gasolina ligera. Se utilizan fraccionadores para separar la gasolina liviana de la pesada. Este proceso posee un catalizador bifuncional que consiste de platino con una base de zeolita, altamente estable y regenerable. Las temperaturas varían en un rango de 230-285 °C y presiones entre 13-30 bar. La relación H_2 /Hidrocarburo es 2:1.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología inicial constó de tres pasos fundamentales para obtener la relación Si/Al deseada los cuales fueron, en líneas generales, el intercambio catiónico de la forma sódica a la forma amoniacal, desaluminación del sólido y por último el lavado del sólido. Posterior a la realización de estos pasos se procedió efectuar el proceso de impregnación de la zeolita con los metales. Una vez obtenidos los catalizadores, estos fueron utilizados en la reacción de hidrogenación de tolueno y de hidroisomerización de n-pentano.

3.1. Desaluminación de la Zeolita Y por Tratamiento Hidrotérmico

Según el trabajo realizado por Berreghis^[39] y de acuerdo a la metodología planteada por este autor, la desaluminación de zeolitas por hidrotatamiento se llevo a cabo en tres pasos:

3.1.1. Etapa I. Intercambio catiónico de la forma sódica a la forma amoniacal.

Se realizaron cinco intercambios catiónicos sucesivos, a 80°C con una solución de acetato de amonio 2M con agitación continua por medio de un agitador magnético (ver Figura N° 9), empleando para ello una relación de 15ml de solución/gramo de zeolita. Los primeros cuatro intercambios fueron de una hora (1 hr) cada uno y el quinto intercambio fue de cinco horas (5 hr). Entre cada uno de los intercambios se realizo un proceso de secado en una estufa a 100°C, el cual tuvo una duración de aproximadamente una hora (1 hr).

3.1.2. Etapa II. Desaluminación.

Una vez finalizada la primera etapa se procedió a la desaluminación de la Zeolita amoniacal. Se cargaron 2.5 gr de zeolita en un reactor de cuarzo de 2.5 cm de diámetro bajo un flujo de aire de 3 lts/(gr zeolita*hr). El reactor fue introducido en un horno vertical en el cual se aumentó la temperatura desde 25 a 650°C a una velocidad

de 1°C/min según la siguiente rampa: Comenzando a temperatura de laboratorio y aumentando la temperatura en 1°C/min hasta alcanzar 120°C, esta temperatura se mantendrá durante dos horas (2 hr). Luego se elevará la temperatura hasta 370°C (manteniendo la tasa de incremento en 1°C/min), esta temperatura se mantuvo durante doce horas (12 hr), posteriormente la temperatura se incrementó nuevamente hasta 650°C. Alcanzada esta temperatura se introdujo el vapor de agua, con ayuda de un perfusor a un flujo de 5.65 ml/hr, durante una hora y treinta minutos (90 min.) (Ver Figura N° 9).

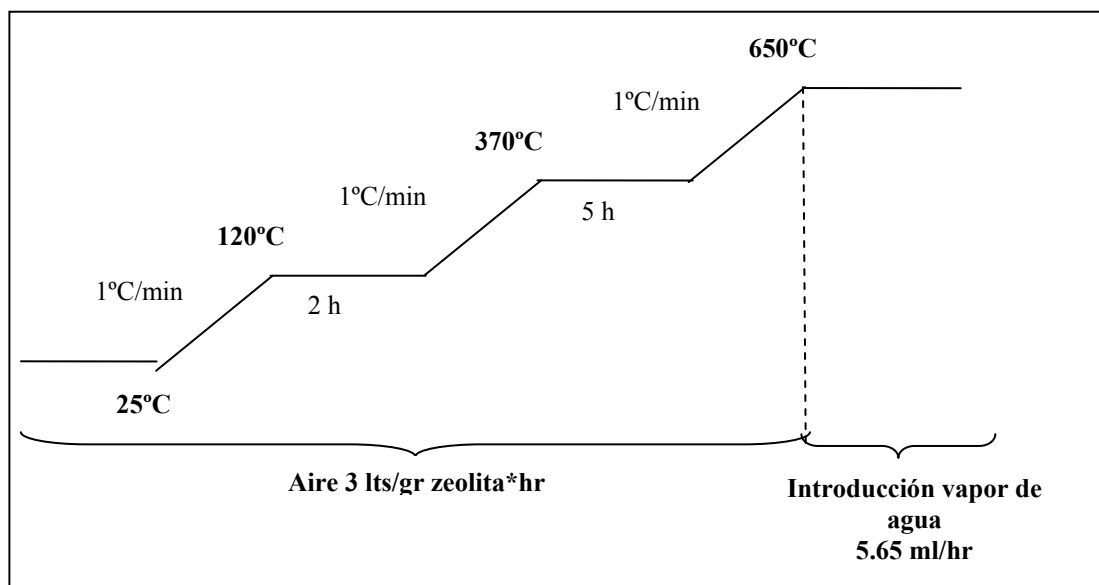


Figura N° 9. Rampa de Calcinación.

3.1.3. Etapa III. Lavado ácido.

En esta etapa, el procedimiento se realizó a temperatura ambiente, añadiendo gota a gota una solución de HCl 0.01 N a una suspensión acuosa de la zeolita en una relación de 1.5 moles de HCl/mol de Al a extraer, procurando que el pH no descendiera de 3. Después de agregar la última gota de HCl se contaron tres horas

(3 hr) de agitación constante. Luego se realizó un proceso de filtrado al vacío y se lavo con agua desionizada hasta estar libre de cloruro. Posterior a esto, se llevó la muestra a la estufa para realizar el proceso de secado por 1 hr a 100 °C.

Se puede considerar esta etapa de la desaluminación la más importante ya que esta es necesaria para la eliminación del aluminio extra-reticular. Una vez realizado la desaluminación de la zeolita, ésta se caracterizó a través de las siguientes técnicas: Análisis Químico y Difracción de Rayos X.

3.2. Introducción de los metales en los soportes

En esta etapa de la metodología se prepararon dos catalizadores monometálicos, Pt/HY y Sn/HY y varios catalizadores bimetálicos con distintas relaciones atómicas de Pt-Sn.

3.2.1. Catalizadores Monometálicos

1.- Se introdujo la sal del precursor metálico correspondiente a cada metal. Para el caso del Pt se utilizó $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ en forma de solución acuosa al soporte zeolítico. Para el caso del Sn se utilizó $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en forma de solución acuosa al soporte zeolítico. Para ambos metales se dejó la mezcla agitando durante 24 horas. En el caso del Pt se mantuvo el pH constante igual a 7 y para el Sn igual a 10 (para lograr tal fin se utilizó hidróxido de amonio).

2.- Una vez transcurridas las 24 horas se calentó la solución bajo agitación constante entre 50 y 60°C hasta evaporar por completo la fase acuosa.

3.- Luego de haber obtenido el sólido este se calcinó y se redujo mediante la metodología que se describe en la sección 3.2.3.

3.2.2- Catalizadores Bimetálicos

Para la preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt y Sn se implementó el método de impregnación simultánea introduciendo un porcentaje del metal Pt en el catalizador del orden de 0.5% (p/p), las sales precursoras de dichos metales fueron $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

Se preparó una solución acuosa tanto del soporte como de los metales a impregnar ambas soluciones se pusieron en contacto en un beacker durante 24 horas a temperatura ambiente manteniendo un pH constante de 10, con la finalidad de evitar la formación de hidróxidos de estaño (Ver apéndice 1), para lograr tal fin se utilizó un pHmetro marca ORION Modelo 240A, y posteriormente se calentó en una plancha de agitación controlando la temperatura a 95°C hasta evaporar la mayor cantidad de líquido posible, luego se introdujo la muestra en la estufa a 95°C hasta evaporar a sequedad.

El contenido de Sn en relación atómica introducido fue de 0.3; 0.5; 0.7 y 1(ver apéndice 4). Una vez incluidos los metales, se procedió a su activación en un reactor de vidrio

3.2.3- Calcinación y reducción de los catalizadores metálicos soportados

La calcinación de los catalizadores metálicos soportados en Zeolita HY se realizó siguiendo la metodología descrita a continuación:

Para 1 gramo de catalizador, se utilizó un flujo de aire seco a razón de 5.55 ml/gr*seg durante toda la calcinación. Se elevó la temperatura del horno desde 25°C hasta 150°C a una razón de 1°C/min, manteniendo este valor durante dos horas (2h), luego se incrementará desde 150°C hasta 300°C a razón de 1°C/min, manteniendo esta temperatura durante seis horas (6h). Una vez terminada la oxidación del catalizador

se procedió a la reducción del mismo con flujo de hidrógeno (H_2) de 333 ml/gr*min, la rampa de temperatura aplicada fue la siguiente: $25^{\circ}C \rightarrow 150^{\circ}C \rightarrow 500^{\circ}C$ a razón de $1^{\circ}C/min$.

Sintetizados los catalizadores, estos se caracterizaron a través de adsorción de N_2 a $-196^{\circ}C$ para determinar el área superficial. Mediante estas evaluaciones se determinó si se originó bloqueo en la porosidad de los catalizadores con la incorporación de las fases metálicas.

3.3- Hidrogenación de Tolueno

La metodología empleada para la evaluación de los catalizadores en la reacción modelo de hidrogenación de tolueno se describe a continuación:

Una vez calcinados y reducidos los catalizadores, se cargaron en un reactor de vidrio 80,6 mg de catalizador (esto se realizó para todo los catalizadores preparados) y se colocó en un horno a una temperatura de $110^{\circ}C$, bajo un flujo de hidrógeno de 57,1ml/seg y un flujo de tolueno de 2ml/h, El reactivo (tolueno) fue inyectado a una velocidad constante por el tope del reactor mediante una bomba perfusora. Los productos de la reacción son enviados en línea a un cromatógrafo de gases marca tipo HP5390, ubicado en el Instituto Universitario de Tecnología “Federico Rivero Palacio” (IUT-RC). Los gases empleados para el funcionamiento de este cromatógrafo son N_2 , aire e H_2 , los cuales son alimentados por tres líneas independientes, provistas de purificadores que eliminan restos de vapor de agua que estos puedan contener.

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

- ♣ Temperatura: 110°C
- ♣ Flujo de tolueno: 2 ml/h
- ♣ Relación de presiones parciales $P_{H_2}/P_{\text{tolueno}}=4$.
- ♣ Presión total: 1 atm.
- ♣ $WHSV = 21,5 \text{ h}^{-1}$.

3.4- Hidroisomerización de n-pentano

Una vez que los catalizadores han sido preparados, reducidos y activados fueron evaluados a través de la reacción de hidroisomerización de n-pentano con el objetivo de seleccionar los catalizadores bifuncionales que generen resultados óptimos en los parámetros catalíticos: selectividad, actividad y estabilidad.

Se cargaron en el reactor 100mg de catalizador, se mantuvo bajo flujo de hidrógeno durante dos horas a la temperatura de reacción, luego se hizo pasar el hidrógeno a través del saturador, previamente cargado con n-pentano y llevado a la temperatura deseada para así comenzar la reacción. Para esto los sólidos se emplearon en la reacción de hidroisomerización de n-pentano y se compararon los resultados obtenidos. Las condiciones a emplear en la reacción se muestran en la Tabla N° 6.

Tabla N° 6. Condiciones de operación en la reacción para la Hidroisomerización de n-pentano.

Temperatura del medio (°C)	Relación de Flujo nH_2/nC_5	Moles de nC_5 (mol)	VEHP (hr^{-1})	Flujo Másico de nC_5 (gr nC_5/hr)
0	2.75	1.58×10^{-4}	6.83	0.683
-10	5.02	0.79×10^{-4}	3.74	0.374

El proceso de variación de la VEHP a emplear se basó en, a través de un saturador, variar las presiones de H_2 y nC_5 con el fin de obtener diferentes relaciones molares y manipular las relaciones de flujo, entre el hidrógeno y el pentano; para ello se cambiaron en el saturador las relaciones de hielo y sal (como medio refrigerante) y así se manipuló la temperatura existente en el mismo, partiendo de una temperatura de $-10^\circ C$, hasta una temperatura de $0^\circ C$, tal y como se muestra en la Tabla N° 6. Como puede notarse la variación radicó en la concentración de n-pentano en el flujo total del gas de arrastre.

Es importante resaltar que los reactivos y productos de la reacción fueron analizados por un cromatógrafo de gases mediante la técnica de análisis químico como lo es la cromatografía. Se empleó el cromatógrafo tipo HP5390, ubicado en el Instituto Universitario de Tecnología “Federico Rivero Palacio” (IUT-RC). La Figura N° 10 muestra el montaje del cromatógrafo que se utilizó para la reacción de hidroisomerización de n-pentano.

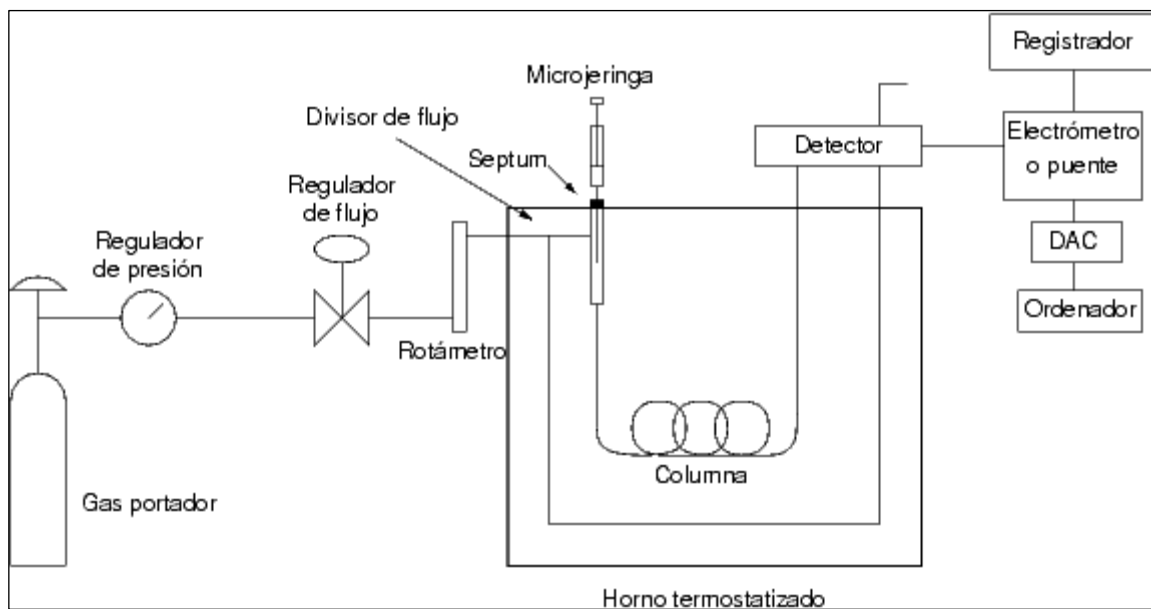


Figura N° 10. Diagrama de Cromatógrafo de Gases.

A través de un estudio con todos los sólidos preparados, se seleccionó el catalizador más favorable a la temperatura de reacción, basándose en los resultados de las pruebas catalíticas, evaluando actividad, selectividad y conversión. De igual manera se correlacionaron las propiedades físico-químicas de los catalizadores con los resultados obtenidos en los parámetros catalíticos.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

La presentación y discusión de los resultados obtenidos durante el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado se dividió en tres secciones:

Una primera sección correspondiente a la caracterización del soporte zeolítico de partida, después de someterlo a un proceso de desaluminación, específicamente análisis químico elemental (Al, Si y Na), Difracción de Rayos X (DRX) y Área Superficial Específica (ASE).

En la segunda sección se muestra la caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos, mediante las técnicas físico-químicas tales como: Análisis Químico y Adsorción Física de Nitrógeno, a fin de establecer correlaciones entre sus características superficiales y su comportamiento catalítico.

Por último, la tercera sección corresponde a la caracterización catalítica de los catalizadores preparados a través de la reacción modelo de hidrogenación de tolueno, con la finalidad de cuantificar su actividad hidrogenante y la reacción de hidroisomerización de n-pentano para evaluar parámetros catalíticos tales como: actividad, selectividad y estabilidad.

4.1.- Caracterización del soporte zeolítico

Los catalizadores bifuncionales zeolíticos poseen una función ácida que es suministrada por el soporte y una función metálica. Sin embargo para obtener un mejor desempeño de esta función ácida es necesario realizar ciertas modificaciones (desaluminación), sin que las mismas conlleven a una modificación estructural de la zeolita (soporte). Entre las técnicas de caracterización se encuentran el Análisis Químico y el DRX, las cuales permitieron, una vez realizada la desaluminación del soporte zeolítico empleado en la preparación de los catalizadores, evaluar el impacto de este proceso de modificación de acidez en el soporte utilizado.

4.1.1.- Análisis Químico

Mediante la técnica de análisis químico se pudo determinar el porcentaje en peso de los elementos que conforman el soporte (Si, Al y Na) con los cuales se determinaron las relaciones Si/Al tanto para el soporte original como para el mismo desaluminado. Los resultados se presentan como composición porcentual de los elementos. Cabe destacar que mediante esta técnica pudo obtenerse también la fórmula de malla del soporte.

La Tabla N° 7 muestra la caracterización mediante Análisis Químico de la zeolita de partida y de la zeolita desaluminada, y la relación Si/Al para cada uno de estos sólidos. También se muestra el efecto de la desaluminación a diferentes tiempos de tratamiento.

Tabla N° 7. Composición porcentual másica del soporte en su forma sódica, del soporte desaluminado con un tiempo de inyección de vapor de agua de 90min. y de 180 min.

Zeolita HY	%Si	%Al	%Na	Si/Al
Original	25	7,5	0,454	3,27
Desaluminada durante 90min.	18	2,0	0,005	8,67
Desaluminada durante 180min.	28	2,0	??	13,57

En el caso de los resultados obtenidos para el soporte luego del proceso de desaluminación, tal y como lo muestra la Tabla N° 7, se observa que con la inyección de vapor de agua desionizada durante 90min. se logró desaluminar el sólido, pero solo se alcanzó llegar a una relación de Si/Al aproximadamente de 9, es por ello que se aumentó el tiempo de inyección a 180min., ya que tal y como lo expone Berreghis el grado de desaluminación aumenta en función al incremento del tiempo de

inyección de vapor de agua^[39]. El análisis químico muestra que realizando este incremento se logró desaluminar el sólido hasta alcanzar una relación Si/Al de aproximadamente 14, esto indica que la metodología seguida generó modificaciones satisfactorias en cuanto a porcentaje de aluminio removido se refiere.

Es importante señalar que la técnica de análisis químico por absorción atómica identifica en la muestra estudiada el aluminio global contenido en el soporte este puede ser aluminio extra-reticular así como el aluminio intra-reticular contenido en la muestra.

En referencia al % p/p de Sodio (Na), cabe destacar que el valor obtenido con la desaluminación con vapor de agua durante 90min. indica que se redujo sustancialmente dicho porcentaje, esto muestra que el intercambio iónico realizado resultó ser muy eficiente, el análisis de este elemento no se realizó para la muestra desaluminada durante 180min. debido a que se utilizó el mismo protocolo de intercambio iónico para todas las muestras, por lo que en todas se puede asegurar que se alcanzó dicho nivel de intercambio de sodio.

4.1.2.- Difracción de Rayos X (DRX)

Luego de realizar alguna modificación del soporte resulta interesante evaluar si dicha modificación no afectó en alto grado la cristalinidad del sólido, ya que este es un parámetro importante que influye directamente en las propiedades catalíticas de los catalizadores. Es por esto que luego de realizar el proceso de desaluminación del soporte se empleó la técnica de Difracción de Rayos X a fin de evaluar a través de un análisis tanto cualitativo como cuantitativo el parámetro antes descrito.

Para evaluar de manera cualitativa se realizó la comparación entre los difractogramas de la zeolita de partida y el obtenido para las zeolitas desaluminadas durante 90 y 180 minutos. La comparación cualitativa de los difractogramas de DRX se realiza

principalmente observando las líneas más representativas en función de los ángulos (2θ). En la Figura N° 11, se presenta el Difractograma de Rayos X de la zeolita de partida en su forma sódica identificada con la línea negra y la zeolita desaluminada con inyección de vapor de agua durante 90min. y lavada con HCl (0,01 N) identificada con la línea azul.

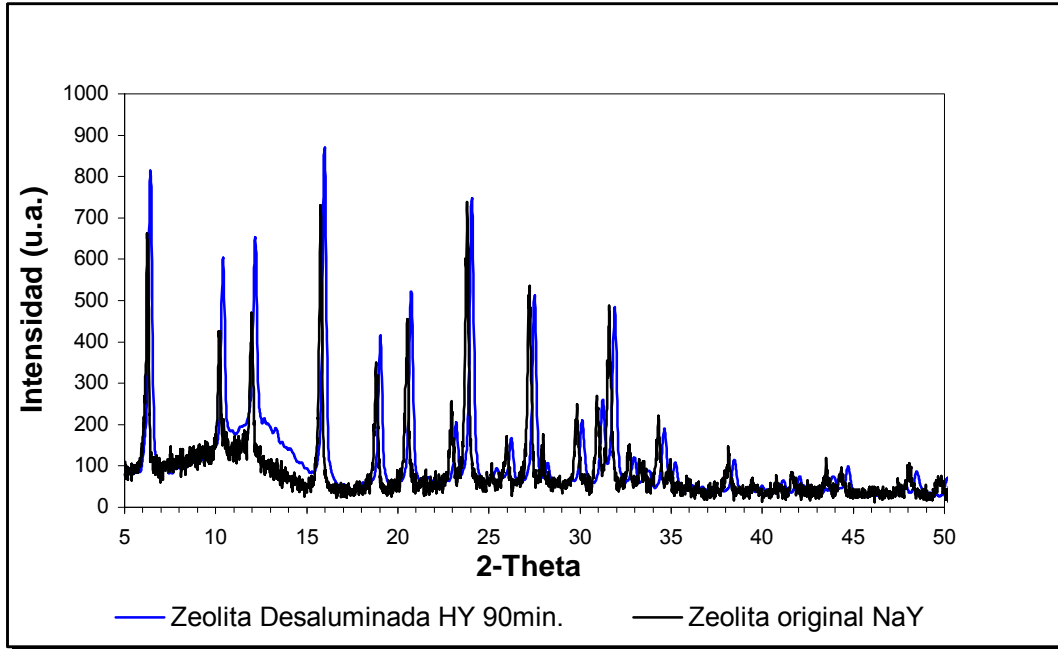


Figura N° 11. Comparación de los difractogramas de la zeolita NaY de partida y la zeolita desaluminada con vapor de agua por 90min.

Como puede observarse en la Figura N° 11, no se presentaron cambios significativos en las intensidades de los picos característicos de la zeolita HY desaluminada durante un tiempo de 90 minutos. También puede observarse un ligero desplazamiento de los picos entre ambos difractogramas, lo que podría indicar la contracción de la celda unitaria debido a la menor longitud de enlace Silicio-Oxígeno en comparación con el enlace Aluminio-Oxígeno.

Por otra parte no se observa algún cambio significativo en la línea base, por lo que se puede afirmar que no existe una formación apreciable de material amorfo dentro de la estructura. De igual manera se analizó cuantitativamente el grado de cristalinidad para la zeolita desaluminada en referencia a la zeolita NaY, obteniéndose un porcentaje de cristalinidad de 88%, lo que implica una pérdida de cristalinidad de 16% (ver apéndice 6).

A fin de establecer una comparación cualitativa entre la zeolita NaY y la zeolita desaluminada con vapor de agua, pero con inyección de vapor durante 180min, se presenta a continuación los difractogramas obtenidos para tales muestras.

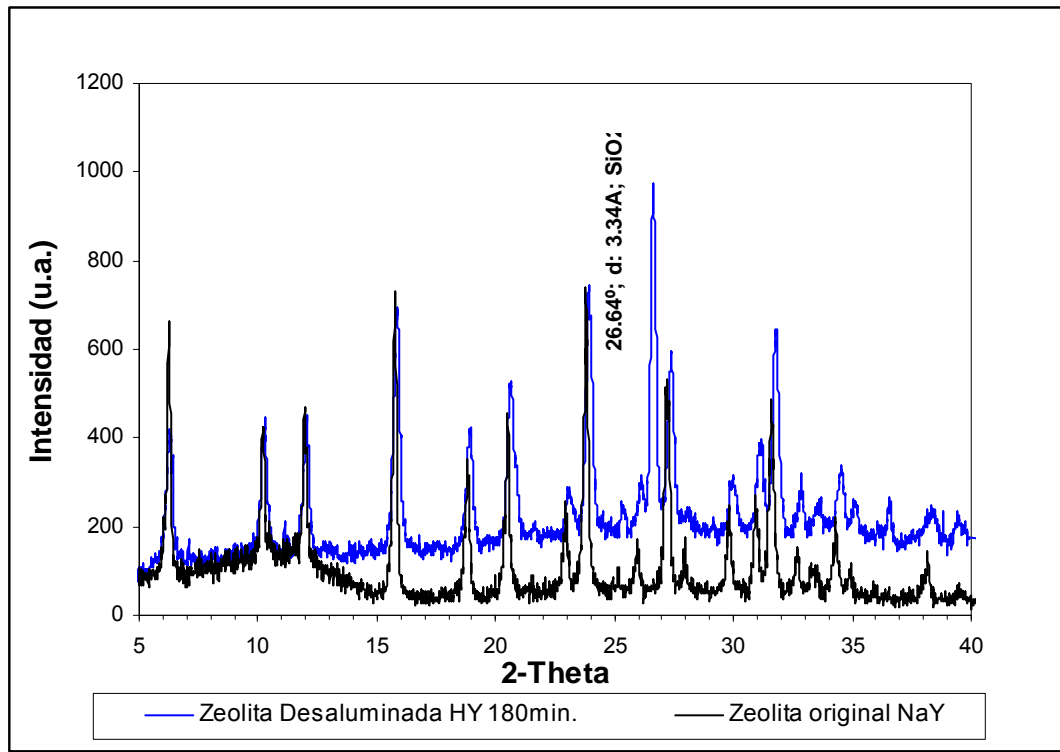


Figura N° 12. Comparación de los difractogramas de la zeolita NaY de partida y la zeolita desaluminada con vapor de agua por 180min.

Tal y como puede observarse a través de la Figura N° 12, la intensidad de los picos es muy similar a la de la zeolita original de partida NaY, de igual forma se observa un ligero desplazamiento de los picos obtenidos a ángulos 2θ superiores a 15 grados. No

obstante, se observa un levantamiento de la línea base de la zeolita desaluminada en comparación con la línea base de la zeolita NaY, lo que indica que existe formación de material amorfo en la estructura.

Cabe destacar, que se añadió cuarzo a la muestra tratada con vapor de agua durante 180 minutos, por lo cual se pudo calcular la relación Si/Al estructural de la muestra, (ver apéndice 7), esto con el fin de corroborar el resultado obtenido por Análisis Químico. La Tabla N° 8 muestra los resultados obtenidos para ambas técnicas de caracterización.

Tabla N° 8. Relaciones Si/Al para la zeolita desaluminada (180 min.) calculadas a través de los resultados obtenidos por Análisis Químico y DRX.

Zeolita Des. 180min.	Análisis Químico	DRX
Relación Si/Al	13,57	19,57

Puede observarse en la Tabla N° 8 que la relación silicio-aluminio estructural calculada a través del difractograma de DRX es mayor (aproximadamente de 20) que la calculada a partir del Análisis Químico, lo que evidencia que en la técnica de análisis químico por absorción atómica se cuantifica todo el aluminio presente dentro y fuera de la estructura, mientras que en la técnica de Difracción de Rayos X agregando a la muestra a analizar cuarzo pueden corregirse los picos y es posible calcular la cantidad de aluminio presente dentro de la estructura, garantizando así que la relación Si/Al alcanzada mediante la desaluminación del soporte con inyección de agua durante 180 min. cumple con el objetivo específico propuesto en la investigación.

En cuanto al análisis cuantitativo se puede acotar que se obtuvo un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 84%, el cual es similar al obtenido para la zeolita desaluminada con vapor de agua desionizada durante un tiempo de inyección de 90min.

4.2.- Caracterización Físico-química de los catalizadores bifuncionales

Realizada la caracterización del soporte por desaluminación de una zeolita HY de relación Si/Al= 3 y después de haber logrado obtener dos relaciones Si/Al (Si/Al=8,33 y Si/Al= 13,15 respectivamente), lo cual permitió incrementar la fuerza de los sitios ácidos de acuerdo a lo reportado por Machado ^[50] y por Coq y col. ^[49]. Se procedió a impregnar los soportes con 0,5% p/p de Platino y diferentes fracciones atómicas de Estaño (X_{Sn} = 0; 0,50; 0,59; 0,67; 0,77 y 1).

4.2.1- Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)

El propósito de esta técnica de caracterización es determinar el área superficial específica y determinar que la estructura permanece abierta, al menos para la molécula de nitrógeno (3 Å).

A continuación se reportan los resultados de la medición de área superficial específica obtenidos para cada uno de los catalizadores, mediante la adsorción de N₂ a (-196°C) utilizando la técnica de un solo punto.

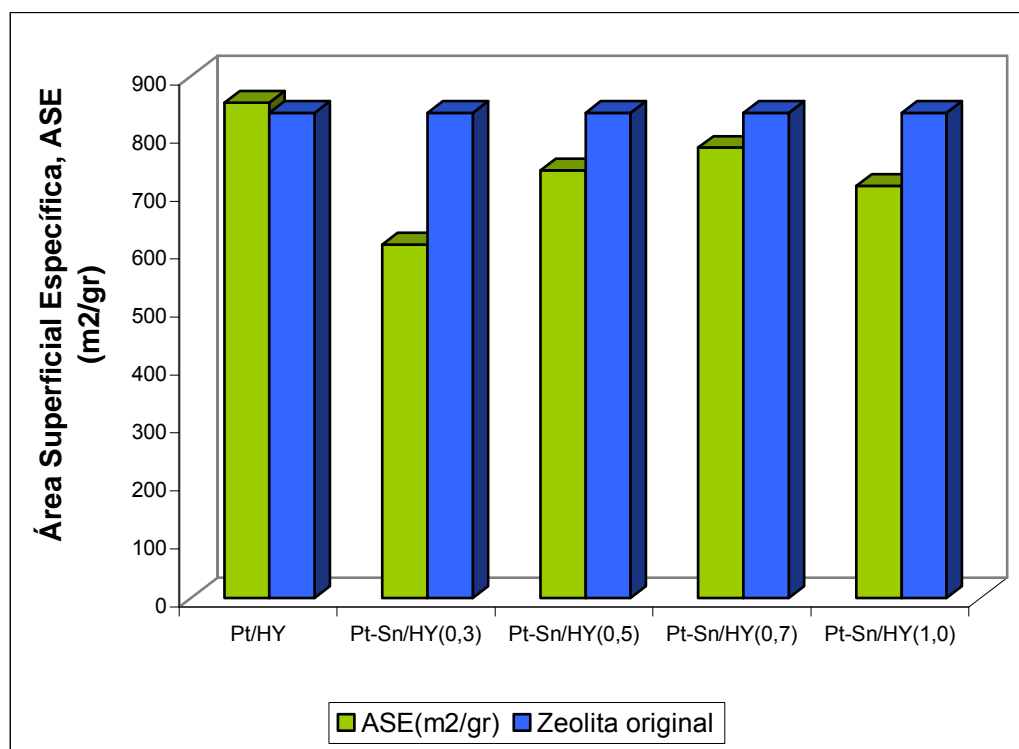


Figura N° 13. Evaluación del Área Superficial Específica (ASE) para los catalizadores preparados por el método de co-impregnación.

Tal y como puede apreciarse en la Figura N° 13, se estableció una comparación entre los resultados de área superficial específica para cada catalizador preparado y el área superficial de la zeolita original de partida, dichos resultados muestran que en todos los casos la presencia de los metales incorporados (Pt y Sn) no afecta apreciablemente el área superficial del soporte original, esto indica que no se ocasiona bloqueo en la porosidad del sólido. Cabe destacar que la reducción de área superficial específica más importante fue del orden de 27% para el caso del catalizador Pt-Sn_(0,77)/HY.

4.3.- Caracterización catalítica de los catalizadores bifuncionales

Con las reacciones de hidrogenación de tolueno e hidroisomerización de n-pentano se completa la evaluación de los catalizadores preparados. De esta manera se establece una retroalimentación muy útil entre las características superficiales evaluadas a través de la caracterización físico-química y su comportamiento catalítico.

4.3.1. - Hidrogenación de Tolueno

La reacción de hidrogenación de tolueno fue llevada a cabo a fin de evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetalicos del tipo Pt-Sn/HY preparados. La hidrogenación de tolueno fue efectuada a 110 °C, presión atmosférica y relación de presiones parciales $P_{H_2}/P_{\text{tolueno}} = 4$.

En la Figura N° 14 se muestra la evolución de actividad catalítica de los diferentes catalizadores estudiados en función del tiempo de la corrida (tiempo de reacción). Se puede observar que el catalizador mas activo fue el Pt/HY, el cual presentó una actividad de 130 mmol C_5H_{12} transformados/h*g_{cat}. La actividad va disminuyendo hasta un valor de 55 mmol C_5H_{12} transformados/h*g_{cat}. La desactivación del catalizador podría atribuirse a la formación de compuestos poliaromáticos que bloquean los sitios activos del catalizador para la hidrogenación de tolueno.

Cabe destacar que el único producto obtenido fue el metilciclohexano y se registraron conversiones en función del tiempo de reacción las cuales se llevaron, a través de los cálculos descritos en el apéndice 2, a valores de actividad. A partir de la conversión inicial de tolueno, se calcularon los valores de actividad hidrogenante iniciales (AHO).

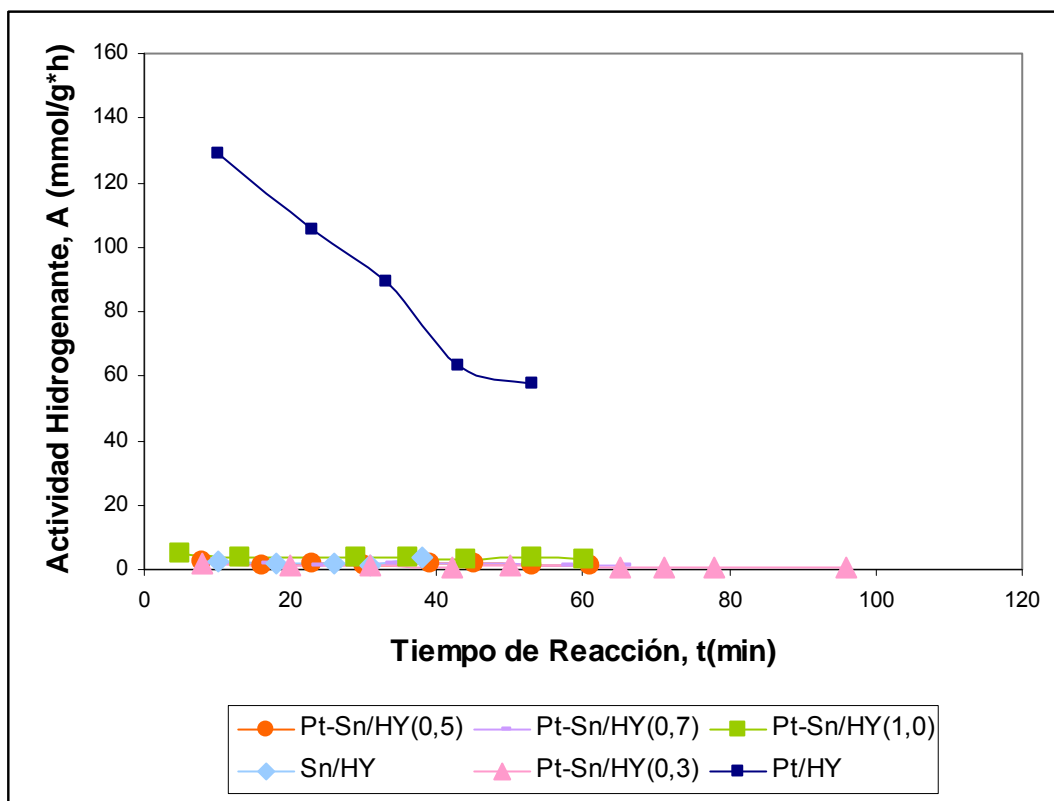


Figura N° 14. Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores estudiados en función del tiempo de la corrida para la hidrogenación de tolueno.

$$[P=1 \text{ atm}, T=110 \text{ }^{\circ}\text{C}, P_{\text{H}_2}/P_{\text{Tolueno}}=4 \text{ y VEHP}= 21,5\text{h}^{-1}].$$

También puede observarse en la mencionada figura (Figura N° 14) que la actividad hidrogenante del catalizador monometálico (Pt/HY) se ve fuertemente disminuida al introducirse el Estaño para formar los catalizadores bimetalicos con fracciones atómicas comprendidas entre 0,5 y 1. Como puede observarse en estos catalizadores bimetalicos se anula prácticamente la actividad hidrogenante, un comportamiento similar ocurre con el catalizador monometálico de estaño, evidenciando que el Estaño no es capaz de hidrogenar a las condiciones de presión y temperatura estudiadas. La actividad de hidrogenación depende del número y de la naturaleza de los átomos de metal soportados y accesibles, además de la acidez del soporte que se esté utilizando^[47]. Es por esto que este fenómeno de disminución de la actividad hidrogenante de los catalizadores bimetalicos, debido al aumento del contenido de

estaño, pudiera estar asociado a una severa disminución de la fase metálica del Platino accesible o a la presencia de efectos geométricos y/o electrónicos entre los metales soportados.

La actividad hidrogenante inicial para los diferentes catalizadores en función de la fracción atómica del Estaño ($A_{\text{Sn}}/A_{\text{Pt}} + A_{\text{Sn}}$) (Figura N° 15) corrobora que a valores de fracción atómica del Estaño superiores a 0,5 la actividad hidrogenante del catalizador se inhibe completamente, una vez que los reactivos alcanzan los diferentes centros activos. Es por ello que a continuación se presentan los resultados obtenidos en actividad hidrogenante inicial para los catalizadores estudiados.

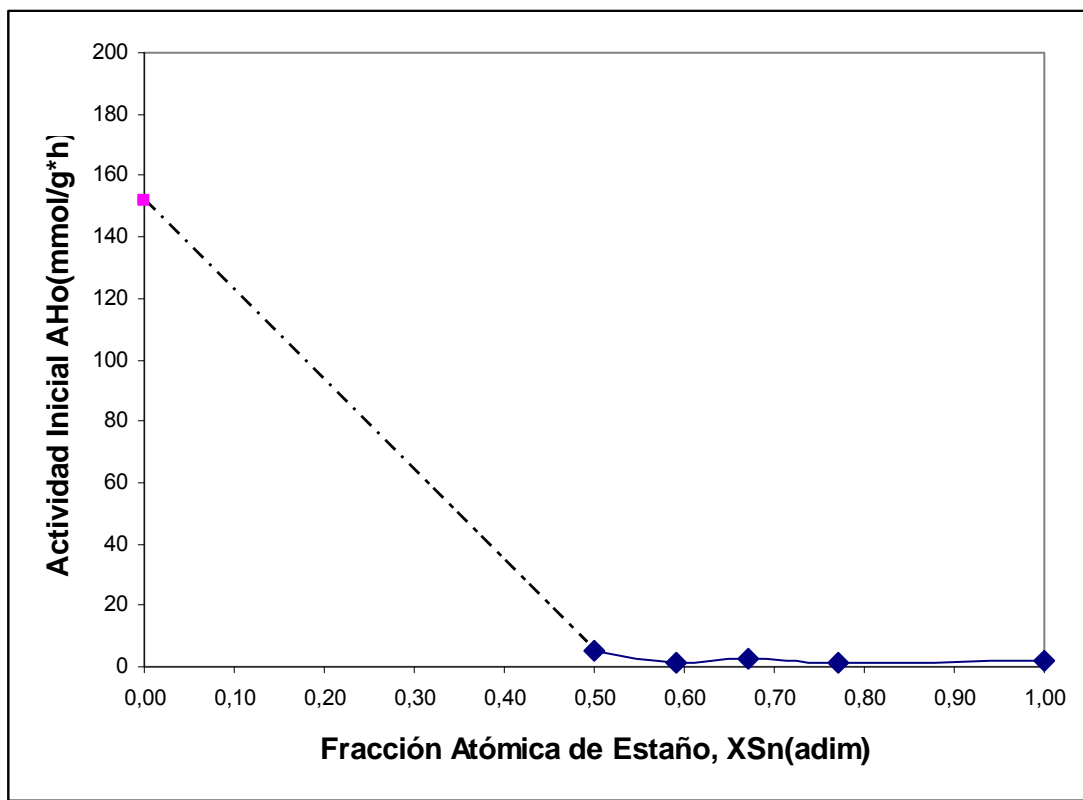


Figura N° 15. Evaluación de la actividad inicial en función de la fracción atómica de Estaño (X_{Sn}) en los catalizadores para la hidrogenación de tolueno.

[$P=1$ atm, $T=110$ °C, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Tolueno}}=4$ y $\text{VEHP}= 21,5\text{h}^{-1}$].

Diversas investigaciones han estudiado la interacción que tienen el Pt y el Sn cuando son introducidos a un soporte catalítico, numerosos artículos señalan que el incremento de la fracción atómica de estaño reduce la actividad hidrogenante del platino, tal es el caso de Morales y col. ^[42], quienes prepararon y evaluaron catalizadores del tipo 0.5%Pt-Sn/HZSM5 con diferentes relaciones atómicas. A través de la caracterización realizada exponen que esta disminución de la AH del platino puede estar asociada a la presencia de un efecto de tipo electrónico, ya que el Estaño pudiese estar proporcionando densidad electrónica al Pt quedando con menos orbitales d libres sobre los átomos donde puede ocurrir la adsorción de los reactivos. De igual manera, en este mismo trabajo, el análisis realizado mediante la técnica de RPE, permitió evidenciar la presencia de ambientes magnéticos diferentes para los catalizadores bimetálicos y monometálicos preparados, lo que sugiere la existencia de un número de electrones desapareados diferentes para ambos catalizadores, apoyando así el efecto antes descrito asociado a la disminución de la actividad hidrogenante del Platino. Estos resultados concuerdan con la evolución de la AHo en función de X_{Sn} , presentada en este trabajo de investigación.

Por otra parte, Barrera, B. ^[29], evaluó la hidrogenación de tolueno sobre catalizadores del tipo Pt-Sn/HZSM5 observando una disminución significativa en la AH del platino (los catalizadores evaluados con fracción atómica (X_{Sn}) $\geq 0,5$ no presentaron actividad hidrogenante), las técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de los sólidos indicaron la formación de aleaciones entre los metales soportados y presencia de especies químicamente inactivas en la superficie de los catalizadores.

Cabe destacar que Llorca y col. ^[51] en otros estudios sobre catalizadores bimetálicos Pt-Sn/Al₂O₃ y Pt-Sn/SiO₂ reducidos a distintas temperaturas, confirmaron la presencia de Sn⁰, aunque también determinaron la presencia de la aleación PtSn mediante técnicas de caracterización de DRX, XPS, MET y EDX, pudiendo así distinguir muy claramente la señal correspondiente a cada componente a través del

espectro por XPS. Además Balakrishnan y col. ^[52] señala que la presencia de Sn⁰ en catalizadores sólidos esta relacionada con la naturaleza de la interacción metal-soporte.

4.3.2.- Hidroisomerización de n-pentano

La reacción de hidroisomerización de n-pentano ha sido objeto de numerosas investigaciones, en las cuales se ha podido evaluar desde las condiciones óptimas de reacción hasta la influencia de los centros metálicos y los sitios ácidos sobre su mecanismo de reacción. En esta investigación se evaluó el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) de los sólidos preparados, específicamente a causa de ciertos efectos, producto de la interacción entre las fases metálicas soportadas y la interacción metal-soporte.

Los resultados obtenidos mediante el estudio de esta reacción son mostrados a continuación de la siguiente manera: en primer lugar se muestran los resultados de la transformación de n-pentano sobre los sólidos preparados (conversión, estabilidad y distribución de productos), luego se muestra una comparación de la conversión de todos los catalizadores a las diferentes velocidades espaciales estudiadas, seguido de una evaluación de la incidencia de la temperatura en los parámetros catalíticos de los catalizadores.

4.3.2.1.- Reacción de hidroisomerización de n-pentano para el catalizador monometálico Pt/HY y correlación de propiedades físico-químicas con propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad).

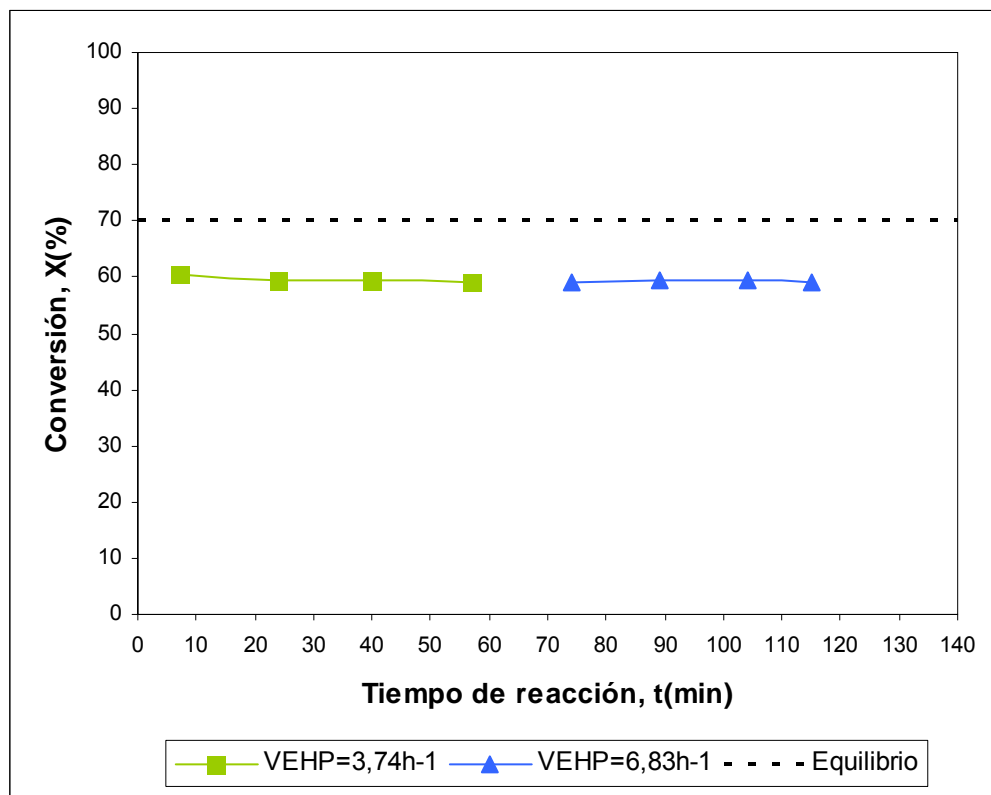


Figura N° 16. Evaluación de la actividad catalítica del catalizador Pt/HY en función del tiempo de corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano.

[T = 280 °C, $m_{\text{cat}}=100\text{mg}$, P = 1 atm].

La variación de la actividad en función del tiempo para el catalizador 0.5%Pt/HY se muestra en la Figura N° 16. Se puede observar que para ambas velocidades espaciales estudiadas, el catalizador muestra una gran estabilidad durante el tiempo de evaluación de la conversión. Puede notarse además, que para las VEHP estudiadas no se observa un cambio significativo en la conversión y por ende en la actividad del catalizador, esto puede ser atribuido a que las conversiones obtenidas por dicho catalizador están muy cercanas a la conversión de equilibrio, lo que indica que la

reacción está en régimen termodinámico y no en régimen cinético, por ende la variación de la velocidad espacial no genera ningún efecto en la conversión.

Por otra parte, los resultados obtenidos para el catalizador monometálico Pt/HY en la reacción de hidroisomerización de n-pentano muestran conversiones estables cuyos valores oscilan entre el 59 y 60%. No se observaron productos menores de C₅ ni mayores de este compuesto por lo que la conversión de n-pentano esta totalmente orientada hacia la producción de i-C₅ obteniéndose de esta manera una selectividad de 100% a isopentano durante todo el tiempo de corrida de la reacción, lo que sugiere que la cantidad formada de olefinas es inmediatamente isomerizada en los sitios ácidos del catalizador y el isopenteno se hidrogena generando isopentano, corroborando una vez más el poder hidrogenante del catalizador monometálico de Platino obtenido en la reacción de hidrogenación de tolueno.

4.3.2.2.- Reacción de hidroisomerización de n-pentano para el catalizador bimetalico Pt-Sn/HY con fracción atómica $X_{Sn}=0,77$ y correlación de propiedades físico-químicas con propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad).

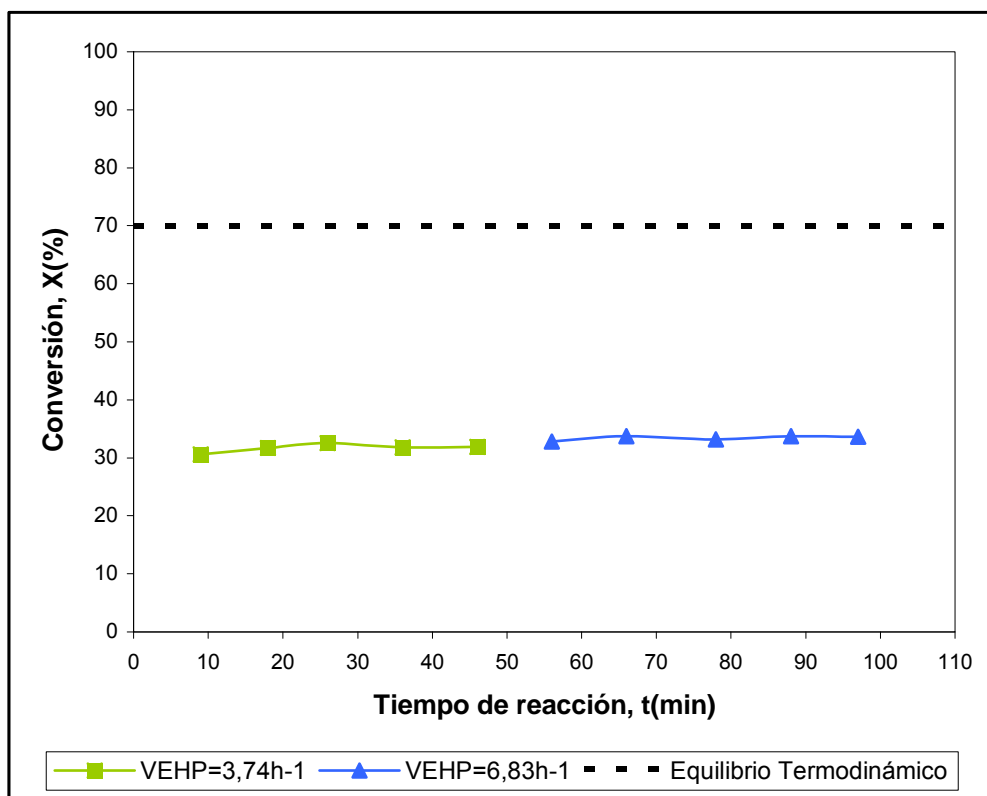


Figura N° 17. Evaluación de la actividad catalítica para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,77$ en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100\text{mg}$, P = 1 atm].

Como se muestra en la Figura N° 17, el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,77$, muestra alta estabilidad en la reacción en estudio durante un tiempo aproximado de corrida de 2 horas, las conversiones obtenidas para ambas velocidades espaciales estudiadas oscilan en un rango de 30 y 32% para la VEHP de 3.74 h^{-1} y entre 32 y 34% para 6.83 h^{-1} . La conversión de equilibrio termodinámico es aproximadamente 70% y puede observarse como para el catalizador Pt-Sn/HY con fracción atómica, $X_{Sn}=0,77$

disminuye hasta valores cercanos a 30% lo que indica que existe una disminución de la superficie expuesta de Platino ocasionada por la presencia de Estaño, el cual puede estar recubriendo los átomos de platino generando un efecto geométrico en el catalizador lo que inhibe la capacidad hidrogenante del mismo.

Por otra parte, puede notarse que la variación para la conversión entre ambas velocidades espaciales está alrededor del 2%, lo cual puede ser atribuido al error del equipo utilizado en la reacción (integrador del cromatógrafo). A pesar de que teóricamente el comportamiento esperado era de disminución de la conversión al incrementar la VEHP, esta conversión casi constante del catalizador puede ser atribuida, por una parte, a un efecto de difusión externa originado por la turbulencia del gas de arrastre (Hidrógeno), ya que para variar la velocidad espacial en la reacción se aumentó la temperatura del saturador ocasionando incremento en el flujo de n-pentano manteniendo el flujo del gas de arrastre constante, lo cual genera una mayor turbulencia en el gas que produce como consecuencia la existencia de mayor velocidad en la difusión de gas hacia la superficie del catalizador (etapa 1, Figura N° 18) lo que origina un incremento en el proceso de transferencia de masa en ese punto, a pesar de que el tiempo de residencia o tiempo de contacto entre el gas y el catalizador disminuye a medida que se aumenta el valor de la velocidad espacial.

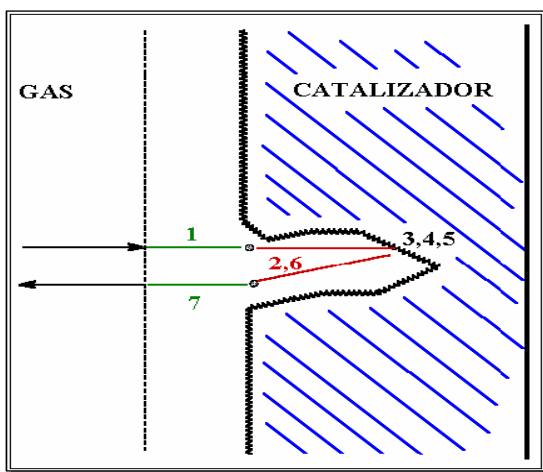


Figura N° 18. Pasos elementales en la reacción catalítica

En el caso de la VEHP de $3,74 \text{ h}^{-1}$ se muestra que el catalizador fue 100% selectivo hacia la producción de isopentano, no se obtuvo productos ni mayores ni menores de C_5 . El máximo valor de rendimiento esta alrededor de un 31.92%.

Para este catalizador se observaron productos de craqueo para la velocidad espacial de $6,83 \text{ h}^{-1}$ ($T_{\text{sat}} = 0^\circ\text{C}$) por lo tanto el rendimiento esta distribuido tanto para iso pentano como para los productos menores que C_5 , sin embargo es importante destacar que la producción para los compuestos menores que C_5 fue mínima, obteniendo un máximo valor de 0,78% de rendimiento hacia estos productos.

Tabla N° 9. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{\text{Sn}}=0,77$ a $\text{VEHP}=6,83\text{h}^{-1}$.

Iso pentano	Productos de craqueo
32,34	0,45
33,18	0,55
32,68	0,51
32,97	0,78
33,03	0,62

4.3.2.3.- Reacción de hidroisomerización de n-pentano para el catalizador bimetalico Pt-Sn/HY ($X_{Sn}=0,69$) y correlación de propiedades físico-químicas con propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad).

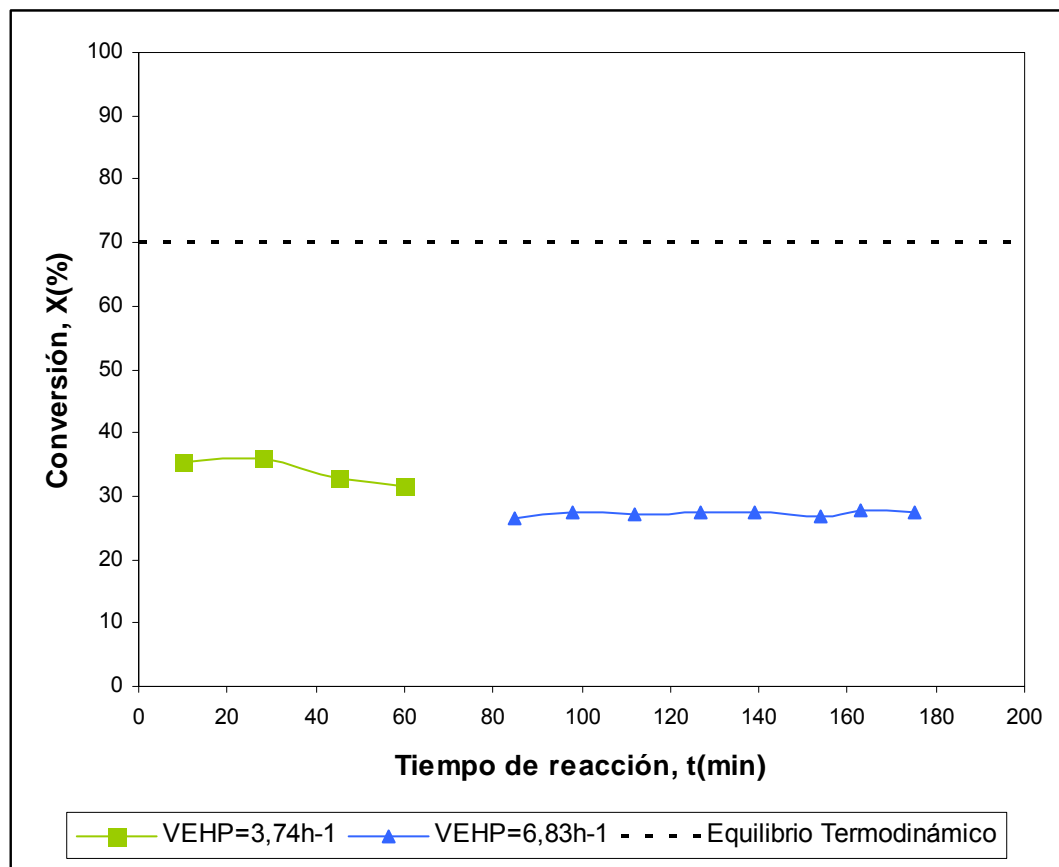


Figura N° 19. Evaluación de la actividad catalítica para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,69$ en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100$ mg, P = 1 atm].

La Figura N° 19 muestra la evaluación de la actividad catalítica del catalizador Pt-Sn/HY; $X_{Sn}=0,69$, puede notarse que este presentó alta estabilidad para cada una de las velocidades espaciales estudiadas, obteniendo conversiones entre los 26 y 28% para la VEHP de $6,83h^{-1}$ y de más del 35% para la VEHP de $3,74h^{-1}$, observando que la conversión tuvo una leve disminución al incrementar la velocidad espacial. Así bien, cabe destacar que para este catalizador se observó, a una VEHP de $3,74h^{-1}$, la

presencia de productos de craqueo en bajas cantidades (aproximadamente 1%), tal y como lo muestra la Tabla N° 10. Sin embargo al aumentar la velocidad espacial en peso no se observaron productos ni mayores ni menores de C₅ por lo que la selectividad hacia el producto de interés, en este caso iso-pentano, fue del 100%.

Tabla N° 10. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con fracción atómica X_{Sn}=0,69 a VEHP=3,74h⁻¹.

Iso pentano	Productos de craqueo
34,51	0,86
34,54	0,66
32,10	0,72
30,68	0,00

4.3.2.4.- Reacción de hidroisomerización de n-pentano para el catalizador bimetalico Pt-Sn/HY cuya fracción atómica es $X_{Sn}=0,59$ y correlación de propiedades físico-químicas con propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad).

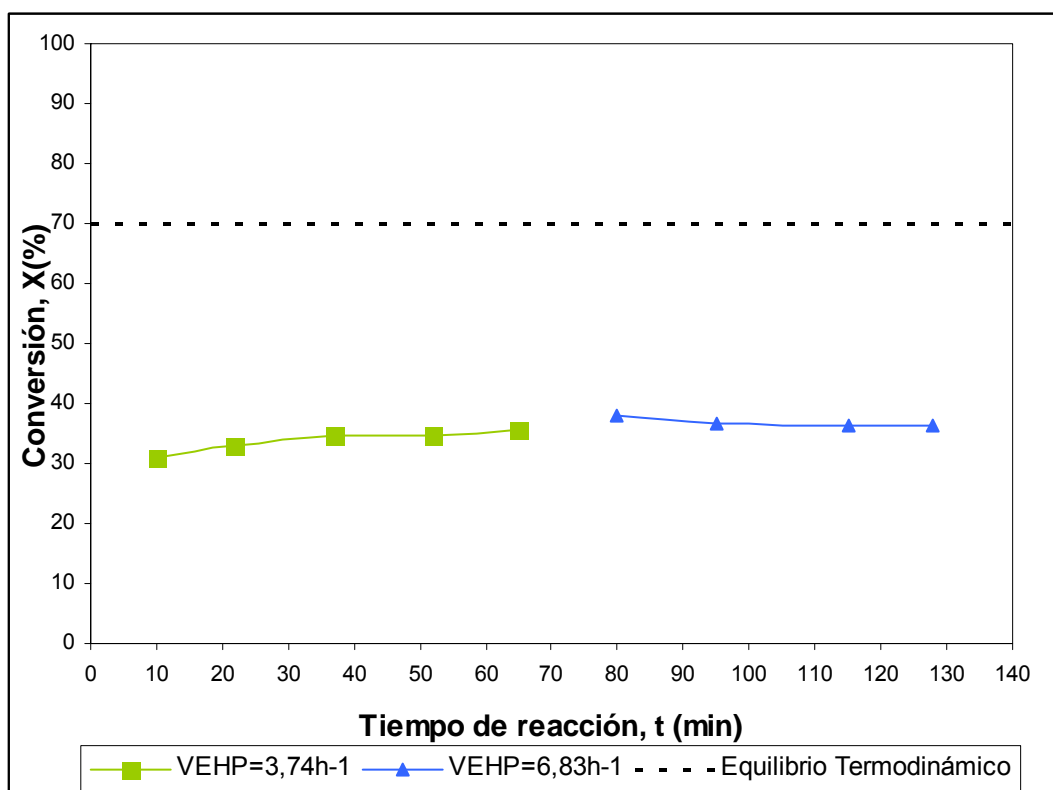


Figura N° 20. Evaluación de la actividad catalítica para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,59$ en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100\text{mg}$, P = 1 atm].

La Figura N° 20 muestra la variación de la actividad catalítica para el catalizador Pt-Sn/HY ($X_{Sn}=0,59$), tal y como puede observarse este catalizador presentó una gran estabilidad durante todo el estudio de la reacción (aprox. 140min). Puede notarse que la variación en la VEHP no genera una disminución de la conversión, debido al método utilizado para realizar la variación de la velocidad espacial, en el cual se aumentó el flujo de n-pentano manteniendo constante el flujo de hidrógeno. No

obstante no se descarta la presencia de un efecto de difusión externa en la transferencia de masa entre el catalizador y el gas de arrastre.

Por otra parte cabe destacar que las conversiones obtenidas oscilaron alrededor de 30 y 36% para la VEHP de 3,74 h⁻¹ y de 36 y 38% para la VEHP de 6,83h⁻¹, casi un treinta por ciento menos que la conversión del equilibrio termodinámico. También es importante hacer notar que el rendimiento de la reacción estuvo dividido entre iso-pentano (producto de interés), productos mayores y menores de C₅ aunque los valores de rendimientos para estos dos últimos fueron bastantes bajos, en general no superan el 1,5% los productos de craqueo y para los mayores de C₅ no se obtuvo un valor mayor del 1,6% para la velocidad espacial horaria en peso con más alto valor.

Tabla N° 11. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con X_{Sn}=0,59 a VEHP=3,74h⁻¹.

Iso pentano	Productos de craqueo	Productos >C5
28,93	1,38	0,59
31,69	0,80	0,56
33,02	0,99	0,72
33,44	0,69	0,54
34,25	0,85	0,68

Tabla N° 12. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con X_{Sn}=0,59a VEHP=6,83h⁻¹.

Iso pentano	Productos de craqueo	Productos >C5
35,30	1,30	1,43
33,61	1,43	1,53
33,54	1,25	1,40
34,51	0,95	1,02

4.3.2.5.- Reacción de hidroisomerización de n-pentano para el catalizador bimetalico Pt-Sn/HY cuya fracción atómica $X_{Sn}=0,50$ y correlación de propiedades físico-químicas con propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad).

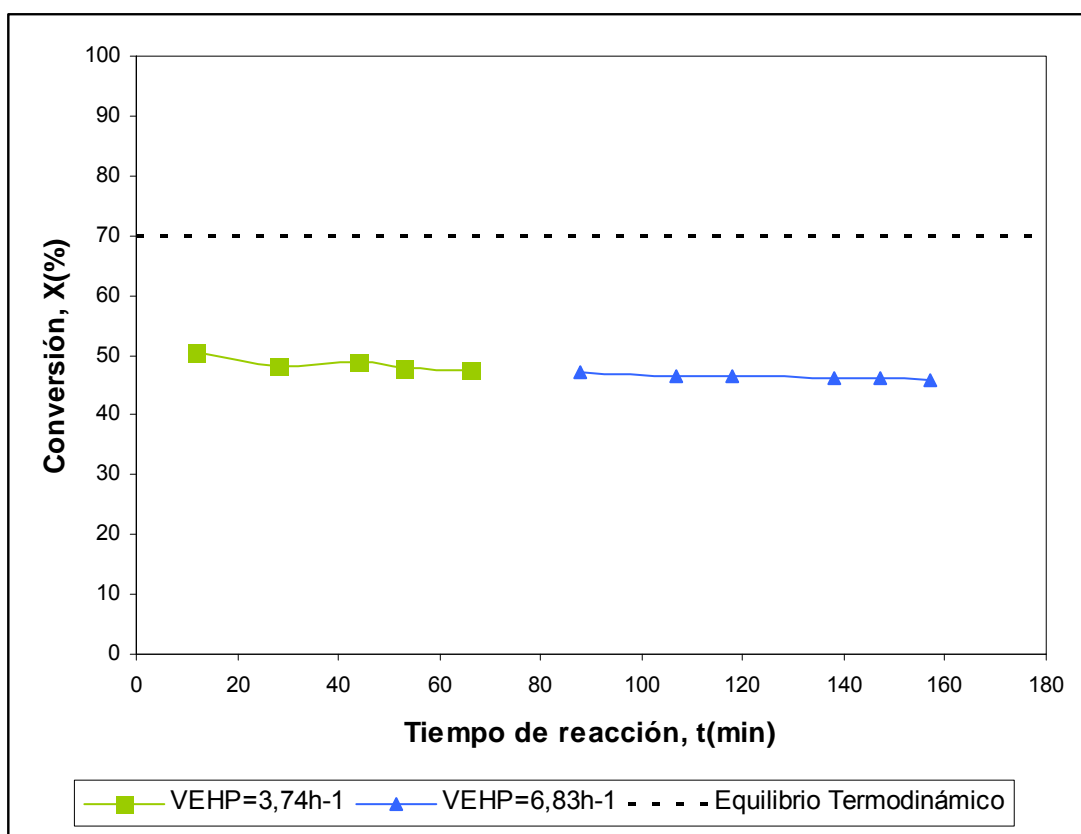


Figura N° 21. Evaluación de la actividad catalítica para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,50$ en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{cat}=100\text{mg}$, P = 1 atm].

En la evaluación de la actividad del catalizador Pt-Sn/HY cuya fracción atómica $X_{Sn}=0,50$ en función del tiempo de corrida (aproximadamente de 160 min.) se alcanzaron valores de conversión cercanos a los 50%, lo que implica un 20% menos que la conversión del equilibrio termodinámico, esto indica que el catalizador posee una alta actividad, tal y como se muestra en la Figura N° 21. También puede

observarse que no existe variación en la actividad catalítica al aumentar la velocidad espacial horaria en peso, comportamiento observado para los catalizadores antes descritos.

Dentro de este orden de ideas, es importante resaltar la orientación de los productos obtenidos durante el desarrollo de la reacción, ya que para la VEHP de 3,74 h⁻¹ el rendimiento a iso pentano alcanzó valores de 48,65% mientras que los productos mayores de C₅ no superaron el 0,9% y para los menores de C₅, el mayor valor alcanzado fue del orden del 1%. En el caso de la VEHP correspondiente al valor de 6,83 h⁻¹ los valores obtenidos en rendimiento para iso pentano 45,76%, los productos menores de C₅ oscilan alrededor de 0.76% y para los mayores de C₅ no superan el 0,66%. Todos estos resultados muestran que el catalizador es altamente selectivo a la producción de isopentano lo que parece indicar que existe un equilibrio entre la función ácida y la función metálica del sólido.

Tabla N° 13. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con X_{Sn}=0,50 a VEHP=3,74h⁻¹.

Iso pentano	Productos de craqueo	Productos >C5
48,65	1,06	0,86
46,87	0,81	0,48
47,2	0,98	0,73
46,86	0,84	0,20
46,24	0,77	0,47

Tabla N° 14. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Pt-Sn/HY con $X_{Sn}=0,50$ a $VEHP=6,83h^{-1}$.

Iso pentano	Productos de craqueo	Productos >C5
45,76	0,76	0,66
45,23	0,64	0,45
45,54	0,69	0,38
45,33	0,60	0,36
45,08	0,60	0,34
45,18	0,38	0,32

Por otra parte cabe destacar que los valores de selectividad a iso pentano alcanzados durante todo el tiempo de corrida para ambas velocidades espaciales superan el 96%, lo que representa altos valores que permiten afirmar que el catalizador es altamente selectivo hacia el producto de interés.

4.3.2.6.- Reacción de hidroisomerización de n-pentano para el catalizador monometálico Sn/HY y correlación de propiedades físico-químicas con propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad).

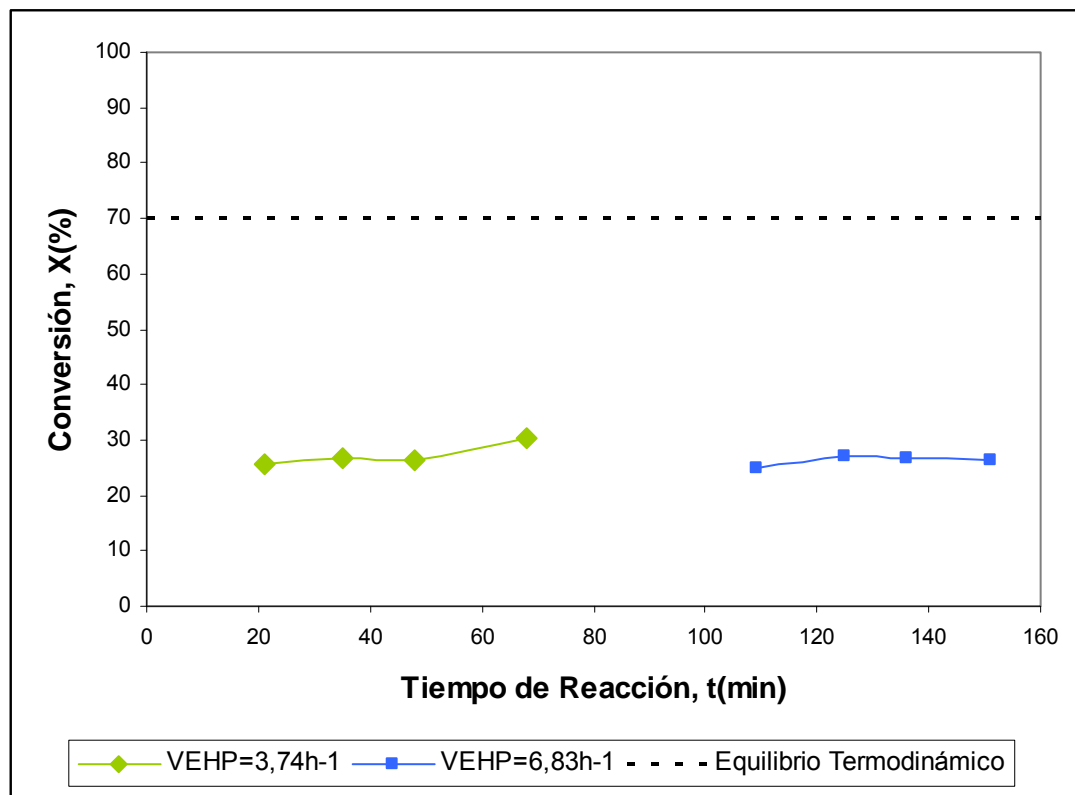


Figura N° 22. Evaluación de la actividad catalítica para el catalizador monometálico Sn/HY en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [T = 280 °C, $m_{\text{cat}}=100\text{mg}$, P = 1 atm].

La Figura N° 22 muestra la alta estabilidad del catalizador monometálico de estaño Sn/HY a lo largo del tiempo de reacción estudiado, manteniéndose las conversiones en un rango de 25 y 30%, aproximadamente un 40% menor que la conversión para la reacción en el equilibrio termodinámico, es importante resaltar que no se observó un cambio en la conversión del catalizador al variar la velocidad espacial horaria en peso para la reacción, fenómeno observado en casi todos los catalizadores preparados y asociado a la variación simultánea de dos parámetros: la relación H_2/nC_5 y el flujo de

n-pentano (variaciones realizadas para obtener un incremento en la velocidad espacial horaria en peso (VEHP)). Esto indica que posiblemente existe un efecto de compensación entre ambos parámetros, lo que origina que no exista el cambio esperado en la conversión producto del incremento de la VEHP. No obstante, no se descarta la existencia de un efecto de difusión externa en la reacción.

Por otra parte, para la velocidad espacial horaria en peso de $3,47 \text{ h}^{-1}$ se tiene que este catalizador presentó alto rendimiento en la producción de iso- pentano, no obstante se obtuvieron productos tanto menores como mayores de C_5 , aunque en muy bajas proporciones. Cabe destacar que el rendimiento de los productos menores de C_5 alcanzó valores del 4%, mientras que los mayores de C_5 solo se produjeron en un tiempo de reacción específico, pero logrando alcanzar un valor del rendimiento en ese punto del 5% aproximadamente tal y como lo muestra la Tabla N° 15.

Tabla N° 15. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Sn/HY a $VEHP=3,74\text{h}^{-1}$.

Iso pentano	Productos de craqueo	Productos >C5
21,49	4,11	0,00
25,13	1,54	0,00
24,92	1,60	0,00
23,90	1,30	5,28

Al realizar el cambio de velocidad espacial horaria en peso pudo observarse la producción de productos tanto menores de C_5 como mayores de este compuesto, los resultados son mostrados en la Tabla N° 16 que muestra que el mayor rendimiento alcanzado para productos de craqueo fue de 1,33% mientras que los productos mayores de pentano no superaron el 1%, de ahí el alto rendimiento a iso pentano, lo que nuevamente hace notar la selectividad del catalizador hacia este producto.

Tabla N° 16. Distribución de productos (%) obtenidos de la reacción de hidroisomerización para el catalizador Sn/HY a VEHP=6,83h⁻¹.

Iso pentano	Productos de craqueo	Productos >C5
25,54	0,00	0,00
25,31	1,15	0,69
24,88	1,33	0,65
24,52	1,23	0,76

4.3.2.7.- Evaluación y comparación de las propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad) para todos los catalizadores preparados y correlación de propiedades físico-químicas.

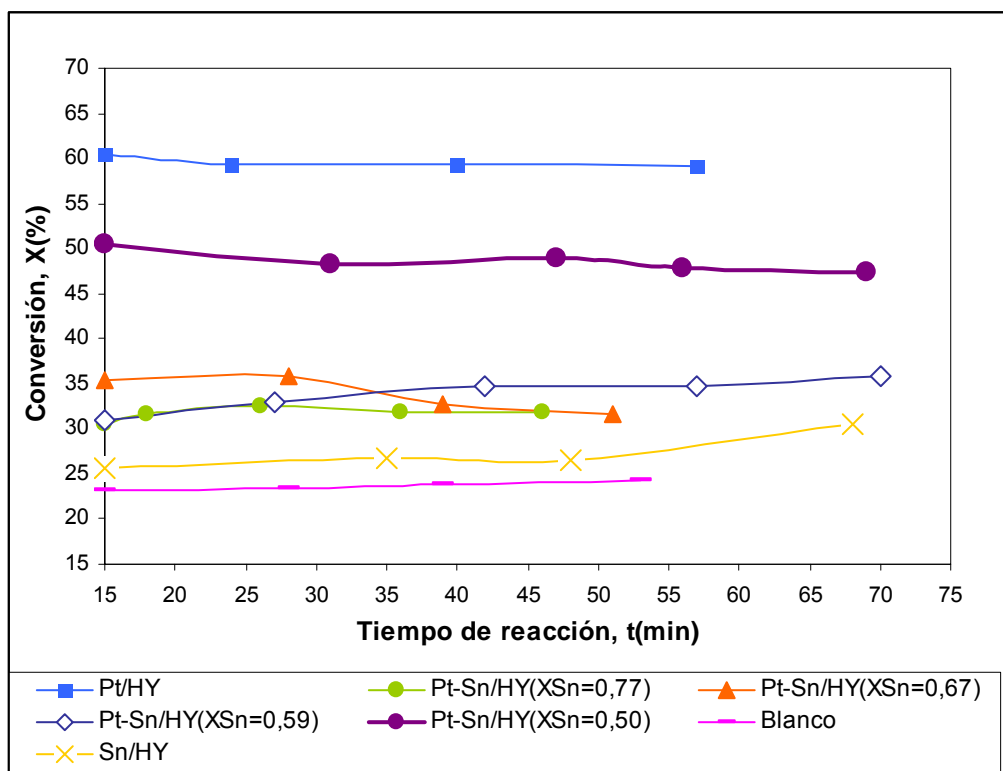


Figura N° 23. Evaluación de la conversión de los diferentes catalizadores estudiados a una VEHP de $3,74 \text{ h}^{-1}$ ($T_{\text{sat}}=-10^{\circ}\text{C}$) en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano.

[$T = 280^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{cat}}=100\text{mg}$, $P = 1 \text{ atm}$].

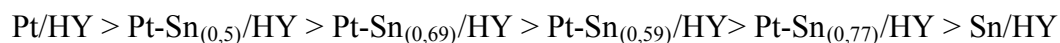
La Figura N° 23 muestra la variación de la conversión en función del tiempo de la corrida para todos los catalizadores estudiados a una velocidad espacial horaria en peso de $3,74\text{h}^{-1}$, así como también muestra la evaluación realizada para el reactor sin presencia de catalizador, de manera tal de establecer un patrón (blanco) para poder realizar comparaciones y tener un punto de partida de las conversiones obtenidas.

Puede observarse que el catalizador Pt-Sn_(0,5)/HY presenta los mayores valores de conversión obtenido para los catalizadores bimetalicos estando alrededor de 30% por encima del blanco, es importante recordar que este catalizador presenta el menor contenido de Estaño ($X_{Sn} = 0,5$) estudiado en esta investigación.

Coloma y col. ^[53] realizaron estudios por XPS para evaluar catalizadores Pt-Sn/C concluyendo que en presencia de estaño, tanto en forma reducida como oxidada en los catalizadores tratados en atmósfera de hidrógeno, depende de la relación Sn/Pt. Morales y col ^[42] en sus estudios realizados para catalizadores Pt-Sn/H-ZSM5 observaron que a mayor contenido de Sn existe mayor presencia de especies oxidadas de este metal, específicamente para el catalizador 0.5%Pt-Sn/H-ZSM5 ($X_{Sn}=0,46$) un 50% del estaño esta en forma reducida, mientras que a medida que aumenta la fracción atómica de estaño disminuye este porcentaje, resultados que están en total concordancia con los obtenidos en este trabajo de investigación, ya que el catalizador bimetalico con menor porcentaje de estaño presentó las mayores conversiones indicando de esta manera que esta fracción atómica no genera efectos significativos de tipo electrónico ni geométricos que afectan considerablemente la actividad del catalizador con respecto al catalizador monometálico de Platino (Pt/HY).

Por otra parte puede observarse que el catalizador monometálico de Estaño (Sn/HY) presenta los valores de conversión más bajos, oscilando alrededor de 26%, el catalizador monometálico de platino (Pt/HY) presentó la mayor conversión de todo los catalizadores estudiados, en cuanto a los catalizadores con relaciones intermedias como lo son: Pt-Sn_(0,77)/HY, Pt-Sn_(0,69)/HY y Pt-Sn_(0,59)/HY se observa que presentaron conversiones con valores muy similares entre sí.

Dentro de este orden de ideas puede establecerse una disposición de conversión decreciente para los catalizadores tal y como sigue:



Así bien es importante destacar que todos los catalizadores presentaron una gran estabilidad a lo largo de todo el tiempo de corrida, también en líneas generales los valores de selectividad fueron superiores al 90%, lo que indica que los catalizadores son altamente selectivos hacia la producción de isopentano, producto de interés en esta investigación.

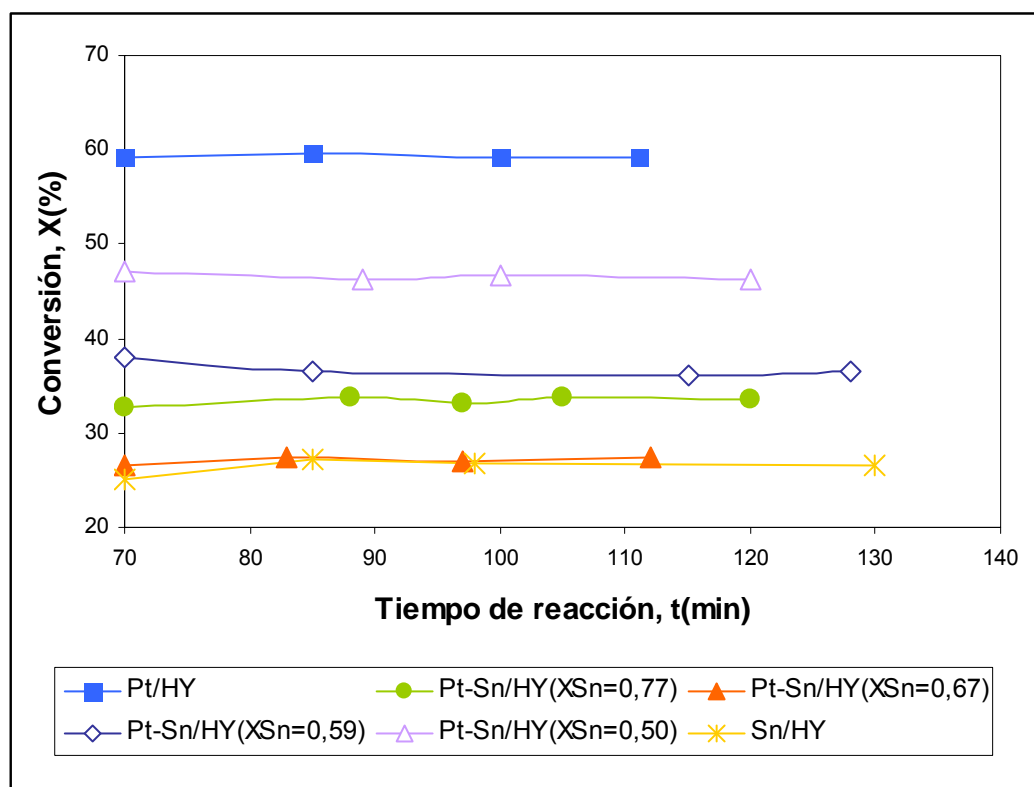
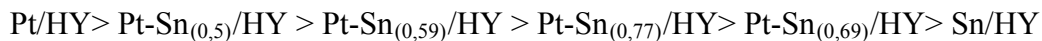


Figura N° 24. Evaluación de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores estudiados en función del tiempo de la corrida para la reacción de hidroisomerización de n-pentano. [VEHP = $6,83 \text{ h}^{-1}$, $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}} = 100\text{mg}$, $P = 1 \text{ atm}$].

La evaluación de la conversión de los catalizadores preparados se observa en la Figura N° 24 para una velocidad espacial horaria de $6,83\text{h}^{-1}$ en la que puede observarse que el catalizador Pt-Sn/HY con fracción atómica de estaño $X_{\text{Sn}} = 0,5$ alcanzó los mayores valores en cuanto a conversión se refiere (aproximadamente de

47%) esto en comparación con el resto de los catalizadores bimetalicos, Por lo que el orden decreciente en conversión para este caso es tal y como sigue:



En este sentido puede observarse que los catalizadores con menores fracciones de estaño generan mayores conversiones para la reacción en estudio. Se observa además que los catalizadores preparados muestran alta estabilidad en todo el tiempo de evaluación de los mismo, ya que mantienen valores de conversión casi constantes, así como también son altamente selectivos hacia la producción de isopentano. Cabe destacar que la presencia de Estaño en los catalizadores disminuye la capacidad hidrogenante de los mismos por lo que la actividad se ve afectada. Este fenómeno de disminución como se ha señalado anteriormente puede estar asociado a la presencia de efectos de tipo electrónicos y/o geométricos presentes en los catalizadores.

Una vez realizada la evaluación de los catalizadores es importante presentar como afecta la cantidad de estaño en la actividad catalítica de los catalizadores a las dos velocidades espaciales estudiadas, debido a que numerosas publicaciones en el ámbito de la catálisis han publicado la alta actividad hidrogenante del Platino, siempre y cuando se logre una buena dispersión del metal en el soporte.

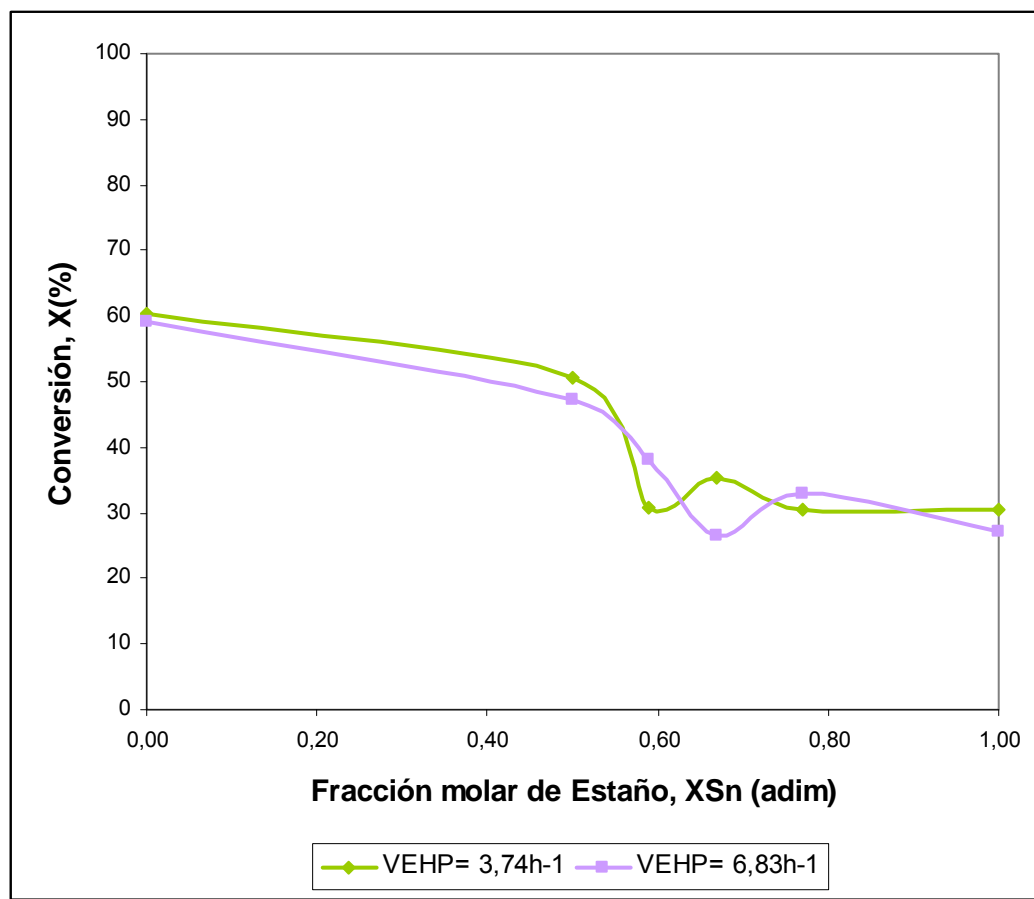


Figura N° 25. Evaluación de la actividad catalítica en función de la fracción atómica de Estaño (Sn) para la reacción de hidroisomerización de n-pentano.

[T = 280 °C, m_{cat} =100mg, P = 1 atm].

La Figura N° 25 muestra la evolución de la actividad catalítica en función de la fracción atómica de Sn en los catalizadores, tal y como puede observarse los catalizadores bimetálicos preparados parten de una fracción atómica de estaño de 0,5 hasta llegar al monometálico de estaño cuya X_{Sn} = 1, puede notarse la disminución de la actividad en la reacción de estudio (hidroisomerización de n-pentano) a medida que aumenta la fracción de estaño en los catalizadores. Dicha disminución puede estar asociada a una ligera disminución de la dispersión de la fase metálica del platino, a la presencia de un efecto electrónico, a la presencia de un efecto geométrico o incluso a una combinación de estas dos últimas. Sin embargo, diversas

publicaciones indican que el Estaño no afecta el grado de dispersión del Platino, pero si interactúa electrónicamente formando aleaciones que hacen que disminuya la capacidad hidrogenante del platino y por ende se ve afectada la conversión en la reacción. Sin embargo, no se descarta la presencia de un efecto geométrico generado por la presencia de Estaño el cual puede estar recubriendo los átomos de platino reduciendo así la superficie expuesta para la hidrogenación.

4.3.2.8- Estudio de la influencia de la temperatura en las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) para algunos de los catalizadores preparados y correlación de propiedades físico-químicas.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores estudiados en cuanto a su comportamiento catalítico a diferentes temperaturas:

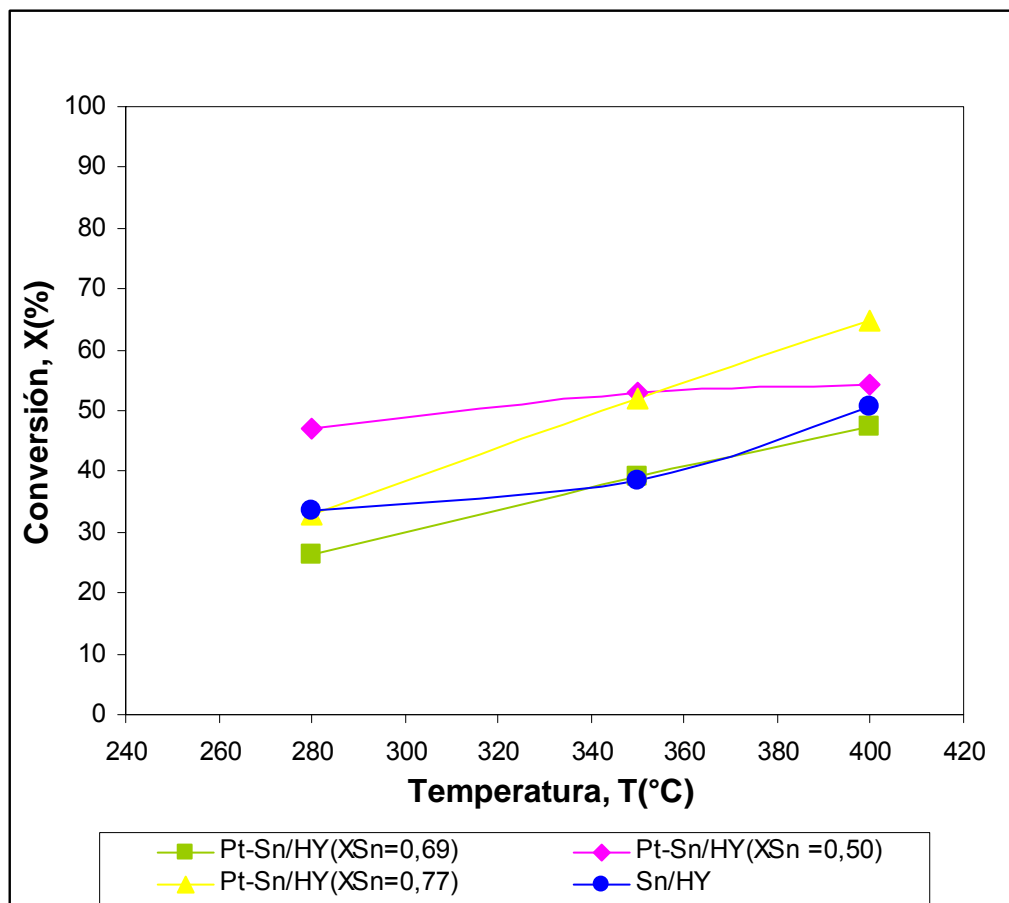


Figura N° 26. Comportamiento de la Conversión en función de la temperatura de reacción de hidroisomerización de n-pentano a una VEHP = $6,83h^{-1}$.

[$m_{cat}=100mg$, P = 1 atm].

La influencia de la temperatura en la reacción de hidroisomerización de n-pentano es mostrada en la Figura N° 26, se puede observar que para los catalizadores analizados existe un aumento de la conversión a medida que se incrementa la temperatura,

comportamiento esperado debido a que un aumento en la temperatura de reacción implica la aceleración de las reacciones químicas. En este punto es importante señalar que la conversión total de n-pentano, se debe a diferentes reacciones que originan diversos productos. Es por ello que a continuación se presentan los resultados de distribución de productos obtenidos para el catalizador Pt-Sn_(0,5)/HY (el cual mostró los valores mayores de conversión para los catalizadores bimetalicos estudiados) en función del aumento de temperatura.

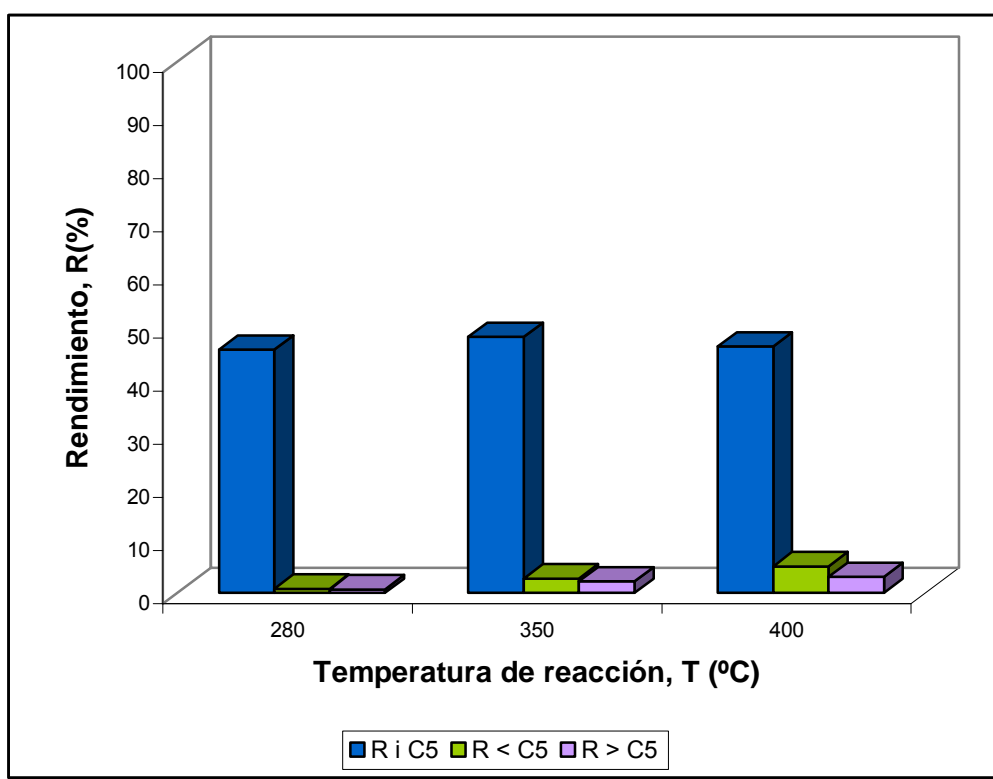


Figura N° 27. Distribución de productos de reacción para el catalizador Pt-Sn_(0,5)/HY en función de la temperatura de reacción de hidroisomerización de n-pentano.

$$[\text{VEHP} = 6,83 \text{ h}^{-1}, m_{\text{cat}}=100\text{mg}, P = 1 \text{ atm}].$$

La Figura N° 27 muestra la distribución de los productos en la reacción para el catalizador Pt-Sn_(0,5)/HY a medida que se aumenta la temperatura de reacción, tal y como puede observarse el rendimiento a isopentano se mantiene estable con el

aumento de temperatura, sin embargo para los productos de craqueo se puede notar un ligero incremento en el porcentaje de rendimiento al igual que para los productos mayores de n-pentano. Es de hacer notar que en las tres temperaturas el comportamiento en rendimiento mantiene un comportamiento de aumento tal y como se muestra a continuación:

$$R_{iC_5} > R_{\text{productos de craqueo}} > R_{\text{productos } >C_5}$$

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

A través de los resultados obtenidos, mediante el análisis y discusión de los mismos, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- ✓ En el proceso de desaluminación, al aumentar el tiempo de inyección de vapor de agua desionizada se remueve más cantidad de aluminio por lo que se obtiene mayor relación Si/Al en comparación con la obtenida cuando el tiempo de inyección es menor, sin pérdida considerable de la cristalinidad del sólido.
- ✓ La relación Si/Al calculada a través de los resultados obtenidos por la técnica de caracterización DRX (corrigiendo los picos añadiéndole a la muestra en estudio cuarzo) muestra el significado real de la cantidad de aluminio removido de la estructura, ya que se cuantifica el aluminio estructural de la muestra.
- ✓ Los resultados obtenidos permiten evidenciar que el incremento de la fracción atómica del estaño (X_{Sn}) en los catalizadores Pt-Sn/HY disminuye drásticamente la actividad hidrogenante del platino debido presumiblemente a efectos de tipo electrónico y/o geométricos.
- ✓ El método de impregnación simultánea utilizado para la preparación de los catalizadores bimetalicos no afecta considerablemente el área superficial específica de los catalizadores.
- ✓ Al aumentar la fracción atómica de Estaño en los catalizadores disminuye la conversión de n-pentano por lo que se ve afectada la actividad de los sólidos, sin embargo propiedades tales como selectividad y estabilidad no se ven alteradas por efectos de incremento en la X_{Sn} .

- ✓ El catalizador bimetalico Pt-Sn_(0,5)/HY presentó las mayores conversiones en la transformación de n-pentano de todos los catalizadores bimetalicos estudiados, además es altamente selectivo a la obtención de isopentano y presentó gran estabilidad en el tiempo de corrida de reacción.
- ✓ El incremento en la temperatura de reacción origina una aumento de la conversión de n-pentano para los catalizadores bimetalicos del tipo Pt-Sn/HY con diferentes relaciones atómicas, sin embargo este aumento es asociado a la producción de compuestos menores y mayores de pentano.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

La realización de este Trabajo Especial de Grado permite sugerir las siguientes recomendaciones:

- ❖ Evaluar los catalizadores Pt-Sn/HY a través de las siguientes técnicas de caracterización:
 - ✓ Técnica de adsorción y desorción de piridina seguida por infrarrojo, a fin de determinar el efecto de la fase metálica soportada en la variación de la densidad y fuerza de los sitios ácidos del tipo Lewis y Brönsted.
 - ✓ Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para determinar la presencia o ausencia de especies de estaño reducidas u oxidadas y/o la existencia de interacción entre los metales soportados e interacción entre el Sn y el soporte. Esto con la finalidad de corroborar los resultados aquí expuestos.
 - ✓ Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) para determinar la dispersión de las fases metálicas soportadas.

- ❖ Preparar y caracterizar catalizadores del tipo Pt-Sn/HY con $X_{Sn} \leq 0,5$ a fin de evaluar su acción catalítica en la reacción de hidroisomerización de n-pentano.

- ❖ Evaluar el comportamiento de la conversión de n-pentano para los catalizadores monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/HY, realizando la variación de la velocidad espacial (VEHP), a través de la variación de la masa de catalizador empleado en la reacción o del flujo total (hidrogeno + hidrocarburo).

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

1. Gianetto G. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. Edit. Innovación Tecnológica (1990).
2. Boskovic, G., Micic, R., Pavlovic, P., *Putanov*, P., **Catalysis Today** **65** (2001) 123-128
3. Gianneto, G., **Desaluminación de Zeolitas Y con Vapor de Agua**. Trabajo de ascenso a Profesor Asociado, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas (1987).
4. Guisnet, M., Alvarez, F., Giannetto, G., Perot, G., **Catalysis Today** **1** (1987) 415-433.
5. Cid R., **1^{er} Curso Iberoamericano de Tamices Moleculares**, Ediciones técnicas INTEVEP. Editores Machado F. y López C., (1993) 237-256.
6. Giannetto G., **1^{er} Curso Iberoamericano de Tamices Moleculares**, Ediciones técnicas INTEVEP. Editores Machado F. y López C., (1993) 257-262.
7. Bernard, C., François, F., **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** **173** (2001) 117-134.
8. Cariello, C., Corrales, G. **Estudio de la transformación de n-decano sobre catalizadores bifuncionales de fuerza ácida moderada**. Trabajo especial de grado. UCV (2000).
9. Meier, W. **Molecular Sieves**. Soc. Chem. Ind. , London 10 (1968).
10. Mc Daniel C., Maher P., **Zeolite Chemistry and Catalysis**. ACS Monograph 171, Rabo J. Ed., Washington D.C., 285 (1976)
11. Mc Daniel C., Maher P., **Molecular Sieves**. Soc. Chem. Ind. , London (1968) 186.
12. Machado F., **1er Curso Iberoamericano de Tamices Moleculares**, Ediciones técnicas INTEVEP. Editores Machado F. y López C., (1993) 1-23.
13. Borges P., y Diaz K. Trabajo especial de grado, **Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bimetalicos del tipo PT-CU/H - Zeolita en la transformación de acetona**. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química, (2003).

14. Atsuyuki M., Echizen T., Li L., Suzuki T., Yoshinaga Y., Okuhara T., **Catalysis Today** **74** (2002) 291-297.
15. Sharma, L. D, Manoj Kumar, Saxena, A. K., Mool Chand, Gupta ,J. K., **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** **185** (2002) 135-141.
16. Chica, A., Corma, A., Miguel, P. J., **Catalysis Today** **65** (2001) 101-110.
17. Marchionna, M., Di Girolamo, M., Patrini, R., **Catalysis Today** **65** (2001) 397-403.
18. Witkamp, J., Traa, Y., **Catal. Today** **49** (1999) 193.
19. Chica, A., Corma, A., **Journal of Catalysis** **187** (1999) 167-176.
20. Guevara, M. L., Robles, S., Domínguez, J. M., **Catalysis Today** **65** (2001) 137-141.
21. Sato K., Nishimura Y., Matsubayashi N. Imamura M., Shimada H., **Microporous and Mesoporous Materials**, **59** (2003) 133-146.
22. Kawai T., Tsutsumi K., **Journal of Colloid and Interface Science** **212**, (1999) 310-316.
23. Beyer H., Belenykaja I., **Catalysis by Zeolites**, B. Imelik Editors. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1980) 203-209.
24. Kerr G., **Journal of Catalysis** **15**, (1969) 200-204.
25. Scherzer J., **Journal of Catalysis** **54**, (1978) 285-288.
26. Bosáček V., Patzelová V., Tvaruzková Z., Freude D., Lohse U., Schirmer W., Stach H., Thamm H., **Journal of Catalysis** **61**, (1980) 435-442.
27. Fleisch T., Meyers B., Ray G., Hall J., Marshall C., **Journal of Catalysis** **99** (1986) 117-125
28. Ribeiro F., Marcilly M., Guisnet M., Freund E., Dexpert H., **Catalysis by Zeolites** (1980) 319-324.
29. Barrera B., Trabajo especial de grado, **Preparación y caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/H[Al]ZSM5 y Pd-Sn/H[Al]ZSM5**. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química, (2004).

30. Morales R., Melo L., Brito J., Llanos A., Moronta D., Albornoz L., Rodríguez E. **Journal of Molecular Catalysis A** 203 (2003) 277-286.
31. Dorado F., Romero R., Cañizares P., Romere A., **Applied Catalysis A: General** 274 (2004) 79-85.
32. Patriceon A., Benazzi E., Travers Ch., Bernhard J., **Catalysis Today** 65 (2001) 149-155.
33. Denayer, J., Martens, J. A., Pierre, A., **Applied Catalysis A: General**, 246 (2003) 17-28
34. Dorado, F., Romero, R., Cañizares, P., **Ind. Eng. Chem. Res.**, 40 (2001) 3428-3434.
35. Koradia, P. B., Kiovsky, J.R., Asim, M.Y., **Journal of Catalysis** 66, (1980) 290-293.
36. Patriceon A., Benazzi E., Travers Ch., Bernhard J., **Catalysis Today** 65 (2001) 149-155.
37. Meitzner, G., Sinfelt, J. H., **Cat. Letters**, 30 (1995) 1.
38. Morales, R., Melo, L., Llanos, A., Brito, J., Diaz, Y., Albornoz, L., **Catal. Letters** 89 (2003) 99-104.
39. Berreghis A., **Desaluminación de la zeolithe EMT caracterización par methodes physico-chimique et par hydrocraquage d'alcanes.** Thèse, Université de Poitiers-France, (1996).
40. Sastre, G. Chica, A. Corma, A. **Journal of Catalysis** 195 (2000) 227-236
41. Díaz, Y., Melo, L., Mediavilla, M., Albornoz, A., Brito, Joaquín. **Journal of Molecular Catalysis A** (2004) 7-15.
42. Morales, R., Melo, L., Llanos, A., **Journal of Molecular Catalysis A** (2005) 227-232.
43. Abdel-Ghaffar, Ali., Laila, Ali., Sameh, Aboul-Fotouh., Ahmed, Aboul-Gheit., **Applied Catalysis General** 215 (2001) 161-173.
44. Holló, A., Hancsók, J., Kalló, D. **Applied Catalysis General** 229 (2002) 93-102.
45. Chao, Kuei-jung., Wu, Hung-chung., Leu, Li-jen. **Applied Catalysis A General** 143 (1996) 223-243.

46. Kusakari, Toshiaki., Tomishige, Keiichi., Fujimoto, Kaoru. **Applied Catalysis General** **224** (2002) 219-228.
47. Rabo J. A., **ACS Monograph 171**. Editorial American Chemical Society (1976).
48. Guth J., Caullet P., J. Chim. Ohys. 83 (1986) 155.
49. Coq. B., Durand R., Fazula F., Moreau C. **Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals**. (1988) Pág. 241.
50. Machado, F. **Trabajo de Ascenso a Titular**. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 1998.
51. Llorca J., Ramirez P., y col. **J. Mol. Catal. A: Chemical**, 1997, 118 101-111.
52. Balakrishnan K. y Schwanj J. **Journal Catal**, 1991, 127. Pág. 287-306.
53. Coloma F, Sepúlveda-Escribano A., y col. **Appl. Catal. A:General**, 136. 1996. 231.
54. Von Ballmoos, Roland., Higgins, John., **Zeolites Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. Volume 10. Number 5. Second Revised Edition. 1990.
55. Ramírez, A. y Gómez, L. **Trabajo Especial de Grado: Hidroisomerización de n-pentano sobre catalizadores con Pt o Pd soportado en tamices moleculares micro y mesoporosos**. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química, (2005).

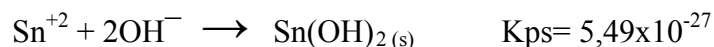
CAPÍTULO VIII

APÉNDICES



1.-Cálculo del pH para la impregnación de Estaño (Sn) en los catalizadores del tipo Sn/HY y Pt-Sn/HY.

La formación de hidróxidos de estaño es una reacción no deseada durante la etapa de impregnación de los catalizadores, por lo cual se calculó el pH al cual ocurre esta reacción



Donde se cumple que: $K_{ps} = [\text{Sn}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$ [Ecuación N°4]

De esta forma, se puede calcular la concentración de oxhidrilos y, por ende, el pH al cual ocurre la formación del hidróxido de estaño. Se obtiene de la siguiente manera:

$$[\text{OH}^{-}] = 7,59 \times 10^{-4} \text{ y } \text{pH} = 10,88.$$

Es por ello que para evitar la formación del hidróxido de Sn, el pH de la solución durante el proceso de impregnación en los catalizadores se mantuvo en un valor de 10.

2.- Cálculo de la Actividad Inicial de los catalizadores empleados

Una vez realizada la reacción modelo de hidrogenación de tolueno se procedió a calcular la actividad hidrogenante inicial de cada catalizador a través de la siguiente secuencia de cálculos.

a) Actividad Hidrogenante

Con las conversiones obtenidas a través de la reacción se calculó la actividad hidrogenante mediante la siguiente ecuación:

$$AH = \frac{F \cdot X}{m_{cat}} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 5]$$

Donde:

AH: Actividad hidrogenante (mol/g*h).

F: Flujo molar de tolueno (mol/h).

X: Conversión de tolueno (adim).

m_{cat} : Masa de catalizador (g).

b) Cálculo del Flujo molar de Tolueno

Para la reacción modelo de hidrogenación de Tolueno se utilizó un flujo de tolueno de 2 ml/h, el cual fue llevado a flujo molar utilizando la siguiente ecuación:

$$F = \frac{v \cdot \rho}{M} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 6]$$

Donde:

F: Flujo molar de Tolueno (mol/h).

ρ : densidad del Tolueno (0.86g/ml).

v: Flujo volumétrico de Tolueno (2 ml/h).

M: Peso molecular del Tolueno (92.13 g/mol).

Es por ello que la actividad hidrogenante (AH) para el catalizador 0.5%Pt/HY, con una masa de 100mg, donde se alcanzó una conversión inicial de 56%, fue calculada tal y como se muestra a continuación:

$$F = \frac{2(ml/h) \cdot 0.86(g/ml)}{92.14(g/mol)} = 0.019 \frac{mol}{h}$$

$$AH = \frac{0.019(mol/h) \cdot 56(\%)}{0.0806(g) \cdot 100} = 0.1297 \frac{mol}{g \cdot h}$$

3.- Cálculo de conversión, rendimiento y selectividad para los catalizadores estudiados:

Para el cálculo de la conversión, selectividad y rendimiento, se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\%Conversion = \frac{\text{Área}_{total} - \text{Área}_{n-C_5}}{\text{Área}_{total}} \times 100 \quad [\text{Ecuación N}^\circ 7]$$

$$Selectividad = \frac{\text{Área}_{de un grupo}}{\text{Área}_{productos totales}} \times 100 \quad [\text{Ecuación N}^\circ 8]$$

$$Rendimiento = \frac{\text{Área}_{de un grupo}}{\text{Área}_{total}} \times 100 \quad [\text{Ecuación N}^\circ 9]$$

$$\sum Rendimientos = Conversion \quad [\text{Ecuación N}^\circ 10]$$

$$\sum Selectividad = 100 \% \quad [\text{Ecuación N}^\circ 11]$$

Donde:

$$\text{Área}_{total} = \sum \text{Área}_{c / producto} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 12]$$

$$\text{Área}_{productos totales} = \text{Área}_{total} - \text{Área}_{n-C_5} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 13]$$

$$\text{Área}_{de un grupo} = \sum \text{Área}_{c / componente que lo conforma} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 14]$$

4.- Preparación de Catalizadores Mono y Bimetálicos

A continuación, la Tabla N° 17, presenta las cantidades de sales precursoras y de zeolitas utilizadas para la preparación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Tabla N° 17. Cantidades de soporte y sales precursoras empleadas en la preparación de los catalizadores mono y bimetálicos.

Catalizador	Peso Zeolita (gr)	Peso sal precursora de Pt (gr)	Peso sal precursora de Sn (gr)
Pt/HY	0,9915	0,0085	—
Pt-Sn/HY(0,77)	0,9722	0,0085	0,0193
Pt-Sn/HY(0,67)	0,9799	0,0085	0,0116
Pt-Sn/HY(0,59)	0,9832	0,0085	0,0083
Pt-Sn/HY(0,5)	0,9857	0,0085	0,0058
Sn/HY	0,9942	—	0,0058

5.- Cálculos para las velocidades espaciales horarias en peso (VEHP)

A continuación se muestran los cálculos para la definición de las condiciones de reacción para las pruebas con barrido de temperatura.

Suponiendo que el hidrógeno y el n-pentano tienen comportamiento de gases ideales ($P = 1 \text{ atm} < 10 \text{ atm}$), se puede hacer que la relación molar es también relación de presiones parciales. El Peso Molecular de n-Pentano ($\text{PMC}_5\text{H}_{12}$) es 72 y asumiendo que la Presión total es de 700 mmHg.

$$P_{total} = P_{H_2} + P_{nC_5} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 15]$$

Al fijar la temperatura del saturador, es decir, tener el baño de hielo a 0°C , mediante la (Figura N° 29) la Presión parcial de n-pentano (C_5H_{12} , 0°C) = 187 mmHg

Sustituyendo en la Ecuación N° 15, se obtiene:

$$P_{H_2} = P_{total} - P_{nC_5} = 700 \text{ mmHg} - 187 \text{ mmHg} = 513 \text{ mmHg}$$

De allí, la relación H_2/nC_5 se obtiene de la siguiente manera:

$$\frac{H_2}{nC_5} = \frac{P_{H_2}}{P_{nC_5}} = \frac{513.1 \text{ mmHg}}{186.9 \text{ mmHg}} = 2.75 \frac{\text{mol } H_2}{\text{mol } nC_5} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 16]$$

Continuando, se define la Velocidad Espacial Horaria en Peso (VEHP) como:

$$VEHP = \frac{m_{nC_5}}{Wc} = \frac{\text{flujo masico de } nC_5 \left(\frac{gr \ nC_5}{hr} \right)}{\text{peso de catalizador (gr catalizador)}} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 17]$$

Para el cálculo del flujo de pentano se fija el flujo de H₂ en 12 ml/min:

$$Q = \frac{V}{t} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 18]$$

Donde:

$Q = \text{flujo } H_2, \text{ ml / min}$

$V = \text{volumen de gas ideal, ml}$

$t = \text{tiempo, min}$

Suponiendo gas ideal

$$V = \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T}{P} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 19]$$

Sustituyendo la Ecuación N° 18 en la Ecuación N° 19 y multiplicando por los factores de conversión, queda:

$$Q = \frac{n_{H_2}}{t} * \left[\frac{R * T}{P} \right] \quad [\text{Ecuación N}^\circ 20]$$

De la Ecuación N° 20, se obtiene que $n_{H_2} = n_{C_5} * 2,75$ [Ecuación N°21]

Sustituyendo la ecuación N° 21 en la N° 20 se obtiene:

$$Q = \frac{2.75 * n_{C_5}}{t} * \left[\frac{R * T}{P} \right] * \frac{10^3 \text{ ml}}{1 \text{ lt}} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 22]$$

Despejando n_{C₅} se obtiene

$$F_{C_5} = \frac{V_{H_2} * P}{r * T * 2.75} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 23]$$

$$F_{C_5} = \frac{12 \frac{ml}{min} * 0.885 atm}{0.082 \frac{atm * lt}{K * mol} * 298K * 2.75} * \frac{1lt}{1000ml} = 1,58 \times 10^{-4} \frac{mol}{min}$$

Para el cálculo de la Velocidad Espacial Horaria en peso, se aplicó la Ecuación N° 23

$$VEHP = \frac{1,58 \times 10^{-4} \frac{mol}{min} * 72 \frac{grmol}{mol}}{0,1gr} = 6,83 \text{ min}^{-1}$$

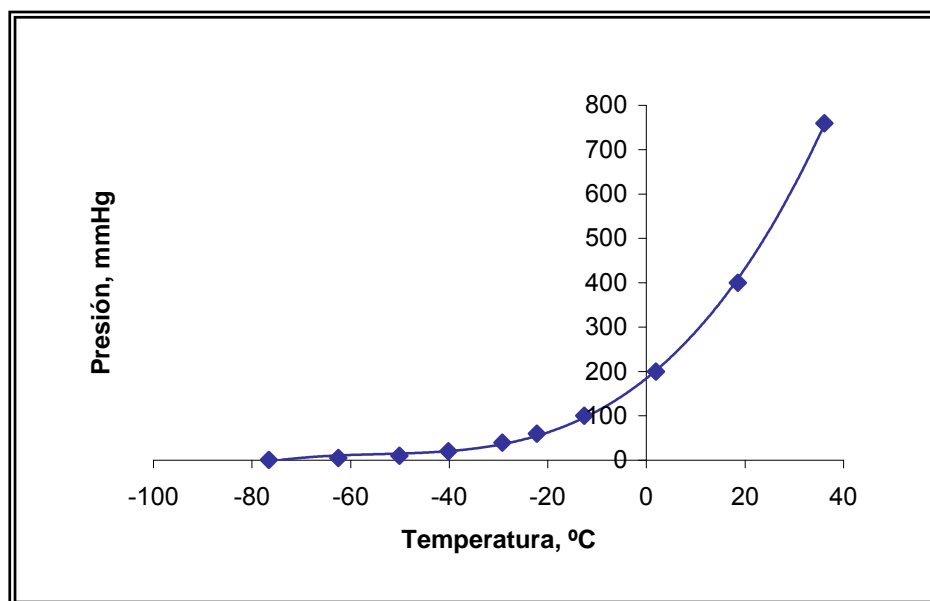


Figura N° 28. Variación de la Presión Parcial de n-C₅ en función de la Temperatura.

6.- Cálculo del porcentaje de cristalinidad de los soportes evaluados.

A continuación se muestra el cálculo tipo para los porcentajes de Cristalinidad de los Soportes. Se muestra el de la zeolita HY desaluminada con inyección de vapor de agua durante 90min. a partir de una zeolita NaY de partida (Zeolita Y en su forma sódica). Se tomaron las intensidades (conteos) de seis de sus picos.

$$\%Cristalinidad = \frac{\sum \text{intensidades}_{\text{muestra}}}{\sum \text{intensidades}_{\text{patrón}}} \cdot 100 \quad [\text{Ecuación N}^{\circ}23]$$

$$\%Cristalinidad = \frac{4852}{5481} * 100 = 88,5\%$$

7.- Cálculo de la relación Si/Al estructural para la zeolita HY desaluminada con inyección de vapor de agua durante 180min.

La metodología de cálculo utilizada para calcular la relación silicio-aluminio estructural del soporte desaluminado con inyección de agua desionizada durante un tiempo de 180min, se muestra a continuación:

Se seleccionaron 5 de los picos del Difractograma de Rayos X obtenido para el soporte antes mencionado, tal y como se muestra en la Tabla N° 18:

Tabla N° 18. Ángulos de los picos del DRX para la zeolita desaluminada con inyección de vapor de agua durante 180min.

Picos	Ángulo 2θ
1	15,88
2	18,95
3	20,68
4	23,91
5	31,82

El DRX fue realizado con una lámpara de cobre, Cu ($K\alpha$), cuya longitud de onda es, $\lambda=1,5418\text{Å}$. Se procedió a calcular, entonces, la distancia interplanar de cada pico. A continuación se muestra el cálculo tipo para el ángulo correspondiente a $2\theta=15,88$; sin embargo para los picos restantes se utiliza la misma metodología de cálculo:

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 24]$$

$$d = \frac{1,5418 \text{ \AA}}{2 \operatorname{sen}\left(\frac{15,88}{2}\right)} = 5,5807 \text{ \AA}$$

Una vez calculada la distancia interplanar, se calculó el parámetro de celda mediante la siguiente ecuación:

$$a_0 = d(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{Ecuación N}^\circ 25]$$

$$a_0 = 5,5807 \text{ \AA} (3^2 + 3^2 + 1^2)^{\frac{1}{2}} = 24,326 \text{ \AA}$$

Luego por la ecuación de Decanio^[50] se calcula la relación Si/Al estructural:

$$a_0 = 24,239 + 1,79 \left[\frac{Al}{Al + Si} \right] \quad [\text{Ecuación N}^\circ 26]$$

Y tomando un promedio de los parámetros de celda para los cinco picos seleccionados del difractograma, se tiene:

$$24,326 \text{ \AA} = 24,239 + 1,79 \left[\frac{Al}{Al + Si} \right]$$

Despejando Si/Al se obtiene:

$$\frac{Si}{Al} = 19,57$$

A continuación la Tabla N° 19 muestra las distancias interplanares, longitud de ondas y parámetros de celda para cada uno de los picos:

Tabla N° 19. Distancia Interplanar(d), Parámetro de celda(ao) de 5 picos del DRX para la zeolita desaluminada con inyección de vapor de agua durante 180min.

Picos	2theta	d	ao
1	15,88	5,5807	24,326
2	18,95	4,683	24,333
3	20,68	4,295	24,296
4	23,91	3,7216	24,404
5	31,82	2,8122	24,354
		Promedio	24,3426