

Caracas, 03 de Diciembre de 2008

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la T.S.U. Nurian Bolívar y el Bachiller Christian Malavé, titulado:

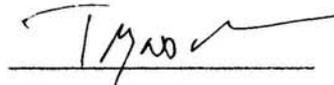
“Evaluación y caracterización de catalizadores bifuncionales mono y bimetalicos del tipo Pt y Pt-Cu, soportados sobre zeolita mordenita desaluminada para la reacción de hidroisomerización de n-pentano”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios 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. Carmen M. López

Jurado



Prof. Trino Romero

Jurado



Prof. Humberto Kum

Tutor Académico

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

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

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Humberto Kum
TUTOR INDUSTRIAL: Lic. Ramón Quintero

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por T.S.U. Bolívar, Nurian
Br. Malavé, Christian
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, Diciembre 2008

Caracas, 03 de Diciembre de 2008

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la T.S.U. Nurian Bolívar y el Bachiller Christian Malavé, titulado:

“Evaluación y caracterización de catalizadores bifuncionales mono y bimetalicos del tipo Pt y Pt-Cu, soportados sobre zeolita mordenita desaluminada para la reacción de hidroisomerización de n-pentano”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios 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. Carmen M. López
Jurado

Prof. Trino Romero
Jurado

Prof. Humberto Kum
Tutor Académico

**Bolívar P., Nurian Y.
Malavé L., Christian A.**

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

Tutor Académico: Prof. Humberto Kum. Tutor Industrial: Lic. Ramón Quintero.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería de Química.

Año 2008, 101p.

Palabras Claves: Mordenita, Catálisis Bifuncional, Zeolitas, Hidroisomerización.

Resumen. Este Trabajo Especial de Grado consistió en la preparación de catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos del tipo Pt y Pt-Cu soportados sobre mordenita ácida desaluminada con fracciones atómicas de cobre de 0; 0,2; 0,4; 0,6 y 1. El soporte modificado fue caracterizado, obteniéndose una relación Si/Al de 13 sin pérdida de cristalinidad y con aumento del área superficial. Una vez incorporado los metales en los soportes, estos catalizadores fueron caracterizados, lográndose obtener las relaciones atómicas de cobre propuestas indicando la alta eficacia del método de intercambio-impregnación por competición. Posteriormente, los catalizadores fueron evaluados en la hidroisomerización de n-pentano a 280°C, a presión atmosférica y con un VEHP=3,74h⁻¹. En cuanto a la reacción de hidroisomerización el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) con una fracción de cobre de 0,4 presentó las mejores propiedades de actividad, selectividad al isopentano y estabilidad catalítica donde pudo evidenciarse la influencia positiva del cobre en estos parámetros. Los resultados en cuanto al efecto de temperatura y velocidad espacial obtenidos con este catalizador mostraron que la temperatura óptima de reacción es de 260°C y una velocidad espacial de 3,74h⁻¹.

AGRADECIMIENTOS

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	1
I.1 Planteamiento del Problema.....	1
I.2 Antecedentes.....	3
I.3 Objetivos.....	7
CAPÍTULO II: MARCO REFERENCIAL.....	9
II.1 CATÁLISIS.....	9
II.1.1 Definición.....	9
II.1.2 Tipos de Catálisis.....	9
II.1.2.1 Catálisis Homogénea.....	9
II.1.2.2 Catálisis Heterogénea.....	9
II.1.3 Características de los Catalizadores.....	10
II.1.4 Componentes de los Catalizadores.....	11
II.2 PROPIEDADES CATALÍTICAS.....	11
II.2.1 Actividad.....	11
II.2.2 Selectividad.....	12
II.2.3 Estabilidad.....	13
II.3 GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS.....	13
II.4 ESTRUCTURA Y CARACTERÍSTICAS DE LA ZEOLITA MORDENITA.....	15
II.4.1 Mordenita Poro Pequeño y Poro Grande.....	17
II.4.2 Modificaciones de las Zeolitas.....	18
II.4.2.1 Tratamiento por Intercambio Iónico.....	19
II.4.2.2 Tratamiento por Desaluminación.....	19
II.5 CATALIZADORES BIFUNCIONALES.....	21

II.5.1 Preparación de Catalizadores Bifuncionales.....	21
✓ Introducción del Metal en la Matriz Zeolítica.....	22
• Intercambio Iónico.....	22
• Intercambio Iónico por Competición.....	22
• Impregnación.....	23
• Intercambio-Impregnación.....	24
II.5.2 Activación de los Catalizadores Bifuncionales.....	24
II.6 CATALIZADORES BIMETÁLICOS.....	26
II.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	28
II.7.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....	28
II.7.2 Determinación de Área Superficial Específica por Absorción Física de Nitrógeno (BET).....	28
II.7.3 Análisis Químico por Absorción Atómica (AA)	30
II.7.4 Determinación de Acidez por Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃).....	30
II.7.5 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos-X (XPS).....	31
II.7.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión de Energía de Rayos X.....	33
II.7.7 Espectroscopía de Infrarrojo (IR).....	33
II.7.8 Quimisorción de Hidrogeno.....	34
II.7.9 Caracterización de Catalizadores a través de la Reacción de Hidrogenación de Tolueno.....	35
II.8 REACCIÓN DE HIDROISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS.....	36
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.....	38
III.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS REQUERIDOS.....	38
III.2 MODIFICACIÓN DEL SOPORTE.....	39
III.2.1 Obtención de la Zeolita Mordenita en Forma Amoniacal.....	39
III.2.2 Calcinación del Sólido Intercambiado.....	41

III.2.3 Desaluminación de la Zeolita Ácida.....	41
III.2.4 Calcinación de la Zeolita Ácida Desaluminada.....	42
III.3 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES SOPORTADOS.....	43
III.3.1 Incorporación de los Metales en los Catalizadores Bifuncionales.....	44
III.3.1.1 Introducción del Metal en los Catalizadores Monometálicos.....	44
III.3.1.2 Introducción de los Metales en los Catalizadores Bimetálicos.....	45
III.3.2 Activación de los Catalizadores Bifuncionales.....	46
III.3.2.1 Calcinación de los Catalizadores Bifuncionales.....	46
III.3.2.2 Reducción de los Catalizadores Bifuncionales.....	48
III.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES...	49
III.4.1 Análisis Físico-químico.....	49
III.4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	50
III.4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).....	51
III.4.1.3 Análisis Químico por Absorción Atómica (AA).....	51
III.4.1.4 Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X (XPS).....	52
III.4.1.5 Adsorción Física de Nitrógeno (BET).....	53
III.4.1.6 Quimisorción de Hidrógeno.....	54
III.4.1.7 Espectroscopia Infrarroja (IR).....	55
III.4.2 Evaluación a través de la Reacción de Hidrogenación del Tolueno.....	56
III.5 REACCIÓN DE HIDROISOMERIZACIÓN DEL N-PENTANO.....	58
III.5.1 Determinación de la Temperatura Óptima de la Reacción de Hidroisomerización de n-Pentano.....	61
III.5.2 Obtención de la Velocidad Espacial Horaria en Peso (VEHP) Óptima de la Reacción de Hidroisomerización de n-Pentano	61
III.6 MEDICIÓN Y DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES CATALITICAS DE LAS REACCIONES EN ESTUDIO.....	62
III.6.1 Actividad.....	62
III.6.2 Selectividad.....	63

III.6.3 Estabilidad.....	63
CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	65
IV.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FISCOQUIMICA DEL SOPORTE ZEOLÍTICO.....	65
IV.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	65
IV.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).....	67
IV.1.3 Análisis Químico por Absorción Atómica (AA).....	68
IV.1.4 Espectroscopía Infrarroja (IR).....	69
IV.1.5 Determinación del Área Superficial por Absorción de Nitrógeno (BET).....	71
IV.2 CARACTERIZACION FISCOQUIMICA DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES.....	73
IV.2.1 Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).....	74
IV.2.2 Análisis Químico por Absorción Atómica (AA).....	75
IV.2.3 Determinación del Área Superficial Especifica por Absorción de Nitrógeno (BET).....	75
IV.2.4 Quimisorción de Hidrógeno.....	76
IV.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD HIDROGENANTE DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES PREPADADOS.....	78
IV.4 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES PREPADADOS EN LA HIDROISOMERIZACIÓN DE N-PENTANO.....	80
IV.4.1 Evaluación de los parámetros catalíticos de todos los catalizadores preparados.....	80
IV.4.1.1 Actividad.....	81
IV.4.1.2 Selectividad.....	83
IV.4.1.3 Estabilidad.....	86

IV.4.2 Evaluación de los parámetros catalíticos del catalizador seleccionado a una temperatura variable y velocidad espacial fija.....	87
IV.4.2.1 Actividad.....	88
IV.4.2.2 Selectividad.....	89
IV.4.3 Evaluación de los parámetros catalíticos del catalizador seleccionado a una temperatura fija y velocidad espacial variable.....	90
IV.4.3.1 Actividad.....	90
IV.4.3.2 Selectividad.....	91
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	93
V.1 CONCLUSIONES.....	93
V.2 RECOMENDACIONES.....	95
CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA.....	97
ANEXOS.....	102
Anexo N°1: Cálculo para la preparación de la solución de Nitrato de Amonio 2M y cantidad a emplear en el intercambio catiónico.....	102
Anexo N° 2: Cálculo del flujo de aire en la calcinación de la zeolita amoniacal.....	103
Anexo N° 3: Cálculo para la preparación de la solución de HCl 0,5M y cantidad a emplear de la solución en la desaluminación por tratamiento ácido.....	104
Anexo N°4: Cálculo de la cantidad de las sales precursoras de Pt y Cu a emplear en los catalizadores mono y bimetálicos.....	106
Anexo N° 5: Cálculo de las condiciones de reacción para la hidrogenación de tolueno.....	110
Anexo N° 6: Cálculo de las condiciones de reacción para la hidroisomerización de n-pentano.....	112
Anexo N° 7: Cálculo del grado de cristalinidad de la zeolita desaluminada...	114

Anexo N°8: Relación Silicio-Aluminio de la Mordenita Amoniacal y la Desaluminada.....	116
Anexo N°9: Espectro de Raman.....	118
Anexo N°10: Determinación de la Fórmula de Red de la Zeolita Mordenita....	119
Anexo N°11: Conversión total de tolueno en función del tiempo de uso del catalizador a una temperatura de 110°C y una WHSV de 6,23 h ⁻¹	120
Anexo N°11: Determinación de los parámetros catalíticos de los catalizadores bifuncionales en la hidroisomerización de n-pentano.....	121
GLOSARIO	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1: Unidad secundaria de construcción T ₈ -O ₁₀ 5-1.....	16
Figura N°2: Estructura cristalina de la mordenita.....	16
Figura N°3: Estructura porosa de la mordenita.....	17
Figura N°4: Esquema de reacción del tratamiento ácido.....	20
Figura N°5: Tipos de isothermas según Brunauer.....	29
Figura N°6: Espectros de TPD-NH ₃ de USHY, HZSM-5, γ -Al ₂ O ₃ y silica-alumina (Si/Al) (A) y acidez total (meq NH ₃ /g).....	31
Figura N°7: Asignación de las bandas de vibración IR para la Zeolita Mordenita (Si/Al=5).....	34
Figura N°8: Reacción de hidrogenación de tolueno.....	35
Figura N°9: Esquema general de la reacción de hidroisomerización de n-pentano.....	37
Figura N° 10: Esquema de las fases de modificación de la zeolita mordenita sódica.....	39
Figura N° 11: Esquema del sistema de reflujo total.....	40
Figura N°12: Rampa de calcinación de la zeolita intercambiada.....	41
Figura N°13: Rampa de calcinación de la zeolita desaluminada.....	42
Figura N°14: Esquema para la preparación de los catalizadores bifuncionales....	43
Figura N° 15: Rampa de calcinación para el catalizador Bifuncional monometálico a base de platino (Pt).....	47
Figura N°16: Rampa de calcinación para el catalizador bifuncional monometálico a base de cobre (Cu).....	47
Figura N°17: Secuencia de calcinación para los catalizadores bifuncionales bimetalicos a base de platino (Pt) y cobre (Cu).....	48
Figura N°18: Esquema de reducción para los catalizadores bifuncionales mono y bimetalicos.....	49
Figura N°19: Difractómetro de Rayos-X, Marca Philips, Modelo PW-1840.....	50

Figura N°20: Microscopio Electrónico de Barrido y Dispersión de Energía de Rayos X, Marca Philips Modelo XL-30.....	51
Figura N°21: Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), marca Jovin Yvon 24.....	52
Figura N°22: Equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, Marca VG Scientific, Modelo ESCALAB 220i-XL.....	53
Figura N°23: Equipo de Adsorción Física de Nitrógeno, Marca Micromeritics, Modelo 2300.....	54
Figura N°24: Equipo de Adsorción Química de Hidrógeno, Marca Micromeritics, Modelo 2020C.....	55
Figura N°25: Espectrómetro de Infrarrojo, Marca Spectrometor Perkin Elmer....	56
Figura N° 26: Esquema del sistema de reacción de la hidrogenación de tolueno....	57
Figura N°27: Esquema del sistema de reacción de la hidroisomerización de n-pentano.....	59
Figura N°28: Difractograma de rayos X mordenita sódica comercial y de la mordenita desaluminada.....	66
Figura N°29: Micrografía obtenida para: (a) mordenita sódica y (b) mordenita desaluminada.....	68
Figura N°30: Espectro de la zeolita mordenita sódica comercial y la zeolita mordenita desaluminada.....	70
Figura N°31: Conversión global del n-pentano en función del tiempo de uso del catalizador a una temperatura de 280°C y una VEHP de 3,74 h ⁻¹	81
Figura N°32: Actividad inicial de la reacción de hidroisomerización en función de la fracción atómica de cobre en los catalizadores bifuncionales a una temperatura de 280°C y una WHSV de 3,74 h ⁻¹	82
Figura N°33: Selectividad hacia los productos de reacción en función de la fracción atómica de cobre a una isoconversión de 15%.....	84
Figura N°34: Índice de desactivación a los 120 minutos de reacción en función de la fracción atómica de cobre.....	86

Figura N°35: Conversión total de n-pentano en función de la temperatura de reacción para el catalizador bifuncional Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4 a una VEHP de 3,74 h⁻¹.....88

Figura N°36: Selectividad a distintos productos de reacción en función de la temperatura de reacción para el catalizador bifuncional de Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4..... 89

Figura N°37: Conversión en función de la velocidad espacial horaria en peso (VEHP) para el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4..... 91

Figura N°38: Selectividad a distintos productos de reacción en función de la velocidad espacial horaria en peso (VEHP) para el catalizador bifuncional Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4.....92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1: Composiciones de los catalizadores bifuncionales preparados.....	44
Tabla N°2: Resultados de la caracterización del soporte por dispersión de energía de rayos X.....	67
Tabla N°3: Resultados de la caracterización del soporte zeolítico por Absorción Atómica.....	69
Tabla N°4: Resultados de la caracterización por área superficial específica (BET).....	71
Tabla N° 5: Resultados de la caracterización del soporte.....	73
Tabla N°6: Porcentaje de la fase metálica presente en los catalizadores, analizados por EDX.....	74
Tabla N°7: Porcentaje de cobre presente en los catalizadores bimetálicos.....	75
Tabla N°8: Quimisorción de H ₂ y dispersión la fase metálica para catalizadores de Pt y Pt-Cu soportados en H-mordenita.....	76
Tabla N°9: Caracterización fisicoquímica de los catalizadores bifuncionales preparados.....	78
Tabla N°10: Actividad inicial de la reacción de hidrogenación de tolueno y porcentaje de dispersión la fase metálica.....	79
Tabla N°11: Valores de las cantidades de cada reactivo a utilizados en la preparación de los catalizadores mono y bimetálicos.....	109
Tabla N°12: Señales obtenidas del patrón de difracción de la zeolita mordenita sódica comercial.....	114
Tabla N°13: Señales obtenidas de la zeolita mordenita desaluminada H-MOR(D).....	115
Tabla N°14: Porcentajes de aluminio y silicio de la zeolita mordenita tratada.....	117

CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las crecientes exigencias en las especificaciones de la gasolina comercial para la mejora en su rendimiento y el progreso concerniente a la desincorporación de compuestos altamente contaminantes del ambiente (tetraetilo de plomo (TEP), metil terbutil éter (MTBE), etil terbutil éter (ETBE), compuestos aromáticos y olefinas), ha conducido a la implantación de severas restricciones en cuanto a requerimientos de componentes prácticamente libres de azufre y olefinas, con baja presión de vapor Reid (RVP) y alto octanaje. Desde hace décadas, las refinerías conscientes de la problemática existente, han instalados unidades de reformado catalítico e isomerización para la producción de componentes de alto octanaje dirigidos a mejorar la calidad de las gasolinas sin la inclusión de aditivos químicos en su formulación. Procesos como la isomerización de parafinas juegan un papel importante en la industria de refinación, cuando se persigue mejorar el octanaje de fracciones como las naftas livianas, que luego pueden ser incorporadas a las gasolinas de alto octanaje.

Por otro lado, las parafinas son hidrocarburos saturados de cadena lineal ó ramificada que se encuentran en abundancia en los diversos cortes de un crudo y tienen uso limitado como componentes en las gasolinas por ser los más volátiles, particularmente las naftas livianas que tienen un alto contenido de parafinas lineales de 4 y 5 átomos de carbono y cuyos elevados valores de RVP generan un impacto en las refinerías, en términos de la disposición apropiada de los volúmenes excedentes de estos componentes livianos.

En la actualidad para lograr el cumplimiento de las especificaciones de la gasolina, los patrones de refinación se están modificando mediante la implementación de procesos alternativos más rentables y menos contaminantes, con el fin de obtener una gasolina reformulada. Dichos procesos contemplan la incorporación de hidrocarburos ramificados, aumentando así el número de octano.

Otro aspecto que se ha puesto en evidencia, es el hecho de que gran parte de las investigaciones que se han desarrollado en catálisis heterogénea, están dirigidas a la utilización de las corrientes de hidrocarburos parafínicos, poco aprovechables en las refinerías actuales, con el objetivo de obtener componentes de mayor valor agregado, tales como las isoparafinas. Estos procesos usualmente toman lugar en presencia de hidrógeno, y en este caso es referido como hidroisomerización. Estas reacciones por lo general son exotérmicas y están termodinámicamente limitadas, particularmente en la reacción para la obtención de isopentano, la conversión de equilibrio se favorece en un rango de bajas temperaturas, entre 95-300°C, por lo que requiere de un catalizador muy activo para producir velocidades de reacción razonables, en tal sentido, se han venido utilizando comercialmente en procesos de isomerización de parafinas livianas catalizadores soportados sobre zeolitas, las cuales son de gran interés debido a que su estructura microporosa favorece la actividad, selectividad y estabilidad, aunado a la capacidad de ser resistente a la desactivación drástica, así como, la disponibilidad de una gran diversidad de estructuras zeolíticas como por ejemplo: mordenita, mazzita, beta entre otras.

Las reacciones de hidroisomerización de parafinas lineales livianas se realizan sobre catalizadores bifuncionales, es decir con catalizadores que poseen una función ácida provista por un soporte zeolítico, y una función hidrogenante-deshidrogenante suministrada por el metal que generalmente involucra metales de transición. El cromo o el platino tienden a emplearse habitualmente en este tipo de aplicación, no obstante, por el impacto negativo del cromo en el ambiente, se prefiere el tipo de catalizador que contiene platino. A nivel comercial, en los procesos de isomerización se emplean catalizadores Pt/Alúmina-clorada o Pt/H-mordenita, sin embargo la desactivación causada por azufre y agua, además de los problemas de corrosión ligados a la presencia del cloro que ocurren con el catalizador Pt/Alúmina, hacen más atractivo el uso de Pt/H-mordenita a pesar de requerir mayor temperatura de reacción (García-Alamilla y col, 2005). El mecanismo más aceptado para la hidroisomerización requiere de catalizadores bifuncionales, donde la isomerización toma lugar sobre los

sitios ácidos del catalizador, mientras que el metal provee la capacidad de hidrogenación-deshidrogenación (Gómez y col, 2006).

Por otra parte, la pérdida de actividad de este tipo de catalizadores es causada generalmente por la formación de carbón durante la reacción, el carbón bloquea la estructura porosa de la zeolita causando la desactivación de la misma. La búsqueda de un catalizador que permita efectuar la hidroisomerización con buena actividad, estabilidad y por supuesto más resistente a la desactivación, ha propiciado la investigación y desarrollo de catalizadores bimetálicos y multimetálicos. En procesos de reformación de naftas se usan ampliamente los catalizadores bimetálicos como platino-renio y platino-estaño. Desde un punto de vista fundamental, catalizadores de platino-cobre, platino-oro y platino-plata se presentan como combinaciones atractivas. La adición de promotores o modificadores como Cobre, Oro y Plata a los catalizadores de Platino, puede alterar las propiedades electrónicas del platino y generar efectos favorables tales como, activar sitios bloqueados o en conjunto con el platino establecer cambios de relativa importancia en la reacciones de isomerización de parafinas livianas (Derouane y col, 2000). No obstante, la caracterización y estudios de la influencia de la adición de estos metales en los catalizadores de platino está sujeto a continuos desarrollos.

Es por ello, que este Trabajo Especial de Grado propone evaluar los parámetros catalíticos de actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores del tipo platino y platino/cobre en diferentes relaciones atómicas, soportado sobre una zeolita del tipo mordenita ácida desaluminada [H-MOR(D)], en la reacción de hidroisomerización de n-pentano.

I.2 ANTECEDENTES

A fin de establecer los antecedentes más relevantes asociados al desarrollo de este Trabajo Especial de Grado, se realizó como primer paso una revisión de diversos trabajos de investigación relacionados con el área de catálisis, específicamente de

aquellos estudios donde se utilizaron catalizadores bifuncionales con la finalidad de favorecer la reacción de hidroisomerización de parafinas livianas. Entre los estudios que se han considerado de mayor importancia, se tienen:

En 1997 los investigadores Lee y Rhee evaluaron la isomerización del n-hexano utilizando dos catalizadores de platino, soportados sobre zeolita Mordenita (H-MOR) y Beta (H-Beta) preparados bajo distintas condiciones de activación, mediante la variación de las temperaturas de calcinación y reducción para ambos catalizadores. En este estudio se determinó que a medida que se eleva la temperatura de calcinación, las actividades para ambos catalizadores bifuncionales decrecen rápidamente en el transcurso de la reacción debido a los cambios que se producen en los centros metálicos de los mismos. El catalizador con mejor actividad catalítica y mayor selectividad hacia el dimetilbutano es el Pt/H-Beta calcinado a 350°C y reducido a 500°C, ya que se produjo una excelente dispersión de la fase metálica soportada, creando un balance entre los centros metálicos y los sitios ácidos de dicho catalizador.

Por otra parte, los investigadores Derouane, Hamid y Lambert en el año 2000, estudiaron la formación directa de isobutano a partir de n-butano sobre zeolita TON y gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) impregnadas con Pt y Pt-Cu. Las experiencias fueron realizadas en un sistema de reacción con lecho fijo a una temperatura de 400 °C y a presión atmosférica. Al cambiar el soporte de alúmina a TON se encontró que la conversión del n-butano es independiente de la acidez, sin embargo se notan cambios significativos en la distribución de los productos. La selectividad al isobutano se incrementó drásticamente de 3,5 a 32,6% para el catalizador soportado sobre TON. La adición del cobre, tiene un efecto desfavorable en la conversión del n-butano ya que disminuye los sitios activos y la dispersión del platino. Sin embargo el cobre aumenta la selectividad del isobutano y evita la formación de productos indeseados (<C₄). Los autores concluyeron que la transformación del n-butano a isobutano puede lograrse en un solo paso usando el catalizador de Pt/H-TON, y que su fuerte acidez

puede ser neutralizada parcialmente con un intercambio con potasio, lo cual evita el craqueo y generación de productos no deseados (C₁-C₃). Además, se obtuvo una buena dispersión del platino cuando se usó la sal precursora del tipo [Pt(NH₃)₄]²⁺. El tamaño intermedio de los poros de la zeolita TON evita la formación de carbón residual responsable de la rápida desactivación del catalizador.

Recientemente en 2005 Lenoir, Rohr, Stocker y Ruiz estudiaron el mecanismo de desactivación de un catalizador de platino soportado sobre zeolita mordenita durante la reacción de hidroisomerización del n-pentano; para ello se prepararon dos tipos de catalizadores; uno a base de platino y otro sin metal como catalizador de referencia. Se realizaron tres grupos de pruebas distintas; un primer grupo donde la reacción se lleva a cabo a tres temperaturas diferentes (250, 280 y 300°C) para catalizadores frescos y sus respectivos catalizadores regenerados con el fin de evaluar la influencia de la desactivación a distintas temperaturas. En el otro grupo de pruebas se evaluaron catalizadores frescos a mayor temperatura (370°C) para obtener una rápida desactivación y finalmente se evaluaron catalizadores frescos a baja temperatura (280°C) con el fin de obtener una desactivación lenta. Los resultados obtenidos indicaron que la desactivación de los catalizadores, tanto para el catalizador de platino como el catalizador de referencia, se debió principalmente a la disminución de la acidez de la zeolita y de la pérdida de eficiencia del platino, lo cual es causado por la formación de residuos de carbón generados por reacciones secundarias de recombinación molecular, el carbón se deposita cubriendo los sitios ácidos y probablemente los sitios metálicos del catalizador. Por último, los autores concluyeron que los catalizadores recuperaron su actividad después del proceso de regeneración.

También en el año 2005 los investigadores García-Alamilla y sus colaboradores evaluaron la reacción de hidroisomerización de n-pentano a una temperatura de 250 °C y a presión atmosférica por sesenta horas (60h), sobre catalizadores bimetálicos del tipo Pt y Pt-Re soportados sobre mordenita, con la finalidad de observar el efecto de la desactivación de éstos catalizadores. Los catalizadores se desactivaron

completamente a una temperatura de 400°C para luego ser regenerados bajo una atmósfera de aire a 600 °C durante ocho horas (8h). Para el catalizador Pt-mordenita se obtuvo una conversión de 23% a las sesenta horas (60h) de reacción. Para los catalizadores bimetálicos del tipo Pt-Re, se obtuvieron valores menores a 15% de conversión, lo que se atribuye a la pérdida de la eficiencia del platino y a la formación de residuos de carbón. Los catalizadores regenerados recobraron parcialmente la actividad, sin embargo la selectividad hacia el isopentano se vio afectada ya que no recuperaron los niveles alcanzados por el catalizador fresco, debido a la pérdida de acidez del soporte.

Gómez y sus colaboradores en el 2006, estudiaron la influencia de las características del soporte en la reacción de hidroisomerización del n-pentano, los soportes utilizados para ello fueron las zeolitas ácidas del tipo Beta, ZSM-5 y SAPO-11, las cuales fueron impregnadas con platino. La reacción fue realizada a presión atmosférica y a una temperatura variable entre 250 y 400°C. Para el catalizador con mejor funcionamiento se estudió el efecto de la variación de velocidad espacial y de la relación H₂/n-pentano, así como la estabilidad y el efecto de la regeneración del catalizador. Ellos concluyeron que al incorporar metales como el platino no afectó el área superficial de los soportes y que la selectividad al isopentano depende de la temperatura de reacción usada, además de las características del catalizador como lo son la acidez, la estructura del soporte y la dispersión del metal. De los catalizadores evaluados se obtuvieron mejores resultados con el de platino-Beta, ya que este presentó una alta selectividad hacia el isopentano a temperaturas menores de 300 °C, una buena estabilidad y regenerable en atmósfera de aire sin perder sus propiedades.

Santander y Sarco en su Trabajo Especial de Grado realizado en el año 2007 evaluaron la reacción de hidroisomerización del n-pentano empleando para ello diferentes catalizadores bifuncionales y bimetálicos, del tipo platino-cobre y paladio-cobre soportados sobre la zeolita Y. La reacción fue llevada a cabo en un reactor de lecho fijo a una temperatura variable entre 150 y 300°C y a distintas velocidades espaciales entre 1,87 y 6,87 hr⁻¹. Ellos utilizaron los siguientes parámetros de

comparación para escoger el mejor catalizador: actividad, selectividad y estabilidad. Observaron que los catalizadores impregnados con paladio son poco hidrogenantes y como consecuencia no obtuvieron la reacción de hidroisomerización cuando los usaron, sin embargo con los catalizadores a base de platino si lograron obtener dicha reacción. Concluyeron que los mejores catalizadores son los que contenían una fracción molar de cobre inferior a 0,6; donde el producto primario fue el isopentano y como secundarios, productos de craqueo ($<C_5$), dímeros y oligómeros ($>C_5$).

Calculián en su Trabajo Especial de Grado realizado en el año 2007, estudio la preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt-Sn/HY. Dichos catalizadores fueron evaluados a través de la reacción de hidroisomerización del n-pentano, encontrándose que el mejor catalizador fue el de Pt-Sn/HY con una fracción atómica de estaño de 0,5 debido a que éste produjo la mayor conversión y selectividad. Obtuvo que al aumentar la temperatura de la reacción aumenta la formación de productos de menor peso molecular que el n-pentano y concluyó que al aumentar la fracción atómica de estaño en los catalizadores disminuye la actividad de los mismos.

I.3 OBJETIVOS

Para llevar a cabo este Trabajo Especial de Grado se requiere cumplir con los siguientes objetivos:

Objetivo General:

Evaluar y caracterizar catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos del tipo Pt y Pt-Cu soportados sobre zeolita mordenita desaluminada [H-MOR(D)] para emplearlos en la transformación de n-pentano.

Objetivos Específicos:

1. Obtener la zeolita H-MOR(D) a partir de una zeolita mordenita sódica comercial con relación Si/Al \approx 5, por tratamiento ácido directo hasta una relación de Si/Al entre 10 y 20 aproximadamente.
2. Preparar catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos del tipo Pt-Cu/H-MOR(D), con diferentes fracciones atómicas de cobre (X_{Cu}), específicamente: 0; 0,2; 0,4; 0,6; y 1, utilizando el método de intercambio-impregnación.
3. Caracterizar los catalizadores bifuncionales preparados, empleando las técnicas de: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), dispersión de energía de rayos X (EDX), análisis químico por absorción atómica (AA), determinación del área específica por adsorción de Nitrógeno (BET) y determinación de los sitios ácidos por termodesorción programada de amoníaco (TPD de NH_3).
4. Evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales preparados, mediante la reacción modelo de hidrogenación de tolueno bajo condiciones específicas de temperatura, presión, relación hidrogeno/tolueno y velocidad espacial.
5. Evaluar la actividad, selectividad y estabilidad de los diferentes catalizadores bifuncionales preparados en la reacción de hidroisomerización del n-pentano, bajo condiciones específicas de temperatura, presión, relación hidrogeno/n-pentano y velocidad espacial.
6. Estudiar el efecto de la temperatura y de la velocidad espacial sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador bifuncional que resulte con la mejor actividad y estabilidad.

CAPÍTULO II: MARCO REFERENCIAL

II.1 CATÁLISIS

II.1.1 Definición:

La catálisis es el proceso a través del cual se modifica la velocidad de una reacción química, tomando en cuenta el mecanismo a nivel molecular de dichas transformaciones. Generalmente involucra a una especie conocida como catalizador, que ni se crea ni se consume en la reacción, sino que participa en las reacciones intermedias, además sirve para reducir la barrera de energía de activación de la misma. (Droguett, 1983)

II.1.2 Tipos de Catálisis:

De acuerdo con las condiciones a las cuales se llevan a cabo las reacciones y en términos de las fases en que ellas participan, es posible clasificar la catálisis en homogénea y heterogénea.

II.1.2.1 Catálisis Homogénea

En la catálisis homogénea, todos los componentes que intervienen en el proceso incluido el catalizador están en la misma fase, generalmente las transformaciones químicas tienen lugar en fase gaseosa o líquida, siendo estas últimas las más numerosas y las de mayor importancia industrial. (Levenspiel, 1975)

II.1.2.2 Catálisis Heterogénea

La catálisis heterogénea comprende sistemas con dos o más fases entre sólido, líquido y gas. En este caso el catalizador está presente en una fase distinta a la de los reactivos, comúnmente en estado sólido y el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se haya elegido como catalizador. (Levenspiel, 1975)

II.1.3 Características de los Catalizadores:

Droguett (1983) y Levenspiel (1975) definen a un catalizador como una sustancia que modifica la velocidad de una reacción y permanece sin alterarse químicamente en un periodo de tiempo, no se considera ni reactivo ni producto en la reacción. Entre las principales características que distinguen a un catalizador están:

- Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G > 0$), debido a que la termodinámica delimita su campo de acción.
- El catalizador reduce la barrera energética que deben superar los reactantes para que puedan formar los productos.
- El catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio de una reacción reversible, esto quiere decir, que el catalizador de una reacción directa lo es igualmente para la reacción inversa.
- El catalizador puede tener uno o más efectos sobre un sistema de reacciones, por ejemplo un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad del sistema hacia una determinada reacción cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.
- La acción de los catalizadores es específica, sólo catalizan determinadas reacciones en unas condiciones concretas de presión y temperatura.
- Los catalizadores tienen una vida útil limitada, sin embargo por lapsos cortos se puede considerar que permanece inalterado.
- En el caso de los catalizadores sólidos, la superficie es la responsable de la actividad catalítica, por esta razón se procura que los catalizadores tengan una área superficial elevada.

II.1.4 Componentes de los Catalizadores Sólidos:

Algunos catalizadores se usan en estado puro; sin embargo, la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes claves, estos son:

- *Fase Activa:* es el componente que produce la aceleración de la reacción química. Un ejemplo de esto son los metales tales como Pt, Pd, Ni y Fe. (Droguett, 1983)
- *Soporte:* es una sustancia que puede o no ser activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuya función es proveer de área al agente activo para que actúe con mayor efectividad. Los metales y la mayoría de los óxidos tienen muy poca superficie por unidad de masa y como la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa es necesario aumentar esta propiedad. (Droguett, 1983)
- *Promotores:* Son aquellas sustancias que incorporadas a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permiten mejorar las características de un catalizador en una ó varias de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales*, que son los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, que se encargan de aumentar la actividad. (Droguett, 1983)

II.2 PROPIEDADES CATALÍTICAS

Un buen catalizador debe reunir una serie de propiedades para que sean de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

II.2.1 Actividad:

La actividad se define como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, composición, etc. En otros términos la actividad se puede expresar como la capacidad de generar en un tiempo razonable, una cantidad comercialmente

importante de productos por unidad de catalizador sólido (Droguett, 1983). Se puede expresar como los moles de reactante transformado por hora por gramo de catalizador, según la siguiente ecuación:

$$Ah_i = \frac{X_i * F_A}{m} \quad \text{Ec.1}$$

Donde:

Ah_i : Actividad al menor tiempo de uso del catalizador (mol/(g.h))

X_i : Conversión inicial (para un tiempo de uso del catalizador muy corto)

m : masa del catalizador (g)

F_A : Flujo molar del reactante A (mol/h)

II.2.2 Selectividad:

La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de un determinado producto entre un conjunto de posibles productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no es siempre fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un rendimiento del producto de interés mucho más alto que los productos restantes, es decir, reduce la formación de especies secundarias (Droguett, 1983). La selectividad hacia los productos de interés se calcula a través de la ecuación 2:

$$S_{pd} = \frac{n_{pd}}{n_{tp}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

S_{pd} : Selectividad hacia el producto deseado

n_{pd} : Moles del producto deseado (mol)

n_{tp} : Moles totales de productos (mol)

II.2.3 Estabilidad:

La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades como actividad y selectividad durante su tiempo de uso. En general el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a los cambios físicos y químicos que va experimentando durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. (Droguett, 1983). En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se debe a las siguientes causas: envejecimiento, ensuciamiento o envenenamiento.

II.3 GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS

El término “zeolita” fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual se deriva de dos palabras griegas, **zeo**: que ebulle, y **lithos**: piedra.

Actualmente, el término zeolita engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características comunes. Los soportes zeolíticos poseen una red cristalina formada por una combinación de tetraedros TO_4 en que T puede ser Si, Al, B, Ga, Fe, P, etc.; unidos entre sí por átomos de oxígeno, originando una estructura microporosa de canales y cavidades donde se encuentran cationes de compensación de carga y moléculas de agua. (Giannetto, 1990)

Entre las propiedades más resaltantes de las zeolitas se tiene:(Giannetto, 1990).

- **Capacidad de Intercambio:** Debido a los elementos que constituyen la red cristalina de una zeolita (Si y Al), la misma presenta una carga negativa la cual se compensa con un catión, este puede ser un metal de transición (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , etc.), un elemento alcalino (Na^+ , K^+ , etc.), alcalinotérreo (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.) o un protón (H^+), a medida que se cambia el catión de

compensación de la zeolita se modifican las propiedades catalíticas que posee, esto conduce a modificaciones importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica.

- **Selectividad Geométrica o de Forma:** se debe a que la mayoría de los sitios activos de las zeolitas se encuentran en el interior de la estructura, ya que los canales y cavidades poseen un diámetro tal que limita o impide el acceso formación o salida de moléculas muy voluminosas respecto al tamaño de sus poros y canales, esto le permite a la zeolita comportarse como un tamiz molecular. (Giannetto, 1990)
- **Selectividad de Naturaleza Electrostática:** Este tipo de selectividad es la responsable de la adsorción selectiva, tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas. En catálisis esta selectividad depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos dentro de las cavidades de las zeolitas. La selectividad electrostática viene determinada por la composición química del sólido, la relación Si/Al, y de cuál sea el catión de compensación (Giannetto, 1990).
- **Propiedades Ácidas:** La actividad catalítica de las zeolitas se atribuye a la presencia de sitios ácidos, los cuales son generados por las unidades tetraédricas de $[AlO_4]^-$ en la estructura. En las zeolitas la acidez Bronsted está relacionada con la carga neta de la celda unitaria, y del número de átomos de Al estructurales que la conforman. Para compensar la carga negativa sobre la celda unitaria, se necesitan cationes de compensación, los cuales pueden ser protones. Estos protones son la fuente principal de la acidez tipo Bronsted encontrada en zeolitas protónicas. Otra fuente de sitios Bronsted son los grupos $-OH$ terminales o silanoles originados por defectos. Por el contrario el origen de la acidez Lewis es menos claro, Ashton (1985) ha planteado que puede estar relacionada con las especies catiónicas

presentes, o con defectos estructurales asociado al átomo de aluminio deficiente de electrones.

Las zeolitas se sintetizan normalmente en su forma sódica, en este caso los cationes de compensación son iones Na^+ , de forma que la acidez es mínima o nula. Una de las formas de conferir acidez a las zeolitas sintéticas es llevándolas a la forma protónica. Esto se realiza mediante un intercambio con amonio NH_4^+ en solución acuosa y posterior calcinación del sólido para la eliminación del NH_3 , quedando los protones como catión de compensación. La fuerza de los sitios ácidos generados no es uniforme, normalmente existe una distribución de acidez que depende de la relación Si/Al y de la estructura de la zeolita. Por otro lado, los sitios ácidos disminuyen cuando la relación silicio/aluminio aumenta. Con las zeolitas ácidas es posible producir carbocationes, estos carbocationes generalmente son los compuestos intermediarios en las reacciones de procesamiento de hidrocarburos (González y col, 2002).

II.4 ESTRUCTURA Y CARACTERÍSTICAS DE LA ZEOLITA MORDENITA

La mordenita natural o sintética es una zeolita rica en silicio con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aproximadamente de 10, con la siguiente fórmula para la celda unitaria cristalográfica presentando una fracción vacía de 0,28:



La mordenita cristaliza en un sistema ortorrómbico, cuyos parámetros de celda típicos son:

$$a = 18,13\text{Å} \quad ; \quad b = 20,49\text{Å} \quad ; \quad c = 7,52 \text{Å}$$

Como la mayoría de las zeolitas ricas en silicio, la mordenita pertenece al grupo 6 según la clasificación de Breck (1974), donde la unidad secundaria de construcción es el $\text{T}_8\text{-O}_{10}$ 5-1 representada en la figura N°1.

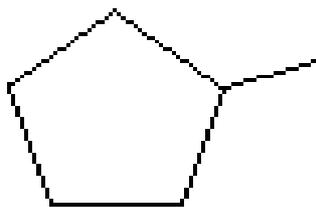


Figura N°1: Unidad secundaria de construcción T_8-O_{10} 5-1.

Esta unidad está compuesta de un pentágono de tetraedro TO_4 , al cual está unido un tetraedro suplementario. Estos anillos de cinco miembros están interconectados para formar cadenas, que a su vez se encuentran cruzados con cadenas idénticas para formar la estructura del cristal mostrado en la figura N° 2.

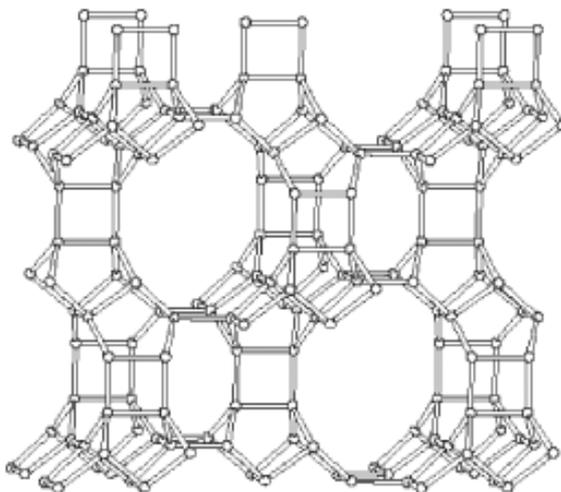


Figura N°2: Estructura cristalina de la mordenita.

El arreglo de los tetraedros TO_4 genera una red de poros interconectados con la siguiente estructura (Raatz, 1982).

- ✓ Canales principales paralelos al eje “c”, los cuales son rectilíneos, con una abertura elíptica formada por anillos de 12 miembros, con dimensiones $5,9 \times 7,1 \text{ \AA}$; el volumen de estos canales es de $0,107 \text{ cm}^3/\text{g}$. En la figura N°3 se muestra un esquema de la estructura porosa de la mordenita.

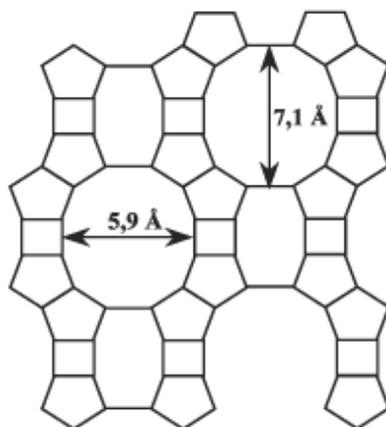


Figura N°3: Estructura porosa de la mordenita

- ✓ Canales secundarios tortuosos paralelos al eje “b”, estos canales constituyen especies de bolsillos laterales prismáticos, con dimensiones de $5,7 \times 2,9 \text{ \AA}$ y un volumen aproximado de $0,080 \text{ cm}^3/\text{g}$. El paso entre dos bolsillos laterales se hace a través de un contorno formado por 8 átomos de oxígeno con una dimensión de $2,85 \text{ \AA}$. Estos canales secundarios tienen la siguiente secuencia:

|Canal principal| → |Bolsillos lateral| → |Restricción de $2,8 \text{ \AA}$ | → |Bolsillo lateral| → |Canal principal|

La existencia de la restricción de $2,8 \text{ \AA}$ muestra que el paso de un canal principal a otro, no es posible para la mayor parte de las moléculas. Para la difusión de pequeñas moléculas, las mordenitas deshidratadas tienen un sistema de canales bidimensionales (canales principales y bolsillos), pero para moléculas mayores el sistema es unidimensional (no cuentan los bolsillos), constituido por los canales principales paralelos al eje “c”.

II.4.1 Mordenitas de “Poros Pequeño” y “Poros Grande”.

De acuerdo a las dimensiones de los canales principales con abertura de $5,9 \times 7,1 \text{ \AA}$, la mordenita puede adsorber moléculas, tales como el benceno. Sin embargo, se han encontrado mordenitas que no poseen este tipo de adsorción, por lo que se ha

determinado que existen dos tipos de mordenita: una llamada de “poro pequeño”, que no adsorbe benceno y otra denominada de “poro grande” que si lo adsorbe.

Dentro de la categoría de “poro pequeño” se agrupan todas las mordenitas naturales y ciertas mordenitas sintéticas, mientras que todas las mordenitas de la categoría “poro grande” son sintéticas; las propiedades de adsorción de esta categoría están de acuerdo con su estructura cristalográfica. Para explicar las diferencias entre las propiedades de adsorción de las mordenitas de “poro grande” y de “poro pequeño”, la literatura ha propuesto tres hipótesis: (Raatz, 1982)

- ✓ Los poros son obstruidos por productos por amorfos provenientes de la síntesis.
- ✓ En la mordenita de “poro pequeño”, los cationes de compensación (Na^+ y/o K^+) ocupan sitios particulares que bloquean la difusión en los canales principales.
- ✓ La mordenita de “poro pequeño” presenta defectos estructurales que rompen la continuidad geométrica de los canales.

El tratamiento ácido a una mordenita de “poro grande” provoca un aumento en la capacidad de adsorción (Everly y col, 1971). Para la mordenita de “poro pequeño” el tratamiento se traduce en un desbloqueo de la porosidad, adquiriendo después del tratamiento, propiedades de adsorción similares a la de la forma de “poro grande”. El desbloqueo por ataque ácido puede interpretarse como la eliminación de cationes o fase amorfa que se supone obstruye los poros.

II.4.2 Modificaciones de las Zeolitas:

Para mejorar las propiedades catalíticas de las zeolitas, éstas se someten a diversos tratamientos tales como: intercambio iónico, desaluminación o aluminación, obteniéndose así una estructura con propiedades físico-químicas apropiadas, que permiten mejorar la estabilidad térmica de su estructura y así resistir las condiciones extremas de temperatura requeridas en los procesos donde son utilizadas.

II.4.2.1 Tratamiento por Intercambio Iónico:

Como las zeolitas poseen una carga negativa efectiva por celda unitaria que es igual al número de tetraedros de aluminio que presentan, estos son neutralizados por cationes de compensación generalmente alcalinos, lo que conduce a una actividad nula en reacciones que requieran catálisis ácida. Desde este punto de vista, se hace necesario el reemplazo parcial o total de los cationes de compensación alcalinos por protones o por cationes metálicos multivalentes. Los aspectos a considerar para el intercambio iónico son las características estructurales, la relación Si/Al, la carga iónica, y la concentración de las especies catiónicas en la solución de intercambio, debido al efecto que estos tienen sobre la velocidad y el grado de intercambio. (Giannetto, 1990)

Las zeolitas en su forma protónica pueden ser obtenidas mediante un tratamiento directo con ácidos diluidos y mediante el intercambio con soluciones de sales de amonio, seguido de una descomposición térmica para remover el amoníaco.

II.4.2.2 Tratamiento por Desaluminación:

La resistencia de la estructura zeolítica a tratamientos térmicos de elevadas temperaturas se incrementa al disminuir la cantidad de aluminio intrarreticular, lo cual se logra mediante la desaluminación, que consiste en remover total o parcialmente los átomos de aluminio de la estructura cristalina sin afectar el grado de cristalinidad del sólido (Giannetto, 1990).

Entre los métodos de desaluminación se encuentran:

- ✓ Desaluminación por Intercambio:

El aluminio que se extrae por este método es reemplazado en el interior de la estructura cristalina por un átomo de silicio, proveniente de agentes externos tales

como: SiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Con este método se obtiene una zeolita con pocos cambios de porosidad y de cristalinidad.

✓ Desaluminación por Remoción:

En este método, el aluminio que se extrae es reemplazado por átomos de silicio que provienen de un proceso de recristalización simultáneo a la desaluminación, ya sea de sílice ocluida o superficial. Dentro de esta categoría se ubican la desaluminación con vapor de agua, con reactivos volátiles (COCl_2 , CCl_4 , SOCl_2) y con agentes acomplejantes como el EDTA.

✓ Desaluminación por Tratamiento Ácido:

Barrer y Makki (1964) fueron los primeros investigadores en utilizar el método de desaluminación para modificar un sólido, utilizaron zeolita Clinoptilolita y como agente desaluminante ácido clorhídrico (HCl) a diferentes concentraciones. Este mecanismo involucra la extracción del aluminio en forma soluble y es reemplazado por nidos de cuatro grupos oxidrilos. Concluyeron que era posible eliminar todo el aluminio presente en la zeolita con soluciones acuosas de HCl 5N, sin destrucción de la estructura cristalina. El mecanismo expuesto anteriormente se muestra en la figura N°4:

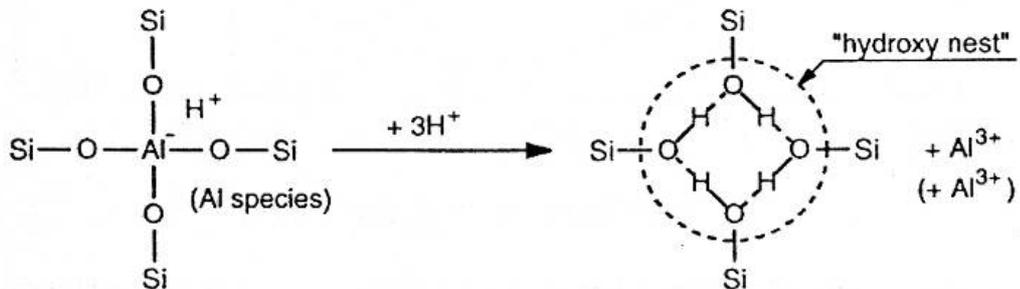


Figura N°4: Esquema de reacción del tratamiento ácido

Posteriormente Kerr (1967) sugirió que, después de la formación de tales nidos de hidróxilo, se formarían los enlaces Si-O-Si responsables de la contracción de la celda unitaria debido a la menor longitud del enlace Si-O (1,61Å) con respecto a la del enlace Al-O (1,74 Å), lo cual provoca desplazamientos en las reflexiones de Rayos X de los sólidos resultantes por este tipo de tratamiento.

II.5 CATALIZADORES BIFUNCIONALES

Según Gómez y sus colaboradores (2006) un catalizador bifuncional es aquel que tiene dos fases activas con funciones diferentes, mediante las cuales se pueden acelerar diferentes reacciones. Muchos procesos industriales de refinación y petroquímica emplean catalizadores que presentan dos funciones:

- 1) *Una función hidrogenante y deshidrogenante*, suministrada por un metal de transición (Pt, Pd ó Ni) y/o por óxidos de metales de transición (Mo, W ó Zn).
- 2) *Una función ácida*, suministrada por el soporte (alúmina, sílica-alúmina amorfa, zeolita).

Los catalizadores bifuncionales a base de zeolitas pueden estar constituidos por sitios ácidos, básicos y metálicos, estos catalizadores son usados en diversos procesos industriales. Los grupos hidroxilos son sitios ácidos Bronsted activos, su naturaleza y fuerza están influenciadas por varios parámetros inherentes a la zeolita, tales como la naturaleza de los cationes presentes, el grado de intercambio de los cationes de compensación, el contenido de aluminio de la estructura y la temperatura de calcinación a la cual se sometió el sólido (Cid, 1993).

II.5.1 Preparación de Catalizadores Bifuncionales

El objetivo principal en la preparación de catalizadores, es la obtención de una óptima dispersión del metal en el soporte. Las partículas metálicas deben ser lo suficientemente pequeñas y deben estar distribuidas lo más homogéneamente posible.

✓ **Introducción del Metal en la Matriz Zeolítica:**

Existen diferentes métodos de introducción de la fase metálica en un soporte zeolítico, siendo los más comunes:

- **Intercambio Iónico:**

Esta técnica consiste en colocar al soporte en contacto con una solución del precursor metálico, el cual es usado, bajo la forma de un complejo amino ($[M(NH_3)_4]^{2+}$) donde M es el metal de transición), manteniendo este sistema en agitación durante un tiempo determinado. Para este proceso se requiere un control del pH, con el fin de garantizar que la sal metálica no hidrolize y evitar el colapso de la estructura zeolítica (Giannetto, 1990).

El intercambio producido por el reemplazo de los cationes de compensación, distribuidos a través de la estructura intracristalina, produce una buena dispersión del metal. Sin embargo, la capacidad de intercambio del soporte depende de la relación silicio – aluminio intrarreticular; de esta manera se tiene que con un incremento de esta relación, disminuye la capacidad de intercambio del sólido, ya que existe una menor cantidad de átomos de aluminio sobre los cuales se lleva a cabo la compensación de cargas negativas por los cationes. Por otro lado, al disminuir la relación silicio – aluminio, el número de cationes intercambiado será mayor, ya que existe una mayor cantidad de átomos de aluminio en la matriz zeolítica. La uniformidad en la dispersión de la fase metálica sobre el soporte zeolítico, no depende del proceso de intercambio iónico; sino más bien, de la temperatura de calcinación del sólido. (Giannetto, 1990).

- **Intercambio Iónico por Competición:**

El intercambio por competición consiste en colocar el precursor metálico, en forma de complejo amino ($[M(NH_3)_4]^{2+}$) donde M es el metal de transición), en presencia de un ión competidor como el amonio (NH_4^+); el cual produce un aumento en la

concentración de los iones metálicos de la solución y facilita el proceso de migración del ión precursor hacia el interior del grano del sólido (Morales y col, 2003).

La mayoría de las sales de metales de transición son fácilmente hidrolizables en solución básica, por lo tanto, el intercambio con la zeolita puede ocasionar la precipitación de la sal del metal bajo la forma de hidróxido, lo que trae como consecuencia una disminución tanto en la dispersión del metal intercambiado como su reducibilidad. Para evitar la hidrólisis de los complejos metálicos de transición, el intercambio catiónico debe realizarse a pH entre 5 y 7 (Melo y col, 2002).

Los cationes empleados con mayor frecuencia para la introducción de metales de transición en una zeolita son los aminocomplejos de cada metal, por ejemplo en el caso del platino: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, puesto que estos iones se intercambian con los cationes de la zeolita, el metal quedará perfectamente disperso. No obstante, al ser las concentraciones del complejo metálico ($\sim 0,5\text{-}2\%$ peso) muy inferiores a la capacidad de intercambio de la zeolita, esta técnica de intercambio no garantiza una distribución homogénea, puesto que la velocidad de intercambio de estos complejos metálicos es mucho mayor que su velocidad de difusión al interior del grano, los mismos se intercambiarán preferencialmente en la periferia del grano de la zeolita. Para que esta distribución sea homogénea, el intercambio debe realizarse en presencia del ión competidor en exceso, esto conducirá a los iones metálicos ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$) de la solución al interior del grano de la zeolita (Melo y col, 2002).

- Impregnación:

Esta técnica consiste en colocar al soporte en contacto con una solución acuosa de concentración determinada del precursor metálico, y posteriormente remover el agua por evaporación, quedando el precursor metálico depositado sobre la superficie del soporte.

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 con los cationes compensadores de carga de la zeolita. Por medio de este método, se permite que la cantidad del componente activo que es incorporado al interior del soporte sea controlada, y sin existir limitación máxima de carga. Generalmente la dispersión del metal sobre el soporte no es uniforme y tiende a una alta concentración en la superficie externa del mismo (Morales y col, 2003).

- Intercambio-Impregnación:

En esta técnica, el soporte zeolítico es colocado en una solución acuosa del precursor metálico, donde el sistema permanece en agitación constante durante un tiempo determinado manteniendo controlado el pH, el cual varía dependiendo del tipo de metal con el que se quiere impregnar el soporte. En el interior de la solución ocurre un intercambio iónico entre el catión de compensación y el precursor metálico, esto permite una mejor dispersión del metal en el soporte. Esta solución es posteriormente evaporada, permitiendo de este modo la deposición del metal sobre el soporte (Melo y col, 2002).

II.5.2 Activación de los Catalizadores Bifuncionales

La activación es la etapa final en la preparación del catalizador y tiene como finalidad lograr una buena dispersión del metal, para lo cual es necesario seleccionar las condiciones de activación adecuadas, de tal manera que se evite la migración y aglomeración del metal, además que se produzca su completa reducción, ya que el metal en estado de oxidación cero es la especie activa en las reacciones de hidrogenación (Morales y col, 2003). En el caso de los catalizadores Pt/zeolita, la mejor condición está definida independientemente de la estructura zeolítica, la mejor dispersión se obtiene al calcinar el complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ -zeolita a 300°C en un sistema dinámico y en condiciones (altura de lecho, flujo de aire seco, velocidad de incremento de temperatura) tales que el agua y el amoníaco desorbido tengan poco contacto con el catalizador. Varios estudios han demostrado que se obtiene una mayor

dispersión a 300°C, la cual es la mínima temperatura necesaria para obtener, en las condiciones operatorias escogidas, la completa descomposición del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$. La temperatura de reducción bajo hidrógeno no ejerce prácticamente ningún efecto sobre la dispersión.

La descomposición del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ puede describirse a través de las siguientes reacciones (Melo y col, 2002):

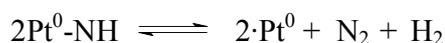
Descomposición del complejo tetraamino:



Descomposición del complejo de amina:



Autoreducción de los iones Pt^0 :



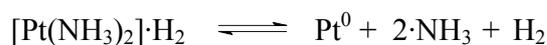
La descomposición del complejo tetraamino, genera los sitios protónicos que habían sido eliminados al intercambiarse el complejo de platino.

Por debajo de la temperatura óptima (300°C), una parte del complejo tetraminoplatino(II) no es descompuesta y un tratamiento subsiguiente con hidrógeno (reducción) provocaría la formación de hidruros inestables, los cuales conducirían a la aglomeración del metal. El esquema de reacción se muestra a continuación:

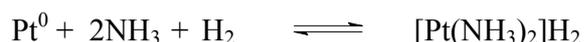
Formación del hidruro:



Descomposición del hidruro:



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



Es recomendable efectuar la calcinación con incrementos de temperatura muy bien controlados y bajo un alto flujo de aire seco, puesto que se ha comprobado que produce una excelente dispersión del platino sobre zeolita mordenita. (Melo y col, 2002)

II.6 CATALIZADORES BIMETÁLICOS

El desarrollo de catalizadores bifuncionales causó un gran impacto industrial, ya que con estos catalizadores se pueden obtener mayores rendimientos y conversiones en reacciones de hidroisomerización de n-parafinas, sin embargo, para algunas reacciones la fase metálica presenta una actividad muy elevada, desviando la reacción hacia una gama de productos no deseados. Por esta razón, surgió la necesidad de disminuir el poder hidrogenante del metal agregando un segundo metal tal como: Cobre, Estaño o Renio, entre otros.

Los catalizadores bimetálicos soportados se clasifican en aleaciones y agregados. Un catalizador de aleación, consiste en una combinación de dos metales mutuamente solubles con una composición en volumen bien definida. Por otro lado los agregados bimetálicos, consisten en combinaciones metálicas que no corresponden a aleaciones de volúmenes conocidos. Comúnmente estos catalizadores son depositados sobre un soporte de alta superficie específica (Borges y Díaz, 2003).

Las aleaciones de metales generan particular interés en procesos de hidrogenación, en especial cuando estas aleaciones son entre los metales del Grupo VIII y del Grupo IB (por ejemplo, Pt-Cu.), estudios realizados han sugerido que los electrones “d” del

metal juegan un papel importante en las propiedades catalíticas de las fases hidrogenantes. Para este tipo de aleaciones, el metal IB se considera donador de electrones “s” al metal del Grupo VIII de banda “d”, logrando controlar el poder hidrogenolizante del metal del Grupo VIII utilizado. Las aleaciones bimetálicas del Grupo IB con el Grupo VIII han sido estudiadas por investigadores como Mertzner y Sinfelt (1994), quienes han planteado la presencia del factor electrónico entre estos dos grupos de metales, proponiendo que cuando un sistema bimetálico (IB - VIII), donde se introduce un 60% de un metal del Grupo IB, el metal del Grupo VIII, llenará por completo sus orbitales “d”, decreciendo fuertemente la capacidad hidrogenante del metal del Grupo VIII. Por su parte Morales y col (2003) encontraron que el efecto producido por un segundo metal además del platino, depende de la naturaleza de este y de la relación atómica M/Pt (donde M es el segundo metal) o del método empleado para la preparación de este catalizador, así como de las condiciones de la reacción.

Dadas las características electrónicas y/o geométricas de los catalizadores bifuncionales bimetálicos, al ser empleados en reacciones donde se requieran la fase hidrogenante modificada, estos mejoran notablemente los parámetros cinéticos en especial la selectividad ya que evitan las reacciones colaterales (Guczi, 1984).

Los catalizadores bimetálicos se preparan buscando la mayor interacción posible entre dos metales, dado que con ello se consigue aumentar el número de sitios activos. En el caso de catalizadores bifuncionales hay que tomar en cuenta, que el desempeño de los mismos depende de un adecuado balance entre la función ácida y la función metálica.

Los métodos para la preparación de los sistemas bimetálicos son análogos para los sistemas monometálicos, empleando las técnicas convencionales de impregnación, con la única diferencia que se introducen simultáneamente las sales precursoras de los metales a utilizar (Borges y Díaz, 2003).

II.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACION DE CATALIZADORES:

La preparación de catalizadores donde se producen modificaciones al soporte zeolítico tales como: intercambio iónico, desaluminación, introducción del metal en el soporte, entre otras, debe venir acompañada de una caracterización físico-química bastante completa con el fin de asegurar que dichos sólidos tengan las propiedades catalíticas adecuadas (actividad, selectividad y estabilidad) a las condiciones específicas de la reacción química (Giannetto, 1990). Estas propiedades pueden ser determinadas a través de las técnicas que se mencionan a continuación.

II.7.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Los soportes zeolíticos presentan patrones de difracción de rayos x característicos que pueden ser utilizados tanto de forma cualitativa en la identificación de la zeolita y en la determinación de otras formas cristalinas, como de forma cuantitativa para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad del sólido (Skoog, 2001). La cristalinidad de estos sólidos puede expresarse mediante la comparación de la intensidad de las líneas de difracción características de la muestra problema, con la intensidad de las líneas de difracción de una muestra tomada como referencia, la cual es una muestra comercial de ese sólido. Dicha relación se muestra a través de la siguiente expresión:

$$\% \text{Cristalinidad} = \frac{\sum \text{Intensidades de las líneas de la muestra}}{\sum \text{Intensidades de las líneas del patron}} \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

II.7.2 Determinación de Área Superficial Específica por Adsorción Física de Nitrógeno (BET)

Esta técnica permite conocer la capacidad de adsorción de una sola capa de moléculas (monocapa) en un sólido. El área superficial de un catalizador representa la superficie expuesta a los reactivos, involucra tanto la superficie externa como la interna correspondiente a los poros, y se determina mediante la adsorción física de gas sobre

el sólido, generalmente se utiliza el nitrógeno a la temperatura de estado líquido (-196°C)

Este método se lleva a cabo adsorbiendo una molécula de N₂ sobre el sólido recién activado (desgasificado), es decir, liberar el sólido de cualquier agente extraño como el vapor de agua o moléculas de hidrocarburos, etc., esto se hace con el fin de lograr la saturación de la superficie y el llenado de todos los poros. Éste fenómeno ocurre debido a interacciones puramente electrostáticas, donde las moléculas del adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por fuerzas de Van der Waals, de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción (volumen adsorbido acumulativo en función de la presión relativa creciente) (Giannetto, 1990).

Dado que la forma de las isothermas experimentales puede ser muy variada, Brunauer en 1943 observó que todas ellas pueden representarse por cinco (5) tipos característicos como se muestra en la figura N°5. La misma representa el número de moles adsorbidos de adsorbato en la superficie cuando se ha alcanzado la presión de equilibrio de adsorción.

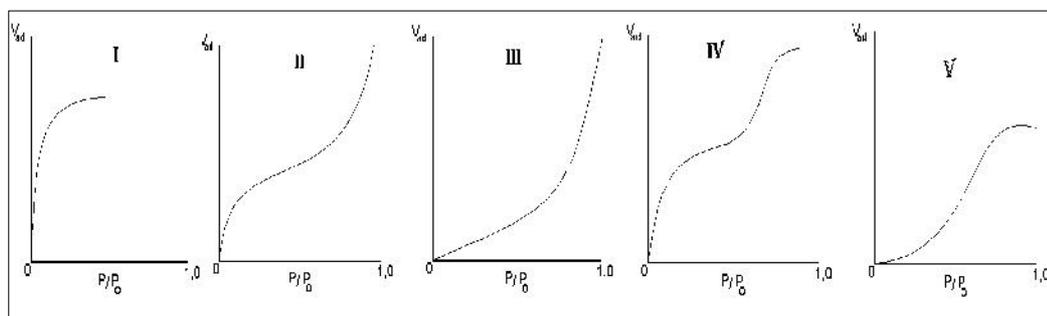


Figura N°5: Tipos de isothermas según Brunauer.

La gráfica del volumen adsorbido o desorbido (ordenada) en función de la presión relativa P/P_0 (abscisa) provee información sobre el área superficial y porosidad del adsorbente. Los valores de volumen adsorbido a una presión dada, son tratados matemáticamente mediante el método propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (BET), con esta información se determina numéricamente el valor del área

superficial, volumen de poro, distribución de tamaño de poro y otras propiedades texturales.

II.7.3 Análisis Químico por Absorción Atómica (AA)

Esta técnica proporciona la composición elemental de los sólidos analizados de manera cualitativa y cuantitativa. Dicho análisis resulta de gran utilidad, ya que además de detectar trazas de elementos a concentraciones tan bajas como 1 ppm, permite realizar determinaciones aún en presencia de muchos otros elementos, independientemente del estado en que se encuentre la muestra. La espectrofotometría de absorción atómica se basa en la ley de Lambert-Beer, la cual puede expresarse de la siguiente manera (Skoog, 2001):

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

A : absorbancia.

ε : coeficiente de absorción molar

b : espesor de la celda (cm.)

c : concentración (g/l)

Como “ ε ” y “b” son valores constantes su producto es una constante por lo que, en la gráfica de absorbancia en función de la concentración, el valor de $\varepsilon \cdot b$ corresponde a la pendiente cuando la misma es una línea recta.

En el caso particular de los catalizadores, la cuantificación permite determinar la relación silicio-aluminio y los porcentajes en peso de los metales incorporados en el soporte zeolítico.

II.7.4 Determinación de Acidez por Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH₃)

Es una técnica que se utiliza para determinar la distribución y fuerza de los sitios ácidos en el sólido. En este análisis, el gas portador puro (típicamente helio) fluye

sobre la muestra, mientras que la temperatura se eleva para desorber el gas previamente fijado por adsorción (NH_3) en donde se detecta y analiza el índice de la desorción del mismo.

En este sentido la desorción de bases gaseosas preadsorbidas a diferentes temperaturas conduce a la obtención del denominado termograma de desorción, el cual, se correlaciona con la distribución de la fuerza ácida de la zeolita o cualquier sólido que posea sitios ácidos, a manera de ejemplo en la figura N°6 se presentan los termogramas de TPD-Amoníaco de una serie de catalizadores ácidos, los cuales poseen estructuras cristalinas diferentes. (Giannetto, 1990)

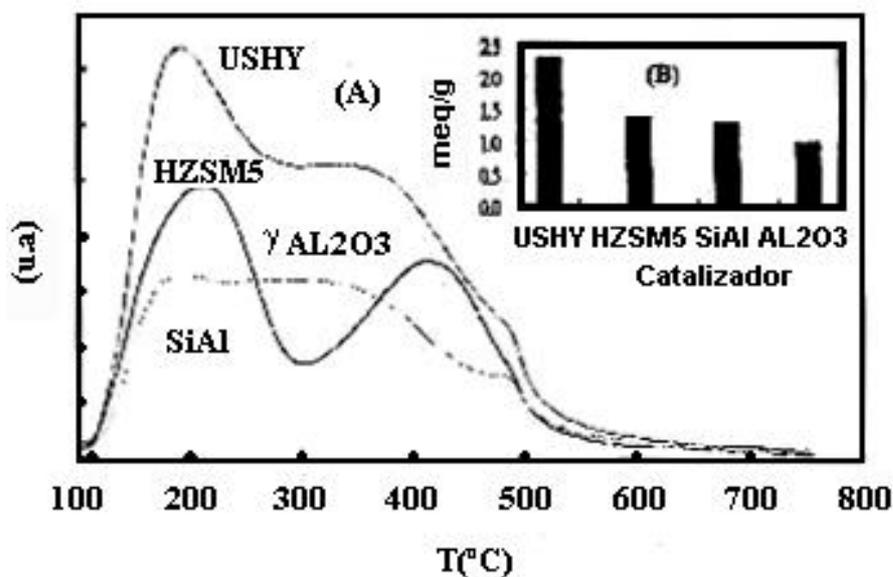


Figura N°6: Espectros de TPD-NH₃ de USHY, HZSM-5, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y silica-alumina (Si/Al) (A) y acidez total (meq NH₃/g)

II.7.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) consiste en detectar elementos aglomerados (sinterizados) en la superficie del catalizador, verificando su concentración superficial con la obtenida globalmente por métodos analíticos convencionales. Esta técnica suministra información elemental y química sobre las

capas atómicas externas de los materiales, con la facilidad de aislar los elementos con efectos mínimos de radiación. Todos los elementos de la tabla periódica a excepción del hidrógeno y el helio son detectables a través de esta técnica (<http://www.lasurface.com>).

En los análisis de XPS se hace incidir una radiación de rayos-X de baja energía sobre la muestra, lo que ocasiona emisión de fotoelectrones con una energía cinética “ E_C ” desde la misma. Esa energía viene dada por la ecuación de Einsten (Ecuación 5), la cual suministra la relación entre esta energía cinética “ E_C ” y la energía de enlace “ E_B ”:

$$E_C = h\nu - E_B \quad \text{Ec. 5}$$

Así que mediante esta expresión se puede calcular la energía de enlace “ E_B ” midiendo la energía cinética “ E_C ” donde, “ $h\nu$ ” es la energía de la fuente de rayos-X. Entonces se va contando la cantidad de fotoelectrones que se emiten para determinados niveles de energía cinética (intensidad) de manera que se obtiene una gráfica de la cantidad de fotoelectrones en función de la energía cinética. (<http://www.lasurface.com>)

La variable más importante es la energía de enlace E_B , ella depende de la naturaleza de la sustancia, de la concentración, del estado de oxidación de los átomos y de la densidad electrónica que rodea al átomo en la estructura molecular. Por otro lado, si bien los rayos X pueden penetrar profundamente en una muestra cristalina, los electrones emitidos que alcanzan el vacío externo y pueden ser detectados son solo aquellos provenientes de las capas superficiales externas (hasta tercera o cuarta). Los electrones generados en los átomos interiores son adsorbidos por átomos vecinos y no alcanzan el exterior. Es por esto que la espectroscopia fotoeléctrica de rayos X es una excelente herramienta para explorar la composición y estructura superficial del sólido: es posible obtener un análisis químico de la superficie, detectar la presencia de contaminantes hasta en un 1 % de la monocapa, y determinar el estado de oxidación de las especies (<http://www.lasurface.com>).

II.7.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

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

Esta técnica se caracteriza porque la imagen es formada con los electrones secundarios, además de realizar análisis relacionados con la morfología topográfica superficial, el estudio de los defectos superficiales volumétricos y el análisis por difracción de rayos-X (Urbina, 2000)

II.7.7 Espectroscopía de Infrarrojo (IR):

La técnica de espectroscopia infrarroja se emplea generalmente como análisis complementario al DRX, ya que la misma suministra información de cualquier cambio a través de modificaciones de los modos vibracionales correspondientes a la morfología de la estructura. Es importante notar que el haz infrarrojo es muy débil como para promover cambios de niveles de energía de los electrones, efecto que si se observa en XPS, pero si promueve cambios de niveles de energía vibracional.

Un estudio detallado sobre la aplicación de la técnica de IR sobre zeolitas fue presentado por Flanigen, su investigación se basó en la interpretación de los espectros de infrarrojo de diferentes zeolitas, pero en la zona comprendida entre las longitudes de onda de 300 a 1300 cm^{-1} , ellos asignaron rangos de vibración a ciertos grupos estructurales que constituyen la morfología de la zeolita (Rabo, 1976).

Las características morfológicas y su dependencia de la relación Si/Al fueron asignadas a ciertas bandas del espectro infrarrojo, generando el siguiente resultado:

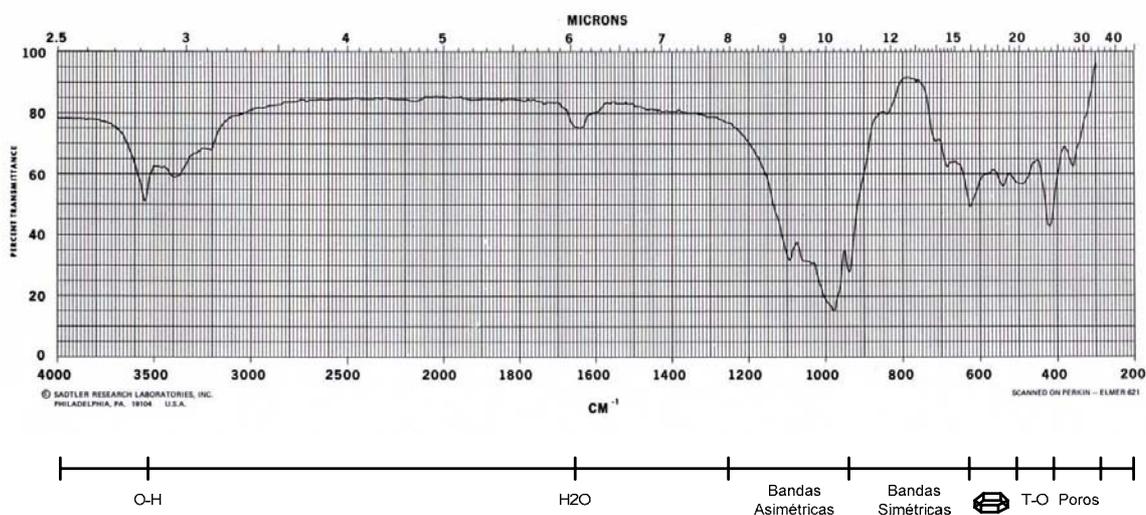


Figura N°7: Asignación de las bandas de vibración IR para la zeolita mordenita (Si/Al = 5)

En la figura N°7 se puede observar que dentro del rango de estudio, existen dos zonas, las vibraciones comprendidas dentro de la zona punteada, están relacionados a cambio en los enlaces entre tetraedros, por lo cual dependen de la topología de la estructura y a la presencia de aglomerados de tetraedros simétricos. El caso opuesto se presenta en la misma figura pero esquematizado por medio de una línea continua, es decir que los modos vibracionales asignados en esta zona corresponden a las vibraciones internas y estas a su vez son insensibles a las modificaciones estructurales (Rabo, 1976; Giannetto,1990).

II.7.8 Quimisorción de Hidrógeno:

La adsorción química o quimisorción es específica e involucra fuerzas más potentes que la adsorción física, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre átomos en las moléculas.

La quimisorción implica la formación de enlaces químicos y se asemeja a una reacción química, además requiere una transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato. La importancia de la adsorción química radica en que un gran número

de reacciones catalizadas por sólidos, tienen presente la quimisorción de uno o más reactantes en una etapa del mecanismo de reacción, permitiendo así identificar y conocer el comportamiento de las especies quimisorbidas. Con la quimisorción se puede determinar el área superficial específica de un componente, en este caso de un metal, por ejemplo platino, a diferencia de la adsorción física que determina el área superficial total del soporte zeolítico (Izquierdo, 2004).

II.7.9 Caracterización de los Catalizadores a través de la Reacción de Hidrogenación del Tolueno

Con la reacción de hidrogenación de tolueno se evalúa la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales. Por lo general el proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador del tipo metal soportado.

En el proceso de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, los enlaces H-H y C=C son sustituidos y reemplazados por los enlaces C-H y un enlace C-C. La reacción típica de hidrogenación de tolueno es la que se muestra en la figura N°8:

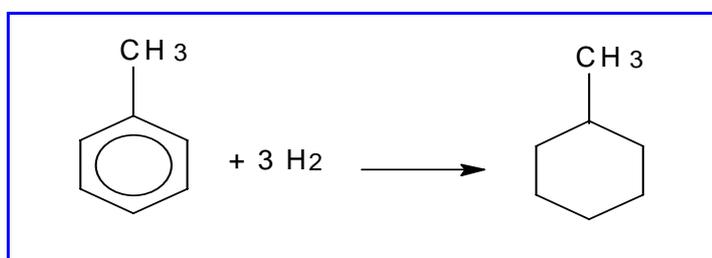


Figura N°8: Reacción de hidrogenación de tolueno

Esta reacción es altamente exotérmica, libera 48.95 Kcal. por cada mol de compuesto aromático convertido. La misma se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones: presión de 1 atm, temperatura a 110 °C, relación $P_{H_2}/P_{\text{tolueno}}$ igual a 4 y velocidad espacial de 21,5 h⁻¹. Dado que la reacción es sensible a los centros metálicos accesibles al reactivo, esta permite inferir sobre el grado de dispersión del metal en la superficie del soporte (Morales y col, 2003).

II.8 REACCIÓN DE HIDROISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS

La isomerización de parafinas implica la transformación de una estructura molecular a otra (isómero), cuya fórmula molecular es la misma, pero organizados en una estructura geométrica diferente. Algunos isómeros pueden diferir en gran medida en las propiedades físicas y químicas, ofreciendo la posibilidad de convertir compuestos menos deseables en compuestos isómeros con propiedades deseables, particularmente, en la industria de refinación del petróleo, la transformación de parafinas lineales en parafinas ramificadas es importante debido a que estos últimos poseen índices de octano más altos que las parafinas lineales, ayudando a sustituir los aditivos químicos en las gasolinas.

Los procesos de isomerización de parafinas, en general emplean catalizadores que contienen platino soportado sobre una base de sílice o de aluminio-sílice. En muchos casos el renio se combina con el platino para formar un catalizador más estable, que permite operar a presiones más bajas. El platino es el indicado para utilizarlo como zona catalítica en reacciones de hidrogenación-deshidrogenación y el soporte proporciona una zona ácida para la reacción de isomerización (Gary y Handwerk, 1980). Termodinámicamente, las temperaturas bajas favorecen la obtención de cantidades máximas de parafinas ramificadas. La desventaja por la operación a bajas temperaturas es que los catalizadores requieren de activación a través de cloración y este tipo de sistema catalítico es una fuente potencial de problemas de corrosión. Tecnologías modernas de isomerización utilizan catalizadores de doble función, operando en fase de vapor y en presencia de hidrógeno, razón por la cual estos procesos son denominados hidroisomerización (Meyers, 1986).

El mecanismo de reacción esperado en la hidroisomerización de una n-parafina (ver figura N°9), muestra que la n-parafina se deshidrogena sobre un sitio metálico para formar un ión carbenio por protonación de las moléculas de alquenos, la cual es transportada en fase gaseosa desde los sitios metálicos a los sitios ácidos, donde el ión carbenio es sometido a un rearrreglo esqueletal o craqueo para formar la iso-parafina

y/o compuestos de menor número de carbonos, las cuales son transportados en fase gas a los sitios metálicos donde se hidrogenan para producir las isoparafinas. Adicionalmente, es bien conocido que para obtener una mejoría tanto en la actividad, la selectividad y la estabilidad en estas reacciones, debe existir un equilibrio entre las funciones metálica y ácida, traduciéndose esto en que debe haber una buena dispersión del metal y una relación silicio-aluminio adecuada tanto como sea posible, para obtener un balance entre el número de sitios metálicos/número de sitios ácidos.

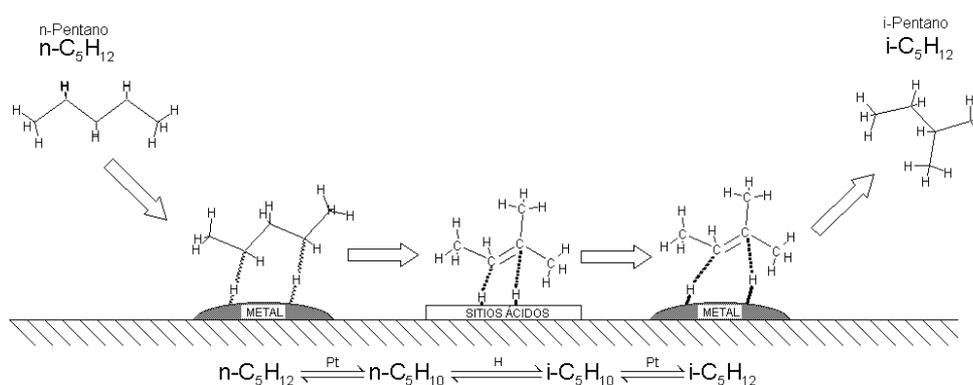


Figura N°9: Esquema general de la reacción de hidrogenación de n-pentano.

Por otro lado, el uso de las zeolitas en procesos de hidrogenación resulta más ventajoso debido a que generan menos costos en cuanto al pretratamiento de la alimentación al reactor por ser estructuras altamente resistentes a venenos como naftenos, compuestos aromáticos, agua y sulfuros, evitando así la corrosión de equipos y la eliminación de activadores externos (Meyers, 1986).

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan las estrategias a seguir para lograr los objetivos propuestos en este Trabajo Especial de Grado. En una primera etapa se describirán los pasos de la modificación del soporte zeolítico, luego se procederá a la impregnación del soporte con los metales platino y cobre, posteriormente se describirá el procedimiento de evaluación de estos catalizadores en la reacción de hidrogenación de tolueno y finalmente para la reacción de hidroisomerización del n-pentano, siendo esta la reacción de interés.

III. 1. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS REQUERIDOS

A continuación se especifican los equipos, materiales y reactivos que fueron necesarios para dar cumplimiento a los objetivos del presente proyecto.

Los equipos utilizados fueron los siguientes: Balanza analítica, termómetro de mercurio, plancha de calentamiento con agitación, bomba de vacío, estufa, horno de calentamiento con temperatura programable, reactores de cuarzo y vidrio, pHmetro, bomba perfusora, flujómetro de burbuja, saturador de vidrio y material de vidrio en general.

Los reactivos y otros insumos que fueron necesarios son los siguientes: Zeolita Mordenita sódica comercial, solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) al 2M, solución de ácido clorhídrico (HCl) al 0,5M, cloruro de tetraaminplatino (II) ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$), nitrato de cobre trihidratado $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nitrato de amonio (NH_4NO_3), hidróxido de amonio (NH_4OH), n-pentano de 99,8% de pureza marca Merck, tolueno de 99% de pureza marca Merck, cilindros de aire, hidrógeno y nitrógeno distribuidas por BOC gases, agua destilada y desionizada.

III.2 MODIFICACIÓN DEL SOPORTE:

En esta etapa se describen los procedimientos de modificación de la zeolita que se emplearán con el fin de obtener una zeolita estable y con mayor relación silicio-aluminio. En la figura N°10 se muestra un esquema de las fases de modificación:



Figura N° 10: Esquema de las fases de modificación de la zeolita mordenita sódica

III.2.1 Obtención de la Zeolita Mordenita en Forma Amoniacal:

En función de lo que se indica en la figura N°10, la zeolita mordenita fue llevada de su forma sódica a su forma amoniacal, utilizando la metodología reportada por López y González (2007). Se realizaron cinco intercambios iónicos consecutivos a

temperatura entre 80 y 90°C con una solución 2M de nitrato de amonio, cuyo calculo se aprecia en el Anexo N°1, con agitación continua en un sistema de reflujo total, tal como se muestra en la figura N° 11, empleando para ello una relación de 10 ml de solución por gramo de zeolita sódica. Los primeros cuatro intercambios tuvieron una duración ó tiempo de contacto solución-zeolita, de una hora cada uno y el quinto intercambio tuvo una duración de cinco horas. Una vez transcurrido el tiempo estipulado en cada ciclo de intercambio se procedió a lavar, filtrar y secar en una estufa por 1 hora a 120°C.

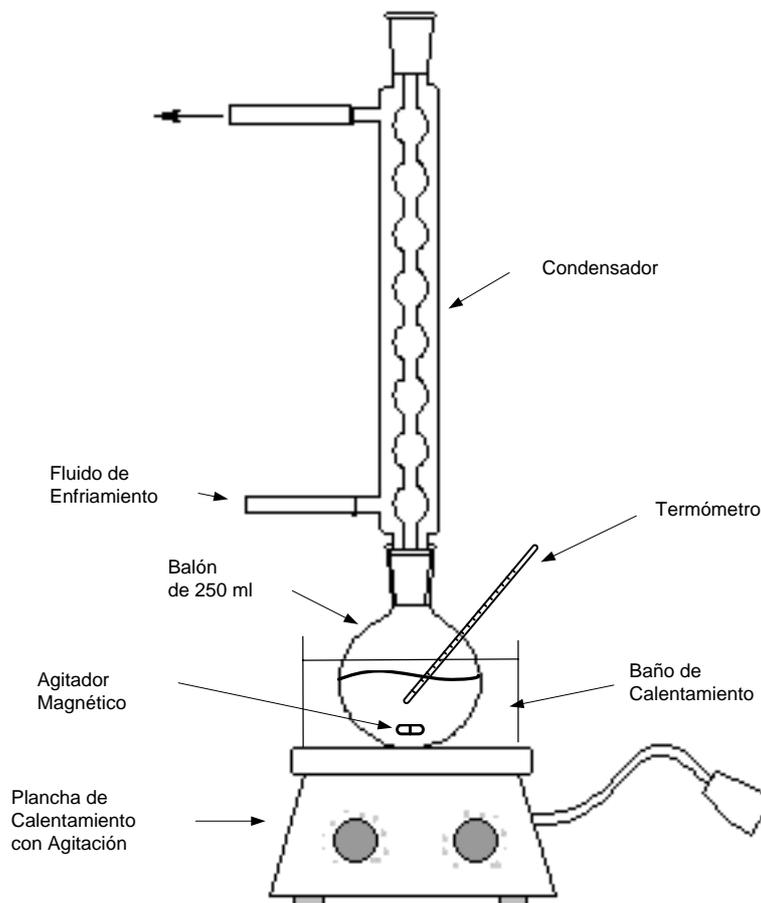


Figura N° 11: Esquema del sistema de reflujo total.

III.2.2 Calcinación del Sólido Intercambiado:

Una vez obtenida la zeolita en su forma amoniacal, esta se sometió a un tratamiento de calcinación empleando la metodología de Gómez y col (2006), para llevar esta zeolita a su forma protónica. En esta calcinación se colocó una determinada cantidad de la zeolita en un reactor de vidrio, haciendo circular un flujo de aire seco a razón de $3 \text{ L/g}_{\text{cat}} \times \text{h}$ y su cálculo se muestra en el Anexo N° 2. La temperatura se elevó a razón de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ y el calentamiento se realizó desde 25°C hasta 120°C , manteniéndose en este último valor durante dos horas, luego se aumentó desde 120°C hasta 500°C , condición que se mantuvo durante cuatro horas (4h). Estas condiciones de operación son mostradas en la figura N° 12.

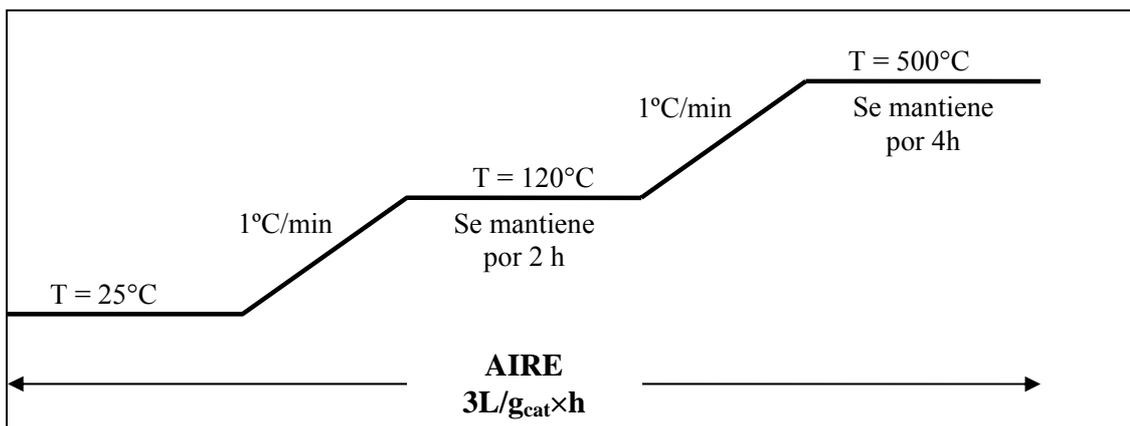


Figura N°12: Rampa de calcinación de la zeolita intercambiada.

III.2.3 Desaluminación de la Zeolita Ácida:

La desaluminación se llevó a cabo por el método de tratamiento directo con ácido clorhídrico diluido de Malacrida (2000), para ello se tomó un gramo de la zeolita mordenita en forma protónica y se colocó en un sistema de reflujo total tal como se muestra en la figura N° 11 por cuatro horas con 20 ml de solución 0,5M de ácido clorhídrico (el cálculo de esta concentración se detalla en el Anexo N° 3), donde la temperatura del sistema se mantuvo entre 90 y 95°C , luego se filtró y se lavó

repetidamente con agua destilada para eliminar las sales de cloruro presentes y el aluminio extrarreticular. Por último, la muestra fue secada en la estufa a 100 °C por una hora.

III.2.4 Calcinación de la Zeolita Ácida Desaluminada:

Luego del tratamiento de desaluminación de la zeolita ácida, se procedió a realizar una segunda calcinación según el procedimiento de López y González (2007), haciendo circular aire seco a un flujo de $3 \text{ L/g}_{\text{cat}} \times \text{h}$ y a la vez calentando a una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para las dos primeras rampas y de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para la tercera. En una primera rampa de calentamiento, la temperatura fue llevada desde 25°C hasta 150°C , manteniéndose en este último valor durante 30 minutos, luego se incrementó desde 150°C hasta 350°C también a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ conservándose allí por 5 minutos y la última rampa se hizo desde 350°C hasta 500°C permaneciendo en 500°C a una tasa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ durante $1\frac{1}{2}$ hora. Las etapas de calcinación correspondiente se muestran en la Figura N° 13.

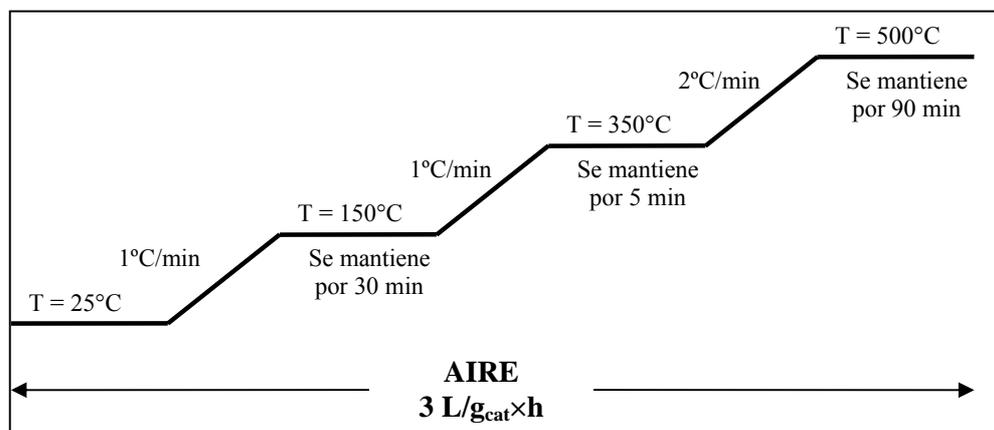


Figura N°13: Rampa de calcinación de la zeolita desaluminada.

Una vez culminada la desaluminación y la calcinación del soporte, se tomó una muestra para realizar un análisis de Difracción de Rayos X (DRX) con el fin de garantizar que no haya sufrido daños la estructura cristalina de la zeolita.

III.3 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES SOPORTADOS:

En esta etapa se describirá el procedimiento utilizado para la preparación y activación los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos. En la figura N°14 se presenta un esquema de los catalizadores preparados:

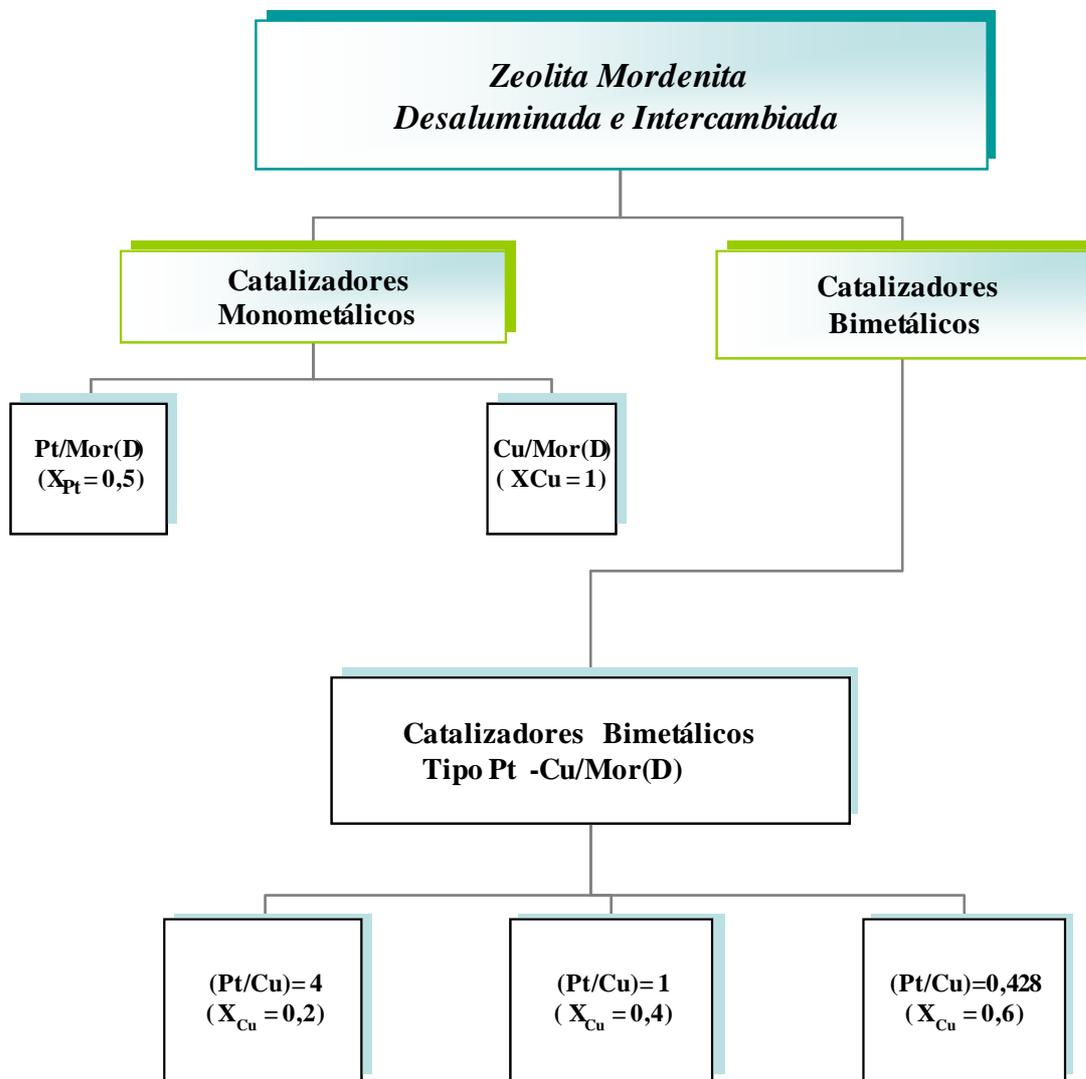


Figura N°14: Esquema para la preparación de los catalizadores bifuncionales

III.3.1 Incorporación de los Metales en los Catalizadores Bifuncionales:

La preparación de los catalizadores bifuncionales se realizó por medio de la técnica de intercambio-impregnación en presencia de un ión competidor para garantizar una mejor dispersión de la fase metálica. Se prepararon dos catalizadores monometálicos: Pt/H-MOR(D) y Cu/H-MOR(D) y tres catalizadores bi-metálicos del tipo Pt-Cu/H-MOR(D), cuyas composiciones se muestran en la tabla N°1.

Tabla N° 1: Composiciones de los catalizadores bifuncionales preparados

Catalizador	Código	% p/p Platino	% p/p Cobre	Fracción atómica de Cobre, X_{Cu}
Monometálico Platino	Pt/H-MOR(D)	0,50	0,00	0,0
	Pt-Cu/H-MOR(D) 0,2	0,50	0,04	0,2
Bimetálicos Platino-Cobre	Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4	0,50	0,11	0,4
	Pt-Cu/H-MOR(D) 0,6	0,50	0,25	0,6
Monometálico Cobre	Cu/H-MOR(D)	-	0,37	1,0

El precursor de platino empleado fue el cloruro de tetraaminoplatino (II) ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2$) y el correspondiente precursor de cobre fue el nitrato de cobre trihidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$). Las cantidades de estas sales precursoras a utilizar para la preparación de los catalizadores bifuncionales se detallan en el Anexo N° 4. A continuación en los párrafos siguientes se describirá el método para la preparación de los catalizadores monometálicos y bimetalicos:

III.3.1.1 Introducción del Metal en los Catalizadores Monometálicos:

Para la incorporación de los metales en el soporte, se prepararon soluciones acuosas de los precursores metálicos de platino o cobre mencionados anteriormente. El proceso consistió en disolver una cantidad previamente establecida del complejo

precursor en agua destilada para formar una solución con una concentración del metal próxima a 400 ppm y luego se agregó la zeolita, manteniendo este sistema bajo agitación continua a 200 rpm. Para lograr la difusión del complejo hacia el interior de la zeolita, se incorporó al sistema un ión competidor, en este caso el ión amonio (NH_4^+), proveniente del nitrato de amonio (NH_4NO_3), manteniendo una relación moles de ión amonio/moles de sal precursora del metal, en un valor de 10 (Viana y col, 2006).

En el proceso de intercambio se tuvo en cuenta el control del pH en un valor de 7, con el fin de evitar la hidrólisis de los metales al colocar el platino ó cobre a la suspensión conformada por el soporte y el ión competidor. El control del pH se realizó por medio de la adición de hidróxido de amonio (NH_4OH) a una de concentración 1M para subir el pH de la suspensión o por medio de la adición de solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) 2M para bajarlo en los caso que fue necesario.

Una vez controlado el pH del sistema se mantuvo la agitación constante en 200 rpm por 24 horas, finalizado este tiempo, se calentó lentamente el sistema hasta una temperatura entre 50 y 60°C para evaporar la fase acuosa, y por último la muestra fue secada en la estufa a una temperatura de 110°C. (Melo y col, 2002).

III.3.1.2 Introducción de los Metales en los Catalizadores Bimetálicos:

En este punto se describe el método empleado para preparar los catalizadores bimetalicos del tipo platino-cobre/Zeolita, los cuales contienen las siguientes fracciones atómicas de cobre; $X_{\text{Cu}} = 0,2 ; 0,4$ y $0,6$. Al igual que en el caso anterior, se emplearon las mismas sales precursoras de estos metales. Estas especies bimetalicas fueron incorporadas al soporte desaluminado (H-MOR(D)), empleando el método de intercambio-impregnación bajo la modalidad de co-impregnación.

Con la finalidad de obtener las fracciones de cobre requeridas para los catalizadores bimetalicos, se puso en contacto el soporte zeolítico en forma de suspensión acuosa con una solución que contenía ambos precursores metálicos (Pt y Cu). Cabe

mencionar que estos catalizadores bimetálicos se prepararon manteniendo la cantidad de platino fija en 0,5 % (p/p) en el sólido. Luego se incorporó el agente competidor (NH_4NO_3), tal como se realizó en los catalizadores monometálicos, manteniendo en todos los casos el pH controlado en un valor de 7.

Una vez controlado el pH del sistema en todos los catalizadores bimetálicos, se mantuvo en agitación constante de 200 rpm por 24 horas. Culminado este tiempo, se calentó lentamente a una temperatura entre 50 y 60°C, evaporando así la fase acuosa y por último, la muestra fue secada en la estufa a una temperatura de 110°C.(Morales y col, 2003).

III.3.2 Activación de los Catalizadores Bifuncionales

Los catalizadores impregnados tanto mono como bimetálicos no poseen actividad catalítica, por lo que se procedió a su activación por medio de dos etapas: una que comprendió la calcinación bajo una corriente de aire seco con el fin de descomponer los complejos aminos presentes en las sales precursoras de los metales y la segunda que correspondió a la etapa de reducción en atmósfera de hidrógeno seco, con la finalidad obtener la fase metálica en su estado reducido lo que constituirá la fase activa. (Ribeiro y col, 1980).

III.3.2.1 Calcinación de los Catalizadores Bifuncionales:

A continuación se describe de manera detallada el procedimiento a seguir para la calcinación de los catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos:

- Calcinación de los Catalizadores Bifuncionales Monometálicos:

Para la calcinación de los catalizadores monometálicos Pt/H-MOR(D) y Cu/H-MOR(D), se colocó un gramo del catalizador en un reactor de vidrio, haciendo circular un flujo de aire seco a razón de 5,55 mL/s durante toda la calcinación y a una velocidad de calentamiento fija de 1°C/min.

En el caso del catalizador Pt/H-MOR(D), se elevó la temperatura del horno desde 25°C hasta 150°C manteniéndose en este valor durante una hora, luego se incrementó la temperatura desde 150°C hasta 300°C, a razón de 1°C/min, permaneciendo en este valor de 300 °C por cuatro horas. Esta etapa de calcinación para los catalizadores monometálicos se muestra en la figura N°15.

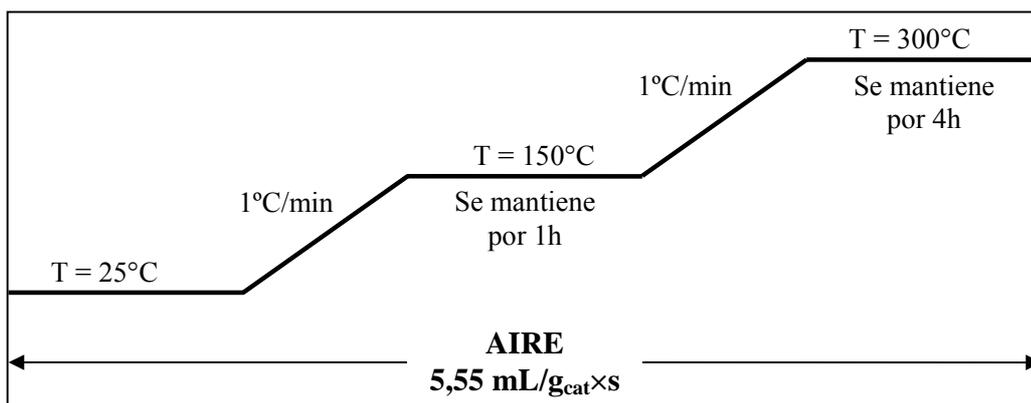


Figura N°15: Rampa de calcinación para el catalizador bifuncional monometálico a base de platino (Pt)

En el caso del catalizador Cu/H-MOR(D), se procedió de la misma manera que con el catalizador Pt/H-MOR(D), con la diferencia de que la temperatura final fue de 500°C, manteniendo este valor por un tiempo de dos horas. La rampa de calcinación correspondiente es mostrada en la figura N° 16:

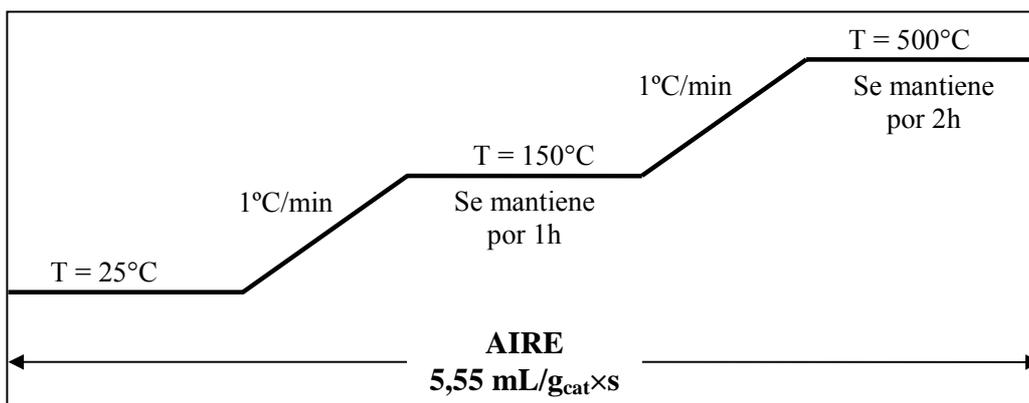


Figura N°16: Rampa de calcinación para el catalizador bifuncional monometálico a base de cobre (Cu)

- Calcincación de los Catalizadores Bifuncionales Bimetálicos:

El procedimiento para realizar la calcincación de los catalizadores Pt-Cu/H-MOR(D) con fracciones atómicas de cobre de 0,2 ; 0,4 y 0,6 es el siguiente:

Para un gramo de catalizador se utilizó un flujo de aire seco de 5,55 mL/s y una velocidad de calentamiento de 1°C/min durante la calcincación. Se aumentó la temperatura del horno desde 25°C hasta 150°C, manteniéndose en este valor durante una hora, luego se incrementó la temperatura desde 150°C hasta 300°C, permaneciendo en este valor por cuatro horas, y por último se elevó desde 300°C hasta 500°C, conservando el valor de 500°C por dos horas. La secuencia de calcincación es mostrada en la figura N°17:

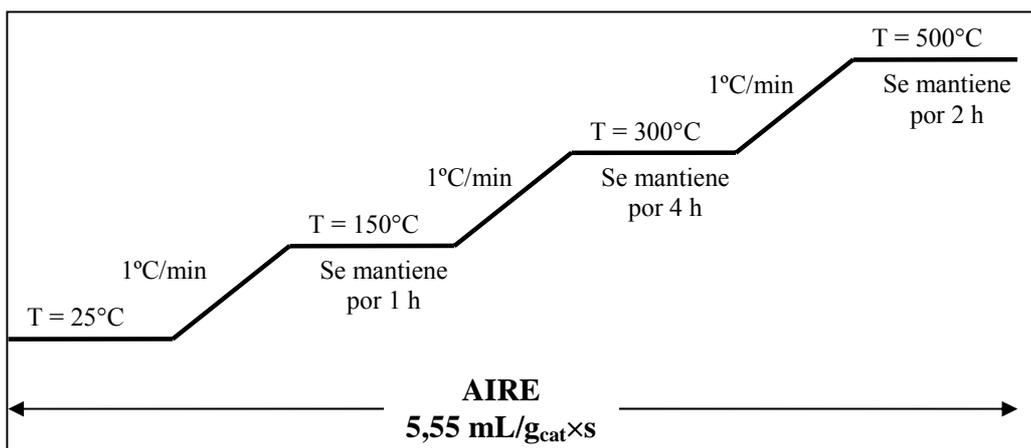


Figura N°17: Secuencia de calcincación para los catalizadores bifuncionales bimetálicos a base de platino (Pt) y cobre (Cu)

III.3.2.2 Reducción de los Catalizadores Bifuncionales:

Una vez terminada la etapa de calcincación de los catalizadores, se procedió a su reducción. Para un gramo de catalizador bifuncional se hizo circular una corriente de hidrógeno seco a un flujo de 333 ml/min y se elevó la temperatura a una velocidad de 1°C/min. El calentamiento del horno fue desde 25°C hasta 150°C, manteniéndose allí por un período de dos horas, luego se aumentó la temperatura de 150°C a 500°C a

1°C/min y se mantuvo en 500°C por seis horas (Ribeiro, 1980). El esquema de reducción es mostrado en la figura N°18:

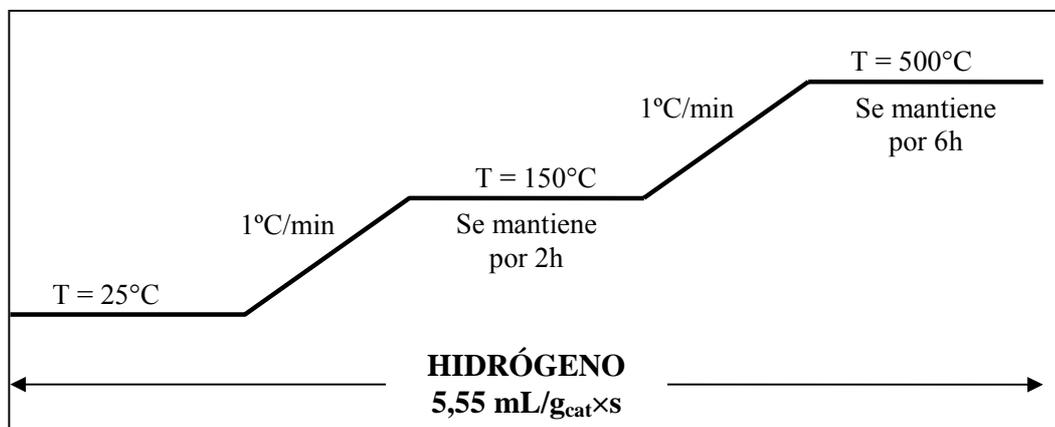


Figura N°18: Esquema de reducción para los catalizadores bifuncionales mono y bimetalicos

III.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES:

Con la finalidad de obtener información detallada acerca de las características y propiedades físico-químicas de los catalizadores bifuncionales preparados, se realizaron las siguientes técnicas de análisis:

III.4.1 Análisis Físico-químicos:

La caracterización físico-química de los catalizadores preparados se hizo por medio de distintas técnicas de análisis instrumental, las cuales se realizaron en los laboratorios del Instituto Universitario de Tecnología de la Región Capital “Dr. Federico Rivero Palacio” (IUT-RC), del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y en el Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP). A continuación se muestran las distintas técnicas empleadas, la información obtenida de cada una de ellas y las condiciones de los equipos donde se elaboraron.

III.4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de Difracción de Rayos X (DRX) se realizó con el objetivo de verificar si las propiedades cristalinas del soporte desaluminado no hallan colapsado. El análisis es realizado por el método de polvo, en el cual el sólido es finamente triturado en un mortero y colocado en un portamuestra, para luego hacerlo interaccionar con la radiación $K\alpha$ del cátodo de cobre. Los patrones de difracción obtenidos serán comparados con difractogramas característicos reportados en la literatura o por el del soporte sin tratamiento (Baerlocher, 2001).

Los difractogramas correspondientes al soporte se obtuvieron en un equipo Marca Philips, Modelo PW-1840, tal como se muestra en la figura N°19. El mismo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Caracterización Físico-Química de Materiales Cerámicos del IUT-RC y opera a las siguientes condiciones:

- ✓ Rango de barrido: 4° - 80°
- ✓ Radiación del tubo de cobre $k\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$
- ✓ Voltaje: 40Kv
- ✓ Amperaje: 20mA
- ✓ Tamaño de paso: 0.02 $2\theta/s$

Los difractogramas son procesados en el equipo por medio del programa de difracción analítica de polvos Difrac-plus.



Figura N°19: Difractómetro de Rayos-X, Marca Philips, Modelo PW-1840.

III.4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se le realizó al soporte zeolítico y a los catalizadores bifuncionales, para verificar la morfología y cuantificar los elementos presente en la superficie de los mismos. El equipo donde se hizo este análisis en un Microscopio Electrónico de Barrido Marca Philips Modelo XL-30 (Figura N° 20), el cual está ubicado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del IUT-RC.

Para poder realizar la Microscopía de Barrido se debe tratar previamente la muestra, para ello se dispone de una pequeña cantidad del soporte o del catalizador en polvo y se coloca sobre una rejilla que posteriormente se inmersa en una solución de alcohol al 30%, luego se aplica un ultrasonido por un lapso de 5 minutos, culminado este tiempo se toma una porción con una pipeta y se aplica una gota sobre un portamuestra de poliuretano cubierto con oro o níquel.



Figura N°20: Microscopio Electrónico de Barrido y Dispersión de Energía de Rayos X, Marca Philips Modelo XL-30

III.4.1.3 Análisis Químico por Absorción Atómica (AA)

La técnica Análisis Químico por Emisión o Absorción Atómica, aportó la información necesaria sobre la composición elemental de la muestra. Se aplicó el

análisis para hallar el porcentaje elemental de Si, Al y Na correspondientes al soporte a medida que se evaluaban las diferentes etapas de la modificación de la zeolita mordenita, también se empleó para determinar la composición de la fase metálica de Cu incorporados al soporte.

Este análisis fue efectuado en un Espectrómetro de Emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), marca Jovin Yvon 24 con monocromador secuencial, tal como se muestra en la figura N°21, el mismo consta de un nebulizador en V y una cámara nebulizadora tipo Scott el gas empleado para formar el plasma es argón, las condiciones a las cuales opera el equipo son:

Flujo de gas plasmógeno: 15 l/min.

Flujo del nebulizador: 0.8 l/min.

Este análisis se llevó a cabo en el Centro de Química Analítica (CQA), Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.



Figura N°21: Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), marca Jovin Yvon 24.

III.4.1.4 Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X (XPS)

Con Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se puede determinar las especies que están presentes a nivel superficial en los catalizadores bifuncionales monometálicos o bimetálicos. Adicionalmente se puede conocer la cantidad y el

estado de oxidación de cada una de las especies metálicas presentes en el catalizador bifuncional.

Los catalizadores bifuncionales son analizados en el Espectrómetro Fotoelectrónico de Rayos X Marca VG Scientific, Modelo ESCALAB 220i-XL, tal como se muestra en la figura N°22, el mismo se encuentra localizado en el Laboratorio de Microscopia del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Los espectros obtenidos son procesados por el software Eclipse V2.1 rev07.

Las condiciones bajo las cuales opera el equipo son las siguientes:

- ✓ Resolución del equipo: 0.8 - 1.2 eV
- ✓ Ultra alto vacío: $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-11}$ mbar
- ✓ Área de análisis: $2 \cdot 3 \text{ mm}^2$
- ✓ Fuente: Aluminio/Magnesio
- ✓ Energía de excitación por radiación: $\text{AlK}\alpha = 1486.6\text{eV}$ y $\text{MgK}\alpha = 1253.6\text{eV}$



Figura N°22: Equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, Marca VG Scientific, Modelo ESCALAB 220i-XL

III.4.1.5 Adsorción Física de Nitrógeno (BET)

Dado las condiciones en las que realizaron las modificaciones al soporte zeolítico y la incorporación de las fases metálicas en él mismo, se debe determinar si hubo cambios en el área superficial específica, este análisis se efecto adsorbiendo físicamente nitrógeno (N_2) a una temperatura de -196°C , empleando el método de BET.

El equipo empleado es el analizador de Área Superficial Especifica Marca Micromeritics, Modelo 2300 FlowsorbII (Figura N°23) ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Química del IUT-RC .



Figura N°23: Equipo de Adsorción Física de Nitrógeno, Marca Micromeritics, Modelo 2300

El análisis se realiza bajo las siguientes condiciones de operación:

- ✓ Tiempo de análisis promedio: 2,5h
- ✓ Peso de la muestra promedio: 150 mg
- ✓ Temperatura: -196°C
- ✓ Incremento de volumen máximo: 0,001 a 999,00 cm^3/g
- ✓ Temperatura del baño de análisis promedio: -196°C
- ✓ Cantidad de dosis de gas promedio: 15 $\text{cm}^3/\text{min.g}$ STP

III.4.1.6 Quimisorción de Hidrógeno:

La Quimisorción de Hidrógeno se realizó con la finalidad de evaluar el comportamiento de las especies quimisorbidas, esta técnica es específica y solo ocurre si el adsorbato es capaz de formar un enlace químico con el adsorbente, desde este punto de vista con ella se puede determinar el área superficial de un componente, en este caso particular de la fase metálica presente en el soporte zeolítico (Izquierdo,2004).

El equipo empleado es el analizador de Adsorción Química de marca Micromeritics, modelo ASAP 2020C (figura N°24) y se encuentra ubicado en el Laboratorio de Caracterización de Catalizadores de INTEVEP.

El análisis se realiza bajo las siguientes condiciones de operación:

- ✓ Tiempo de análisis promedio: 5 h
- ✓ Peso de la muestra promedio: 200 mg
- ✓ Temperatura: 34°C
- ✓ Cantidad de dosis de gas promedio: 15 cm³/min.g STP



Figura N°24: Equipo de Adsorción Química de Hidrógeno, Marca Micromeritics, Modelo 2020C

III.4.1.7 Espectroscopia Infrarroja (IR):

La espectroscopia infrarroja permite observar cambios en los modos vibracionales correspondientes a la estructura, por lo tanto este análisis complementaría los resultados que arroja el DRX.

Para realizar este análisis se empleó un equipo de espectroscopia infrarroja, marca Spectrometor Perkin Elmer, tal como se muestra en la figura N°25, el cual está ubicado en el Laboratorio de Química Analítica del IUT-RC.

Para realizar el espectro infrarrojo el sólido se debe mezclar con una cantidad de KBr (seco), a fin de darle resistencia mecánica a la pastilla, la cual se prepara utilizando una prensa, luego la pastilla se colocó en un soporte para muestras sólidas y se le mide el espectro infrarrojo dentro del rango de 300 a 1300 cm^{-1} .



Figura N°25: Espectrómetro de Infrarrojo, Marca Spectrometor Perkin Elmer.

III.4.2 Evaluación a través de la Reacción de Hidrogenación de Tolueno:

En esta etapa se evaluó la actividad hidrogenante que poseen los catalizadores bifuncionales preparados. Previo a la reacción de hidrogenación del tolueno, se realizó la reducción de 50 mg de cada catalizador bifuncional según el programa mostrado en la figura N°18. Una vez obtenido los diferentes catalizadores en su forma activa, se evaluaron sus respectivas actividades en la hidrogenación de tolueno, bajo las condiciones estándar mostradas a continuación (Melo y col, 2002):

- ✓ Temperatura de Reacción: 110°C
- ✓ Relación de Presiones Parciales H_2 /tolueno: 4
- ✓ Presión Total: 1 atm
- ✓ Velocidad Espacial Horaria en Peso (VEHP): 21.5 h^{-1}

A estas condiciones se lograron determinar los flujos volumétricos de tolueno e hidrógeno que se detallan en el Anexo N°5. Esta reacción se llevó a cabo en un reactor tubular de vidrio, colocado en un horno refractario Lindberg modelo 847 con controlador de temperatura, además se dispuso de una bomba perfusora marca B-Braun Melsungen, la cual se encargó de alimentar el tolueno al reactor. La salida de

este reactor se conectó a un cromatógrafo de gases HP Series II, con un detector de ionización a la llama (FID) con una columna capilar cromatográfica HP PONA de 0,20 mm de diámetro y 50 m de largo. El cromatógrafo a su vez está conectado a un integrador HP 3395 del cual se pudo obtener en cada caso los cromatogramas de las corrientes de los productos provenientes del reactor. El sistema de reacción de la hidrogenación de tolueno se muestra en la figura N°26:

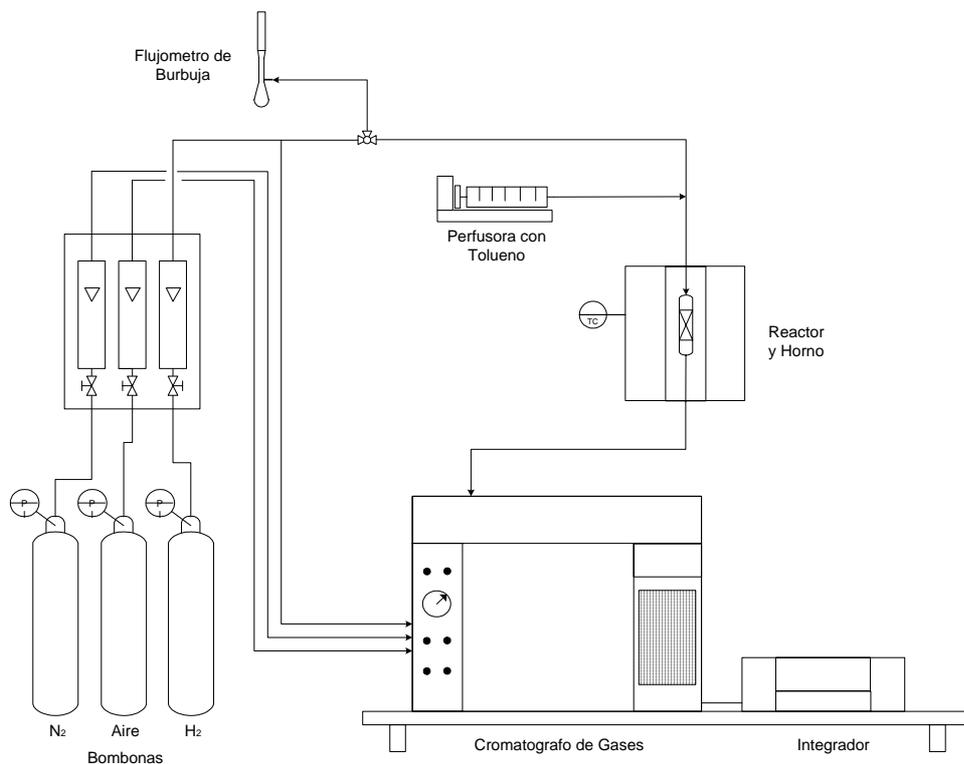


Figura N°26: Esquema del sistema de reacción de la hidrogenación de tolueno.

Las condiciones de análisis para el cromatógrafo se muestran a continuación:

- ✓ Presión en la línea: N₂ = 34 psi; H₂ = 9 psi; Aire = 16 psi.
- ✓ Presión en la cabeza de la columna: 23 psi.
- ✓ Flujo en la columna: 2,40 mL/min
- ✓ Flujo en la columna + gas auxiliar: 20mL/min
- ✓ Temperatura del horno: 130°C (isotérmico)

- ✓ Temperatura del inyector: 250°C
- ✓ Temperatura del detector: 250°C
- ✓ Tiempo de inyección: 5s

Las condiciones de análisis para el integrador se muestran a continuación:

- ✓ Zero: 0,162
- ✓ Atenuación (ATT2 ↑): 12
- ✓ Velocidad del papel (CHT SP): 0,4
- ✓ Área rechazada (AR REJ): 0
- ✓ Ancho del pico (PK WD): 0,01
- ✓ Sensibilidad (THRSH): 1

III.5 REACCIÓN DE HIDROISOMERIZACIÓN DE N-PENTANO:

En esta sección se explicará el procedimiento a utilizar con el fin de llevar a cabo la reacción de hidroisomerización de n-pentano, empleando para ello los catalizadores bifuncionales preparados y caracterizados en las secciones anteriores. Específicamente con la reacción se pretendió evaluar el efecto de las interacciones metal-soporte en el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) de los diferentes catalizadores preparados.

Previo a la reacción de hidroisomerización, se procedió a reducir 50 mg de cada catalizador bifuncional según el esquema mostrado en la figura N° 18. Una vez obtenido el catalizador en su forma reducida o activa, se establecieron las condiciones de reacción (Calcurían, 2007):

- ✓ Relación de Flujo nH_2/nC_5 : 3,82
- ✓ Temperatura de Reacción: 280°C
- ✓ Presión Total: 1 atm
- ✓ Velocidad Espacial Horaria en Peso (VEHP): $3,74 h^{-1}$

Con estas condiciones fue posible determinar los flujos de n-pentano e hidrogeno para dicha reacción a través del Anexo N°6. El equipo donde se llevó a cabo la reacción de hidroisomerización del n-pentano se encuentra ubicado en el Laboratorio de Catálisis y Nuevos Sólidos del Instituto Tecnológico Universitario "Dr. Federico Rivero Palacios" (IUT-RC). Para llevar a cabo la reacción, se cargó 50 mg de cada catalizador en un reactor tubular de vidrio, el cual se colocó dentro de un horno refractario Lindberg modelo 847 con control de temperatura, además se dispuso de un saturador sumergido en un baño de hielo y sal a una temperatura de -5°C , el cual se encargó de alimentar el n-pentano y el hidrogeno al reactor de acuerdo a la relación molar H_2/nC_5 establecida. El efluente del reactor fue acoplado a un cromatógrafo de gases HP Series II, con detector de ionización a la llama (FID) y una columna capilar cromatográfica Chrompack CP- Al_2O_3 PLOT con KCL fundido, de 0,32 mm de diámetro y 50 m de largo, el cual realizó el análisis de los productos provenientes de la salida del reactor. El cromatógrafo a su vez se conectó a un integrador HP 3395; con el cual se pudieron obtener los cromatogramas correspondientes a los efluentes provenientes del reactor. El sistema de reacción de la hidroisomerización del n-pentano se muestra en la figura N° 27.

Las condiciones de análisis en el cromatógrafo se muestran a continuación:

- ✓ Presión en la línea: $\text{N}_2 = 34$ psi ., $\text{H}_2 = 9$ psi ., Aire = 16 psi
- ✓ Presión en la cabeza de la columna: 23 psi
- ✓ Temperatura inicial del horno: 110°C
- ✓ Tiempo inicial: 4 min
- ✓ Razón de calentamiento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- ✓ Temperatura final del horno: 150°C
- ✓ Tiempo final: 13 min
- ✓ Temperatura del inyector: 250°C
- ✓ Temperatura del detector: 250°C
- ✓ Tiempo de inyección: 5s

Las condiciones de análisis en el integrador se muestran a continuación:

- ✓ Zero: 3.984
- ✓ Atenuación (ATT2 ↑): 10
- ✓ Velocidad del papel (CHT SP): 0,4
- ✓ Área rechazada (AR REJ): 0
- ✓ Ancho del pico (PK WD): 0,01
- ✓ Sensibilidad (THRSH): 3

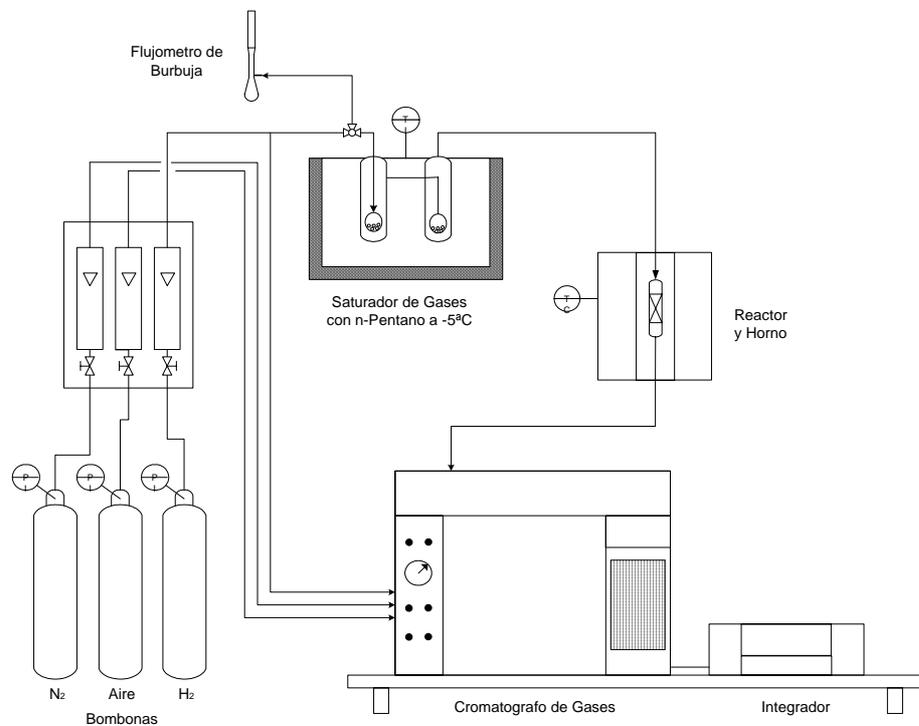


Figura N° 27: Esquema del sistema de reacción de la hidroisomerización de n-pentano

Una vez evaluados todos los catalizadores bifuncionales tanto monometálicos como bimetalicos, se procedió a seleccionar el catalizador que arrojó mejores resultados en cuanto a actividad catalítica, selectividad y conversión de n-pentano. Posteriormente a este catalizador seleccionado se le realizaron pruebas de variación de temperatura y

velocidad espacial para obtener las condiciones óptimas en la reacción de hidroisomerización del n-pentano. El procedimiento se describe a continuación:

III.5.1 Determinación de la Temperatura Óptima de la Reacción de Hidroisomerización de n-Pentano:

Previo a la reacción de hidroisomerización, se redujo el catalizador bifuncional seleccionado, según el esquema mostrado en la figura N° 18. Una vez obtenido el catalizador en su forma reducida o activa, se establecieron las siguientes condiciones de reacción:

- ✓ Relación de Flujo nH_2/nC_5 : 3,82
- ✓ Presión total: 1 atm
- ✓ Velocidad Espacial Horaria en Peso (VEHP): $3,74h^{-1}$

En este caso, la temperatura de reacción fue el parámetro a estudiar, evaluando su efecto sobre la reacción de hidroisomerización de n-pentano. Los niveles de temperatura evaluados fueron: 260, 280 y 300 °C respectivamente y los equipos donde se llevó a cabo esta reacción fueron los mismos descritos en la sección III.5.

III.5.2 Obtención de la Velocidad Espacial Horaria en Peso (VEHP) Óptima de la Reacción de Hidroisomerización de n-Pentano:

Al igual como se explicó en la sección III.5.1, se redujo primero el catalizador bifuncional seleccionado, según el esquema mostrado en la figura N° 18. Una vez obtenido el catalizador en su forma reducida o activa, se establecieron las siguientes condiciones de reacción:

- ✓ Relación de Flujo nH_2/nC_5 : 3,82
- ✓ Presión total: 1 atm
- ✓ Temperatura de Reacción: 280°C

En este caso, la velocidad espacial fue el parámetro a estudiar, evaluando su efecto sobre la reacción de hidroisomerización de n-pentano para el catalizador

seleccionado. Los valores de velocidad espacial evaluados fueron: 37,4; 18,70; 7,48; 3,74h⁻¹, estos valores se obtuvieron variando la masa del catalizador. Los equipos donde se llevó a cabo esta reacción y el procedimiento a seguir fueron los mismos descritos en la sección III.5.1.

III.6 MEDICIÓN Y DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES CATALITICAS DE LAS REACCIONES EN ESTUDIO.

El procedimiento para el cálculo de los parámetros catalíticos: actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores bifuncionales en la reacción de hidroisomerización de n-pentano y en la reacción de hidrogenación de tolueno se describe en las siguientes secciones:

III.6.1 Actividad:

Según Gómez y col (2006) una vez obtenidos los cromatogramas de los productos de reacción para cada catalizador evaluado, se procedió al cálculo de la conversión de n-pentano ó la correspondiente al tolueno, según se diera el caso. Para cada tiempo de inyección de los efluentes del reactor, se asumió que la cantidad de cada compuesto en la muestra es proporcional al área de su pico cromatográfico, por lo que se pudo aplicar el método de normalización simple de áreas. Este cálculo se realizó por medio de la siguiente expresión:

$$X_{R_i} = \frac{A_T - A_{R_i}}{A_T} \times 100 \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

X_{R_i} : Porcentaje Másico de conversión del Reactivo “i” (%)

A_{R_i} : Área del pico correspondiente al Reactivo “i” (adim)

A_T : Área total de picos (adim)

La actividad para cada catalizador bifuncional evaluado en ambas reacciones se determinó mediante la ecuación N° 1, que se encuentra en la sección II.2 del Marco Referencial.

III.6.2 Selectividad:

La selectividad se determinó sólo para la reacción de transformación de n-pentano ya que en la reacción de hidrogenación de tolueno se obtiene únicamente metilciclohexano como producto de reacción.

El estudio de la selectividad hacia cada uno de los productos provenientes de la transformación de n-pentano, específicamente isopentano, productos totales de craqueo y productos totales de oligomerización, se llevó a cabo por medio de la variación de la velocidad espacial de cada uno de los catalizadores bifuncionales preparados, según la metodología descrita en la sección III.5.2 con el fin de determinar un valor común de conversión de n-pentano, que para este estudio fue de 15% para todos los catalizadores y a partir de allí determinó la selectividad hacia los diferentes productos antes mencionados. Según Gómez y col (2006) dicho cálculo se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$S_{P_i} = \frac{A_{P_i}}{A_T - A_{C_5}} \times 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

S_{P_i} : Selectividad hacia el producto "i" (% másico)

A_{P_i} : Área del pico correspondiente al producto "i" (adim)

A_{C_5} : Área del pico correspondiente al n-pentano (adim)

III.6.3 Índice de Estabilidad:

Para realizar el estudio de la estabilidad de cada uno de los catalizadores durante su tiempo de uso en la reacción de hidroisomerización de n-pentano, se determinó el índice de estabilidad que se define, según Morales y col (2003) como la relación de actividad a los 120 minutos de reacción a la actividad inicial mediante la siguiente expresión:

$$E = \frac{A_{120}}{A_0} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde:

E : Índice de Estabilidad del catalizador (adim).

A_{120} : Actividad del catalizador a los 120 minutos de la reacción (mol/(g.h))

A_0 : Actividad al menor tiempo de uso del catalizador del catalizador (mol/(g.h)).

CAPITULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos durante el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado, los cuales se muestran en cuatro secciones: La primera corresponde a la caracterización fisicoquímica del soporte modificado, la segunda sección presenta la caracterización fisicoquímica de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos preparados, en la tercera sección se evalúa la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales preparados a través de la reacción modelo de hidrogenación de tolueno y por último, se analizan los parámetros catalíticos (actividad, selectividad y estabilidad) en la reacción de hidroisomerización de n-pentano.

IV.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DEL SOPORTE ZEOLÍTICO.

En el desarrollo de esta investigación se contempló la preparación de la H-mordenita con una relación atómica de Si/Al comprendida entre 10 y 20, a partir de la modificación de la zeolita sódica comercial disponible. Por ende, la variación de parámetros indicativos de cambios en la morfología del sólido y la obtención de este soporte zeolítico con las características deseadas, se verificó por medio de la caracterización fisicoquímica a través de técnicas como: microscopía electrónica de barrido (MEB) y dispersión de energía de rayos X (EDX), análisis químico por absorción atómica (AA), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (IR) y determinación del área superficial específica (BET), las cuales permitieron evaluar el impacto de los procesos de modificación de la zeolita original.

IV.1.1 Difracción de Rayos X (DRX):

Para la evaluación de cristalinidad del soporte después del tratamiento de desaluminación, se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX), donde los valores de cristalinidad del sólido se obtuvieron por comparación de la suma de las

intensidades de los picos de difracción de la muestra desaluminada respecto a la mordenita sódica comercial, la cual se toma como la muestra patrón.

En la figura N° 28 se presentan los difractogramas de rayos X de la mordenita sódica comercial (Na-MOR) y de la mordenita desaluminada (H-MOR(D)), respectivamente.

En dicha figura se puede observar que los difractogramas son esencialmente similares ya que los mismos no presentan cambios significativos en las intensidades de los picos característicos de la zeolita tipo mordenita después de la desaluminación y no existe un cambio brusco de la línea base, lo que sugiere que con este tratamiento no se destruyó ni colapsó la estructura del soporte. La evaluación del grado relativo de cristalinidad dio 92% para la mordenita desaluminada, cuyo cálculo se puede detallar en el anexo N°7, siendo importante señalar que la pérdida de cristalinidad fue de 8% aproximadamente, valor que se considera aceptable teniendo en cuenta el tipo de tratamiento al que fue sometido el sólido (Gómez y col, 2006).

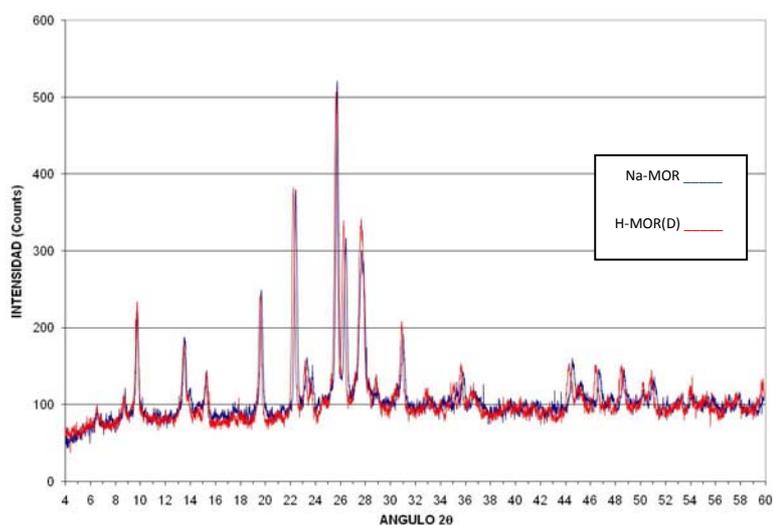


Figura N° 28: Difractograma de rayos X mordenita sódica comercial y de la mordenita desaluminada.

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

Con la técnica de microscopía electrónica de barrido se pudo determinar la morfología de la superficie de los sólidos, complementando su alcance mediante la técnica de dispersión de rayos X, con la cual se cuantificaron los elementos de interés presentes en la superficie del soporte zeolítico, silicio (Si), aluminio (Al) y sodio (Na). En la tabla N°2 se muestra la caracterización por EDX de la mordenita en su forma amoniacal y desaluminada con la relación silicio-aluminio (Si/Al) correspondiente a cada uno de estos soportes, el cálculo de la relación atómica Si/Al aluminio se presenta a detalle en el anexo N°8.

Tabla N°2: Resultados de la Caracterización del soporte por Dispersión de Energía de Rayos X.

Soporte	Porcentajes Atómicos (%)			Relación
	Si	Al	Na	Atómica Si/Al
Mordenita forma Amoniacal	43,9	6,3	nd*	6,9
Mordenita Desaluminada	47,0	4,0	nd*	11,8

*nd: "no detectable para esta técnica."

Los resultados obtenidos por EDX muestran que la mordenita sódica comercial sufrió cambios con respecto a la cantidad de silicio y aluminio presentes en su estructura. Por esta técnica no se pudo cuantificar los iones de sodio ya que no fueron detectados, se presume que es bajo debido a la pequeña cantidad de este elemento que se encuentra presente en la superficie, tanto en la zeolita comercial como en zeolita la amoniacal, ya que el método no detecta concentraciones menores a 2% en peso de un elemento. Con respecto al aumento del porcentaje de iones de silicio y de la disminución de los iones de aluminio en la superficie del soporte, se podría decir que con el tratamiento de desaluminación con ácido fuerte diluido se pudo remover parcialmente los iones de aluminio del soporte. Luego de realizados estos procesos de modificación en el sólido se puede afirmar que este método de desaluminación fue

satisfactorio, logrando alcanzar una relación atómica Si/Al de aproximadamente 12, la cual está dentro del rango de 10 y 20 planteado en los objetivos.

En la figura N° 29 se muestran las micrografías correspondientes a la mordenita sódica (Figura N° 29.a) y a la mordenita desaluminada (Figura N° 29.b), allí se observa que los valores de tamaño promedio de cristal para ambos sólidos coinciden en 1,9 μm , y no varía con los tratamientos de intercambio iónico y desaluminación empleados. La mordenita tiene una alta resistencia a tratamientos con ácidos fuertes sin destrucción de la estructura, según la clasificación de la estabilidad de las zeolitas en su forma acida realizada por McDaniel y Maher (1976) y por ello se mantiene la morfología en esta zeolita.

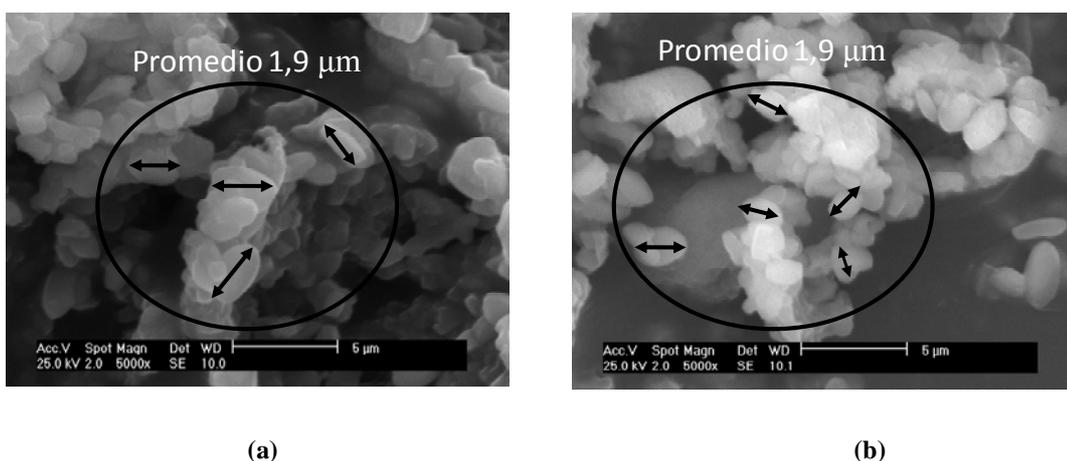


Figura N° 29: Micrografía obtenida para: (a) mordenita sódica y (b) mordenita desaluminada.

IV.1.3 Análisis Químico por Absorción Atómica (AA):

El análisis químico por absorción atómica permitió conocer los valores experimentales de silicio, aluminio y sodio presentes en el soporte zeolítico. A continuación se presentan los resultados correspondientes a dicha caracterización.

Los resultados mostrados en la tabla N°3, permiten decir que mediante el intercambio iónico efectuado a la zeolita mordenita sódica comercial se logró remover un

porcentaje de sodio de 99,7 %, lo cual indica que este tratamiento fue eficaz para llevar a la zeolita sódica a la forma amoniacal, y así conferirle acidez a dicha zeolita.

Tabla N°3: Resultados de la caracterización del soporte zeolítico por Absorción Atómica:

Soporte	Porcentajes en Peso (%)			Relación
	Si	Al	Na	Atómica Si/Al
Mordenita Sódica Comercial	-	-	6,390	6,9
Mordenita forma Amoniaca	-	-	0,013	-
Mordenita Desaluminada	31,00	2,30	-	12,9

También se puede observar en la tabla N°3, un aumento en la relación atómica de silicio-aluminio de 6,9 para la zeolita original a un valor aproximado de 13 en la muestra desaluminada, indicando que el tratamiento de desaluminación con ácido fue efectivo, además este resultado es similar al obtenido por la técnica de EDX. Los cálculos de la relación atómica Si/Al aluminio se presenta a detalle en el anexo N°8.

IV.1.4 Espectroscopía Infrarroja (IR)

A continuación se presentan resultados de los análisis de espectroscopía infrarroja realizados a la zeolita mordenita, tanto en su forma sódica como en su forma desaluminada, cabe destacar que este análisis es totalmente cualitativo, ya que sólo proporciona información con respecto a los cambios ocurridos en la estructura y no los cuantifica.

La figura N°30 evidencia que la zeolita no tratada presenta características espectrales, tal como desplazamiento de las bandas de vibración estructural y ensanchamiento, que son comunes al patrón de Raman, cuyo espectro para la mordenita se ilustra en el anexo N°9. Sin embargo se observa, por una parte, deformación en la estructura de la región espectral hasta aproximadamente 1300 cm^{-1} y para mayores frecuencias, se muestran vibraciones simétricas de la estructura.

Ahora bien, la zeolita desaluminada muestra mayores niveles de intensidad y una mejor definición en las bandas de vibración estructural, lo que indica la modificación en su estructura, a la vez de un incremento en el grado de perfección del cristal y la reducción del número de defectos. El desplazamiento de las frecuencias de vibración también permite revelar cambios en la relación Si/Al intrarreticular.

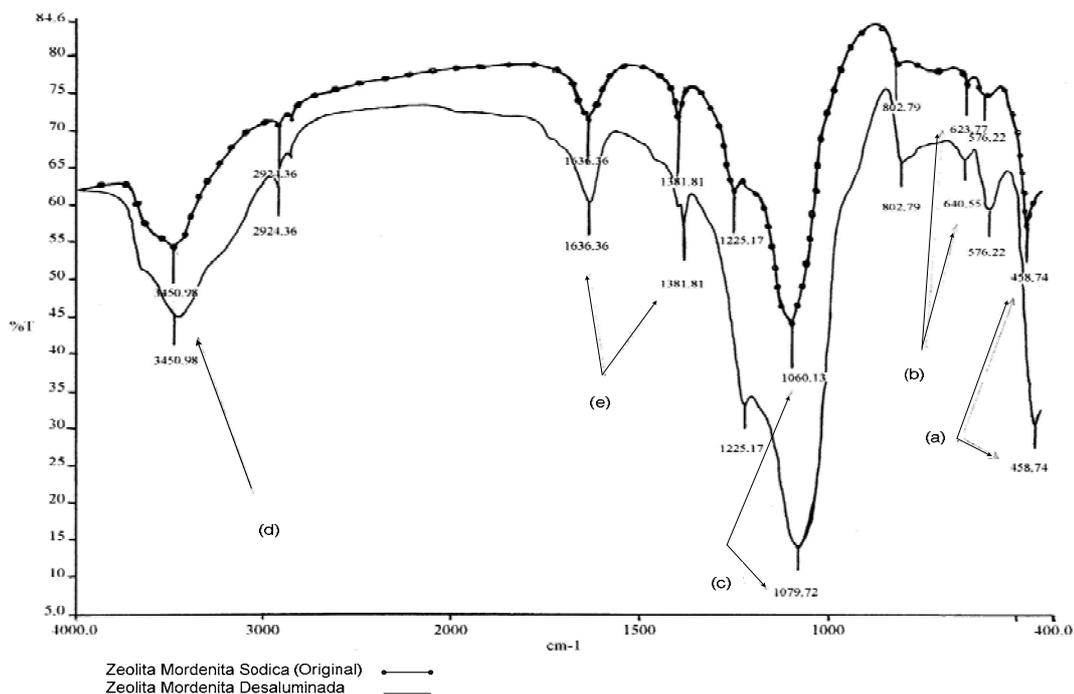


Figura N°30: Espectro de la zeolita mordenita sódica comercial y la zeolita mordenita desaluminada.

El aumento de la intensidad entre las bandas 400 y 500 cm^{-1} (a) de la mordenita desaluminada se debe a la deformación de los enlaces Si-O y Al-O en la estructura, donde se nota un desplazamiento de las frecuencias de vibración estructural simétricas entre 600 y 650 cm^{-1} , reportando un valor de 624 cm^{-1} para la zeolita sódica y un valor de 641 cm^{-1} (b) para la desaluminada, con una mayor intensidad para la zeolita tratada que para la sódica. En la frecuencia de vibración estructural asimétrica que se encuentra entre 1050 y 1100 cm^{-1} (c), también se evidencia un desplazamiento de las bandas, el soporte sin tratar se encuentra en 1060 cm^{-1} y el desaluminado en 1080 cm^{-1} , además de un aumento de la intensidad. Estos cambios

en las frecuencias de vibración estructural evidencian un cambio de la relación silicio-aluminio intrarreticular, además el aumento de las frecuencias de vibración en la zeolita desaluminada respecto a la sódica, se debe a la disminución de la fracción de aluminio intrarreticular después del tratamiento; según Giannetto (1990) las frecuencias de vibración aumentan linealmente al disminuir la fracción de aluminio intrarreticular. Por otro lado, el aumento de la intensidad y la mejor definición de las bandas de vibración estructural de la zeolita desaluminada indica que no se produjeron cambios significativos ni pérdidas de cristalinidad en la desaluminada y que no hubo un colapso en la estructura de la zeolita después del tratamiento ácido, lo cual explicaría el aumento de la relación Si/Al de 5 a 13 después del tratamiento de desaluminación.

Con respecto a los picos ubicados en las bandas 3450 cm^{-1} (d), estos indican la presencia de hidratos del grupo OH lo que permite inferir que la zeolita está en su forma protónica o ácida. Los picos que se encuentran en las bandas 1382 y 1636 cm^{-1} (e) se deben a la presencia de moléculas de agua, indicando que el soporte está en su forma hidratada.

IV.1.5 Determinación del Área Superficial por Adsorción de Nitrógeno (BET):

Para determinar el área superficial específica (BET) de la zeolita sódica y desaluminada, se utilizó la adsorción física de nitrógeno a -196°C , lo que permitió verificar que estos soportes no presenten una porosidad bloqueada hacia las moléculas de nitrógeno. En la tabla N°4 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla N°4: Resultados de la caracterización por área superficial específica (BET):

Características	Mordenita Sódica	Mordenita Desaluminada
Área Superficial BET (m^2/g)	464	524
Volumen de Poro (cm^3/g)	0,195	0,238

Como se puede apreciar en la tabla N°4, los resultados de área superficial específica para la mordenita desaluminada ($524\text{m}^2/\text{g}$) es mayor en un 15% que la de la mordenita sódica, así mismo se observa un aumento en el volumen de poro desde $0,195\text{cm}^3/\text{g}$ de la mordenita sódica a $0,238\text{cm}^3/\text{g}$ para la mordenita tratada. Este incremento tanto en el área superficial como en el volumen de poro puede ser atribuido, según Viswanadham (2006), a la apertura de los canales secundarios o bolsillos laterales bloqueados por componentes amorfos provenientes de las síntesis de dicha zeolita, ya que la desaluminación ocurre con mayor facilidad en estos canales y a su vez, la formación de microporos más grandes que los canales por donde ocurre la desaluminación. López y col (2000), afirman también que este comportamiento es normal en mordenitas desaluminadas, trayendo como consecuencia la transformación del sistema poroso de la mordenita de unidimensional a bidimensional (en lo que se refiere a difusión de moléculas), al conectar los bolsillos laterales con los canales principales de la zeolita. Estos nuevos canales facilitarían la difusión de moléculas de hidrocarburos, especialmente para isómeros ramificados, lo cual indica que el tratamiento con ácido fuerte diluido logró incrementar el área superficial del soporte zeolítico en estudio.

En la tabla N°5 se muestra en forma resumida los resultados importantes de la caracterización del soporte obtenido (H-mordenita desaluminada), en base a los resultados aportados por las distintas técnicas de caracterización.

En función de la caracterización mostrada en tabla N°5, es importante señalar de manera general, que el tratamiento de modificación aplicado a la mordenita sódica comercial generó los cambios deseados en su estructura, respecto al aumento de la relación silicio/aluminio intrarreticular ($\text{Si}/\text{Al}\approx 13$), sin pérdida significativa de la cristalinidad y una mayor área superficial específica, permitiendo mejorar las características del sólido para su aplicación como soporte catalítico.

Con las relaciones Si/Al calculadas se puede hallar la fórmula de malla de la mordenita tanto original a través de su forma amoniacal, como la desaluminada,

sabiendo que la misma está constituida por 48 tetraedros, por lo que su fórmula será: $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{48-x}\text{O}_{96}$ (Giannetto, 1990), el cálculo se muestra en el anexo N° 10, estas fórmulas indica que existe menor número de tetraedros de aluminio después del tratamiento.

Tabla N° 5: Resultados de la caracterización del soporte

Soporte (Mordenita)	Área Superficial Específica (m²/g)	Relación Si/Al Superficial (EDX)	Relación Si/Al Intrarreticular (AA)	%Crista- linidad (DRX)	Formula del Soporte
Comercial Na-MOR	464	6,9	-	100	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{42}\text{O}_{96}$
Desaluminada H-MOR(D)	524	11,8	12,9	91,9	$\text{H}_4\text{Al}_4\text{Si}_{44}\text{O}_{96}$

IV.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES:

Tal y como fue ampliamente descrito en la metodología, una vez caracterizado y comprobado el efecto de la desaluminación sobre el soporte, se procedió impregnar a la zeolita con distintas relaciones de platino y cobre, para así cumplir con los objetivos de este trabajo especial de grado. Posteriormente se verificó que estas relaciones impregnadas fueran similares a las calculadas y el efecto de la impregnación sobre el soporte a través de las siguientes técnicas: dispersión de energía de rayos X (EDX), determinación del área superficial específica por adsorción de nitrógeno (BET), absorción atómica (AA) y quimisorción de hidrógeno.

Con el fin de verificar relaciones atómicas de los metales empleados en la impregnación se utilizaron las siguientes técnicas:

IV.2.1 Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

Esta técnica permitió identificar y cuantificar los elementos presentes en la superficie de cada catalizador bifuncional, los resultados obtenidos de porcentaje en peso de cada metal se muestran a continuación en la tabla N°6.

Como se puede observar los valores obtenidos por esta técnica no coinciden con los nominales calculados e impregnados a los soportes, estas desviaciones pudieran obedecer a que las micrografías tomadas a cada catalizador no representan el total de la superficie estudiada. A pesar que con esta técnica no se logró cuantificar de manera eficiente la cantidad de metales en la superficie de cada catalizador, los resultados obtenidos indican que ellos se encuentran presentes en la superficie de los mismos, por lo que se puede decir que el método utilizado para la impregnación de los soportes garantiza la presencia de estos metales a nivel superficial. Sin embargo, los resultados obtenidos por EDX no permiten aseverar que el método para introducir la fase metálica al soporte fue efectivo.

Tabla N°6: Porcentaje de la fase metálica presente en los catalizadores, analizados por EDX.

Catalizador	%p/p Pt		%p/p Cu	
	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental
Pt/H-MOR(D)	0,5	1,54	-	-
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,2	0,5	1,06	0,04	0,00
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4	0,5	1,15	0,11	0,35
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,6	0,5	1,25	0,25	0,43

IV.2.2 Análisis Químico por Absorción Atómica (AA).

El análisis por espectroscopía de absorción atómica permitió conocer los valores reales de los porcentajes de cobre presentes en los catalizadores bimetalicos Pt-Cu/H-MOR(D) con fracciones atómicas de cobre del orden de 0,2 y 0,4.

Los resultados obtenidos en la tabla N°7 muestran que el método utilizado para la incorporación de la fase metálica es bastante confiable debido a que se lograron obtener catalizadores bimetalicos con una diferencia pequeña entre los valores teóricos y los experimentales de porcentaje en peso de cobre que determinó esta técnica, debido a que la misma cuantificó dicho metal en toda la estructura del sólido y no solo a nivel superficial como la técnica de EDX.

Tabla N°7: Porcentaje de cobre presente en los catalizadores bimetalicos.

Catalizador	%p/p Cu	%p/p Cu
	Calculado	Experimental
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,2	0,04	0,03
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4	0,11	0,09

IV.2.3 Determinación del Área Superficial Específica por Adsorción de Nitrógeno (BET):

Luego de la impregnación del soporte desaluminado se determinó el área superficial específica a los catalizadores preparados para establecer la posibilidad o no, de la porosidad del soporte. La tabla N°9 muestra los resultados obtenidos para todos los catalizadores bifuncionales. En todos los catalizadores preparados la presencia de los metales incorporados no afectó el área superficial específica de estos sólidos, lo que indica que no hubo bloqueo en los poros o canales externos de la estructura zeolítica al incorporar tales metales.

IV.2.4 Quimisorción de Hidrógeno:

La técnica de quimisorción de hidrógeno proporciona una medida de la dispersión de la fase metálica sobre el soporte, ya que valora la cantidad de hidrógeno adsorbido por el metal, que en el caso de este estudio se trata del platino. Dicho análisis se efectuó para el catalizador monometálico (Pt/H-MOR(D)) y para un catalizador bimetálico (Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4). En la tabla N° 8 se muestran los resultados obtenidos por esta técnica.

Además de los porcentajes de dispersión obtenidos por quimisorción, en esta tabla también se muestran otros parámetros de gran importancia como la relación molar Cu/Pt y la cantidad de moles adsorbidos de H₂ por gramo de catalizador en la quimisorción. El análisis de quimisorción de hidrógeno provee información sobre el número de centros metálicos en los soportes, y además permite inferir sobre las interacciones entre los metales que fueron incorporados al soporte zeolítico.

Tabla N°8: Quimisorción de H₂ y dispersión la fase metálica para catalizadores de Pt y Pt-Cu soportados en H-mordenita.

Catalizador	Cu/Pt	μmol H ₂ /g _{Cat}	% Dispersión Metálica
Pt/H-MOR(D)	0,00	10,3	81
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4	0,67	4,23	20

Los porcentajes de dispersión metálica se muestran en la tabla N°8, observando que el catalizador monometálico de platino (Pt/H-MOR(D)) presenta un alto porcentaje de dispersión metálica y de consumo de hidrógeno, comparado este valor reportado con otros estudios de sistemas metálicos Pt-Cu como el de Melo y col (2002) y Derouane y col (2000), existe similitud ya que ellos logran las más altas dispersiones metálicas en los catalizadores monometálicos a base de platino, este es el comportamiento esperado ya en éste catalizador no se incorporo el segundo metal,

que podría ser el que interfiera con la adsorción de hidrógeno. Por otro lado el catalizador de Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4 presenta una dispersión de 19,73 %, este decrecimiento brusco puede ser causado por un efecto electrónico, según Derouane y col (2000) al adicionar cobre como segundo metal y aumentar la relación Cu/Pt en el soporte zeolítico se modifican las propiedades electrónicas del platino, reduciendo la afinidad de este por el hidrógeno, por lo que sería conveniente corroborar esta propuesta de Derouane midiendo los catalizadores de Pt-Cu/H-MOR(D) 0,2 y Pt-Cu/H-MOR(D) 0,6 ya que estos poseen relaciones molares de Cu/Pt 0,24 y 1,54 respectivamente. Con el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,6 la relación molar es mayor que la del catalizador bimetalico con fracción atómica de 0,4 y su consumo de hidrogeno y dispersión metálica debería ser de menor valor, mientras que con el de Pt-Cu/H-MOR(D) 0,2 debería arrojar un valor de dispersión metálica y consumo de hidrógeno mayor que la que presentó el catalizador de Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4. Para obtener la tendencia de dispersión metálica o consumo de hidrógeno en función de la relación molar Cu/Pt se deberían completar las mediciones por esta técnica a los catalizadores restantes incluyendo el de Cu/H-MOR(D), para poder aseverar que dicha tendencia disminuye al aumentar el contenido de cobre en el soporte, y así estudiar otros efectos como el geométrico reportados por los autores antes mencionados, cuando se aumenta la fracción de cobre por encima de 0,5.

En la tabla N°9 se muestran los resultados más importantes de la caracterización de los catalizadores bifuncionales preparados, en base a los resultados aportados por las distintas técnicas de caracterización.

A través de la caracterización mostrada en tabla N°9, es importante señalar de forma general, que el método utilizado para la incorporación de la fase metálica fue eficaz, además los metales incorporados no afectaron el área superficial específica de los catalizadores, con respecto a los resultados obtenidos de quimisorción faltaría hacer otras técnicas, tales como: Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS), Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y Reducción a Temperatura

Programada (TPR), para complementar el análisis y aseverar el comportamiento de los catalizadores bimetálicos.

Tabla N°9: Caracterización fisicoquímica de los catalizadores bifuncionales preparados

Catalizador	ASE (m ² /g)	% Dispersión Metálica	%p/p Cu
H-MOR(D)	524	-	-
Pt/H-MOR(D)	540	80,7	-
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,2	520	-	0,03
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4	515	19,7	0,09
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,6	508	-	-
Cu/H-MOR(D)	534	-	-

Con la técnica de XPS se aportaría información sobre los estados de oxidación de los metales presentes, esta técnica aunque fue realizada habría que repetirla ya que los resultados obtenidos por ella no fueron satisfactorios para los catalizadores bifuncionales preparados y no se logró detectar los metales impregnados a nivel superficial.

IV.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD HIDROGENANTE DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES.

La actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos preparados se evaluó con la reacción de hidrogenación de tolueno, esta reacción es importante tenerla en cuenta ya que guarda relación con el número de centros metálicos activos y la capacidad hidrogenante de cada uno de los catalizadores. En tal sentido, se determinó la actividad hidrogenante inicial (AH₀) a partir de la evolución de la conversión en función del tiempo de uso del catalizador

mostrada en el Anexo N°11, extrapolada a tiempo cero para todos los sólidos bifuncionales preparados. Los resultados obtenidos para la hidrogenación de tolueno junto con la dispersión metálica de cada uno de los catalizadores se muestran en la tabla N°10.

Se puede observar en esta tabla, que los valores de actividad hidrogenante inicial disminuyen a medida que se incrementa la cantidad de cobre en los catalizadores Pt-Cu/H-MOR(D) con fracciones atómicas de Cu desde 0 hasta 0,6, se observa que el catalizador Cu/H-MOR(D) no presenta actividad hidrogenante alguna, evidenciando así que cobre no es capaz de hidrogenar a las condiciones de la reacción (temperatura 110°C, relación de presiones parciales H₂/tolueno igual a 4, presión total de 1 atm y VEHP de 21.5h⁻¹). Según Derouane y col (2000) y Melo y col (2002) esta reducción en la capacidad hidrogenante podría ser atribuido en un principio a una disminución de la dispersión del platino como consecuencia de la adición de cobre o a la presencia de un efecto electrónico y/o geométrico.

Tabla N°10: Actividad inicial de la reacción de hidrogenación de tolueno y porcentaje de dispersión la fase metálica.

Catalizador	AH₀ (mol/h*g)	μmol H₂/g_{Cat}	% Dispersión Metálica
Pt/H-MOR(D)	0,125	10,3	80,68
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,2	0,091	-	-
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4	0,075	4,23	19,73
Pt-Cu/H-MOR(D) 0,6	0,067	-	-
Cu/H-MOR(D)	0,000	-	-

Comparando la tendencia de la actividad inicial en la hidrogenación de tolueno y la dispersión metálica en función de la fracción atómica de cobre se puede decir que las dos disminuyen a medida que aumenta la cantidad de cobre agregada al soporte, siendo estas consecuentes con los resultados presentados por Melo y col (2002).

IV.4 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES PREPADADOS EN LA HIDROISOMERIZACIÓN DE N-PENTANO.

Se estudió la variación de la conversión en la reacción de hidroisomerización de n-pentano en función del tiempo de uso del catalizador, con la finalidad de determinar la influencia del cobre y el platino sobre los parámetros catalíticos de: actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores bifuncionales del tipo monometálicos (Pt/MOR(D) y Cu/MOR(D)) y bimetálicos (Pt-Cu/MOR(D)) con fracciones atómicas de cobre del orden de 0,2; 0,4 y 0,6. Esta reacción se llevó a cabo a nivel de laboratorio partiendo de n-pentano e hidrógeno con el fin de producir isopentano. Bajo las condiciones descritas en la sección III.5 del capítulo III, que fueron establecidas con base en trabajos previos.

Los resultados obtenidos con esta reacción son mostrados de la siguiente forma: primero se presenta la evaluación de los parámetros catalíticos de los distintos catalizadores preparados a una temperatura y velocidad espacial fija, luego se muestra la comparación de los parámetros catalíticos del catalizador con mejor actividad, selectividad hacia isopentano y estabilidad a distintas temperaturas, en un rango comprendido entre 260 y 300°C y velocidades espaciales variables entre 3,74 y 37,4 h⁻¹.

IV.4.1 Evaluación de los parámetros catalíticos de todos los catalizadores preparados.

En esta sección se presentan los resultados de la evaluación de los parámetros catalíticos de los catalizadores preparados, en la reacción de conversión de n-pentano a una temperatura de 280°C y velocidad espacial de 3,74 h⁻¹.

IV.4.1.1 Actividad:

En la figura N°31 se muestran las curvas de conversión global de n-pentano en función del tiempo de uso del catalizador tanto para el soporte H-MOR(D) como para los catalizadores bifuncionales del tipo monometálicos (Pt/H-MOR(D) y Cu/H-MOR(D)) y bimetalicos Pt-Cu/H-MOR(D) con fracciones atómicas de cobre de 0,2; 0,4 y 0,6.

En esta figura se puede observar que la prueba realizada al soporte H-MOR(D) presenta la conversión a los 5 minutos de uso del catalizador más baja comparado con los catalizadores con fase activa, cuyos valores son más altos indicando que una vez incorporado el metal al soporte, la actividad de los catalizadores aumenta al establecerse el carácter bifuncional de los mismos. Por otra parte, se nota que todos los catalizadores presentan una buena estabilidad a lo largo del tiempo de uso, en especial las curvas correspondientes a los catalizadores bimetalicos con fracciones atómicas de cobre de 0,2 y 0,4, respectivamente.

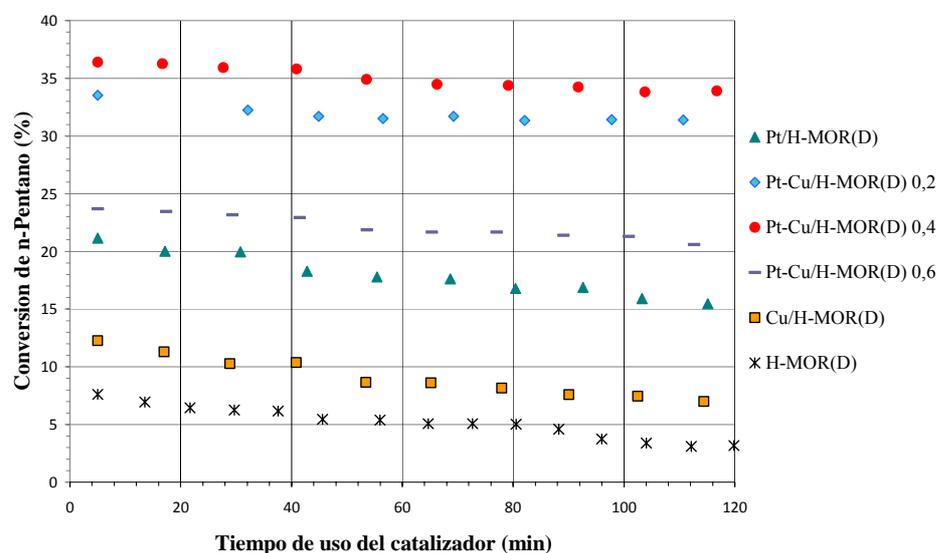


Figura N°31: Conversión global del n-pentano en función del tiempo de uso del catalizador a una temperatura de 280°C y una VEHP de 3,74 h⁻¹.

A partir de estas curvas fue posible determinar la conversión inicial de n-pentano (X_0) de los catalizadores evaluados, realizando la extrapolación de las curvas de desactivación a un tiempo de reacción igual a cero. Una vez determinado estos valores, se calcularon sus actividades iniciales (A_0), donde se detalla un cálculo tipo para el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4 en el Anexo N°12.

En la figura N°32 se puede observar que el catalizador bimetalico con una fracción de cobre de 0,4 es el que presenta la mayor actividad inicial en la reacción de transformación del n-pentano, seguido por el catalizador con fracción de cobre de 0,2, y luego por el de 0,6, mientras que el catalizadores monometálicos de platino y cobre y presentan valores de conversión inicial que están por debajo al valor obtenido por los catalizadores bimetalicos.

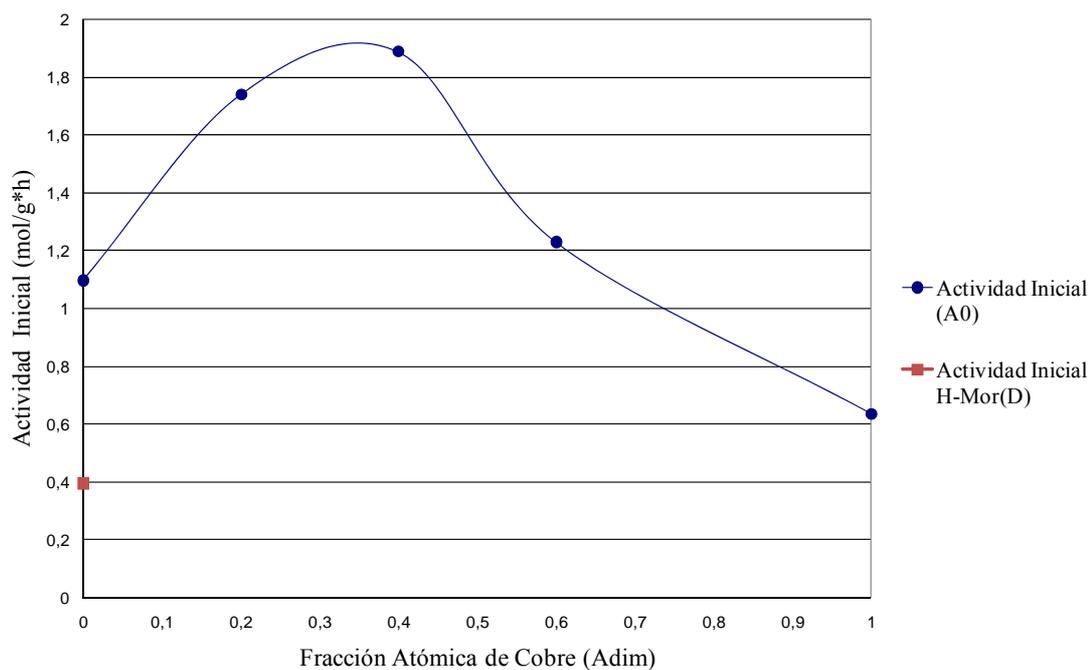


Figura N°32: Actividad inicial de la reacción de hidroisomerización en función de la fracción atómica de cobre en los catalizadores bifuncionales a una temperatura de 280°C y una VEHP de 3,74 h⁻¹.

Con estos resultados es posible inferir que efectivamente la incorporación de cobre en los catalizadores bifuncionales aumenta la actividad de estos sólidos alcanzando un

máximo valor hasta una fracción de cobre de 0,4 y a partir de allí decrece la actividad hasta una fracción de cobre igual a 1. Esta tendencia puede estar atribuida, según Derouane y col, (2000) a que el aumento en la cantidad de cobre hasta un valor de fracción atómica de 0,4 se pueden producir interacciones del tipo electrónico entre las partículas de platino y cobre, en la que este segundo metal estaría aportando densidad electrónica al platino, de manera que este decrece su poder hidrogenolizante, es decir, la capacidad de romper las moléculas de n-pentano en compuestos de menor peso molecular por medio de la reacción de hidrogenólisis, lo que traería como consecuencia un aumento en la actividad deshidrogenante del metal, permitiendo una mayor producción de intermediarios olefinicos (en este caso el penteno). Por otro lado, el comportamiento observado para los catalizadores con fracciones de cobre mayores que 0,6, pudiera atribuirse, tal como lo señalan Melo y col (2002) al hecho de que se estarían formando partículas bimetálicas sobre las cuales se tendría un posible efecto del tipo geométrico, en el cual habría un recubrimiento de los centros metálicos por parte de átomos de cobre, produciendo una disminución en la actividad hidrogenante de estos sólidos, provocando a su vez, una merma en la producción de penteno, intermediario necesario para el rearrreglo esquelético en los sitios ácidos del catalizador.

IV.4.1.2 Selectividad:

Para analizar el comportamiento de este parámetro catalítico, se clasificaron los productos de la reacción en tres grupos: los de menor peso molecular al isopentano o productos de craqueo ($<C_5$), el isopentano (iC_5) y los de mayor peso molecular u oligómeros ($>C_5$).

La figura N°33 presenta el porcentaje de selectividad hacia los distintos productos de reacción en función de la fracción atómica de cobre a una conversión de n-pentano de 15% para los diferentes catalizadores preparados. Tal como se muestra en esta figura, se produce un incremento en la selectividad hacia el isopentano para los catalizadores bifuncionales a medida que se aumenta la cantidad de cobre desde 0 hasta 0,4,

mientras que hay un decrecimiento en la formación de este compuesto para los sólidos con fracciones de cobre mayores que 0,4.

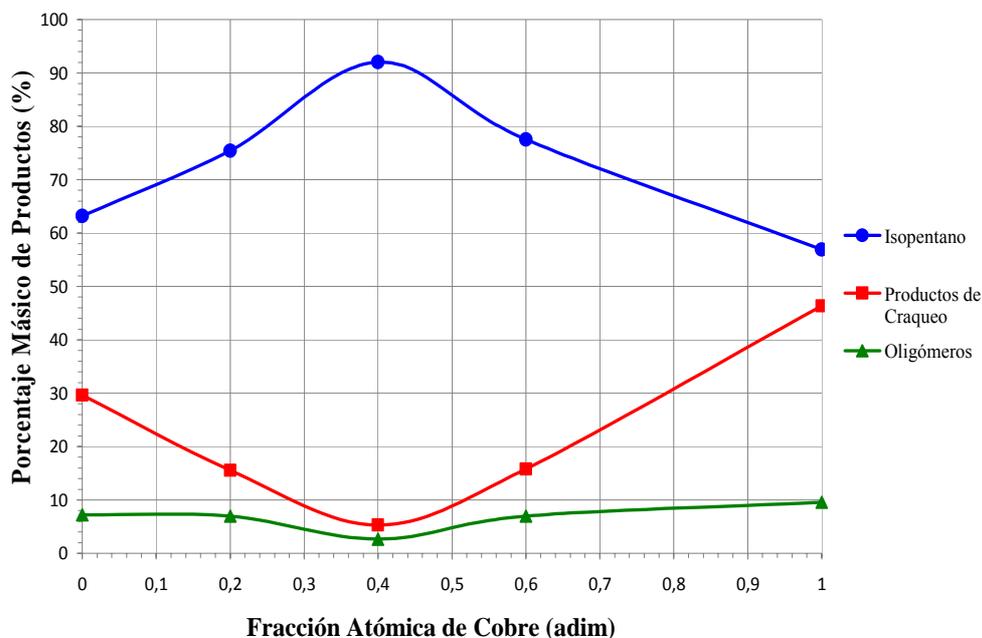


Figura N°33: Selectividad hacia productos de reacción en función de la fracción atómica de cobre a una conversión de n-pentano de 15% y a una temperatura de 280°C.

Este comportamiento podría deberse, tal como reportan Hamid y col (2000), a que la adición de cobre inhibe la hidrogenólisis sobre los sitios metálicos por interacciones del tipo electrónico con el platino, reduciendo la formación de productos entre C₁-C₄ por un lado, y aumentando la capacidad de deshidrogenación de n-pentano para producir penteno, por el otro, el cual representa la primera etapa en el mecanismo de hidroisomerización. Los autores antes mencionados, sugieren que cuando el cobre es agregado como promotor, se produce una disminución de la acidez del catalizador debido a que posibles iones Cu⁺² contribuyen a neutralizar sus sitios ácidos, favoreciendo la formación de los iones carbenio (C₅⁺) para su posterior isomerización en dichos sitios para dar la parafina ramificada. Este hecho provocaría un incremento en el balance función hidrodeshidrogenante/función ácida, dado que el mecanismo de

hidroisomerización se maximiza con un alto poder hidrodeshidrogenante y un bajo grado de acidez, permitiendo afirmar que estas funciones están bien balanceadas en el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4, razón por la cual se estaría incrementando la formación de isopentano, el cual llega a un valor máximo de 93% aproximadamente.

Lo anteriormente descrito explica la razón del por que disminuye la selectividad hacia productos de craqueo, tal como se observa en esta figura para los catalizadores bifuncionales con fracciones atómicas de cobre desde 0 hasta 0,4%, alcanzando un valor mínimo de aproximadamente 5% para el catalizador bimetálico Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4.

Por otro lado, el decrecimiento en la selectividad hacia el isopentano para los catalizadores con fracciones de cobre mayores de 0,6 se podría atribuir un posible efecto geométrico del cobre sobre el platino, lo cual estaría ocasionado un desbalance de las funciones ácida y metálica en estos catalizadores con exceso de sitios ácidos, aumentando la tendencia de comportamiento hacia sólidos ácidos monofuncionales donde los iones carbenio intermediarios se estarían craqueando en mayor cantidad sobre los sitios ácidos del catalizador, justificando así, el incremento en el porcentaje másico de productos de craqueo.

Con respecto a la selectividad hacia productos más pesados que el C₅, en este caso oligómeros, para todos los catalizadores bifuncionales, se obtuvieron valores muy bajos para todos catalizadores con valores inferiores al 10%, alcanzando un mínimo de 2% para el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4. Estos compuestos podrían formarse por medio de la dimerización entre el penteno, que es altamente reactivo y el ión carbenio, formando iones cardenio del tipo lo que a su vez se estaría craqueando sobre los sitios ácidos del catalizador obteniéndose principalmente componentes entre 3 y 4 átomos de carbono, y probablemente mayores que C₅, explicando además la alta selectividad hacia los productos de craqueo comparada con la lograda hacia los oligómeros. La selectividad de la H-MOR (D) es solo a productos de craqueo.

IV.4.1.3 Estabilidad:

El desarrollo de catalizadores bifuncionales persigue como objetivo elaborar catalizadores que tengan las características más deseables, en cuanto a alta actividad, alta selectividad hacia el producto de interés, así como una excelente estabilidad en función del tiempo en uso. El índice de Estabilidad como fue mencionado en el capítulo III se define como la relación de actividad a los 120 minutos de reacción a la actividad inicial.

En la figura N°34, se presenta el Índice de Estabilidad medido a los 120 min de reacción para cada uno de los catalizadores bifuncionales evaluados en el presente estudio, en función de su contenido de cobre.

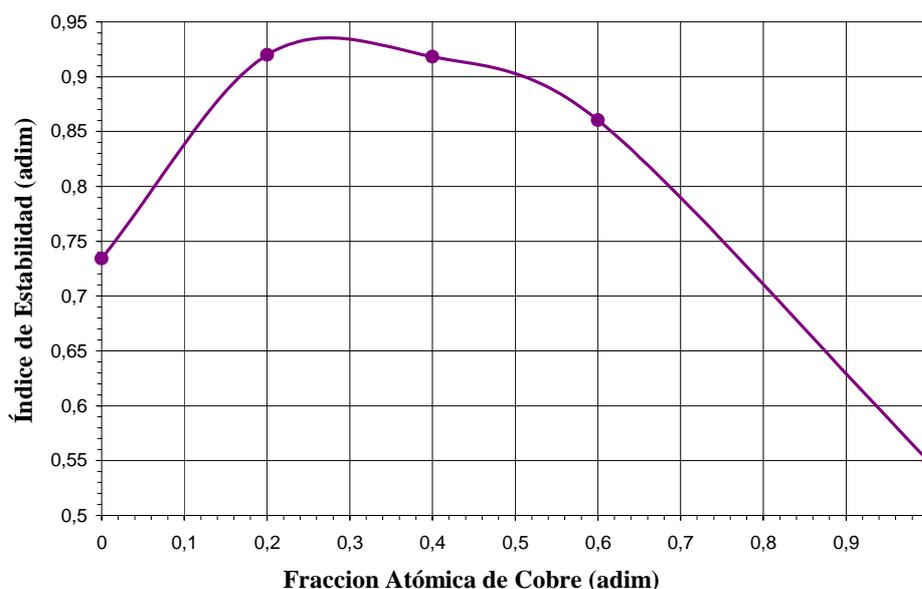


Figura N°34: Índice de Estabilidad a los 120 minutos de reacción en función de la fracción atómica de cobre, a una temperatura de 280°C.

Puede apreciarse en esta figura un aumento en el índice de estabilidad de los catalizadores bifuncionales con fracciones atómicas de cobre desde 0 hasta 0,4, obteniéndose que los catalizadores con las fracciones de 0,2 y 0,4 poseen los mayores

índices con muy poca diferencia entre ambos, seguida por una disminución de este índice para fracciones de cobre mayores a 0,4. Estos resultados pueden ser explicados en términos de la capacidad que posee cada uno de estos sólidos para generar intermediarios olefinicos que no pueden ser transformados en el producto final de interés. A medida que se incrementa la fracción de cobre desde 0 hasta 0,4, se van reduciendo las reacciones de craqueo y oligomerización, lo cuales son los precursores de la formación residuos de carbón (coque) responsables de la rápida desactivación del catalizador, debido a que los catalizadores se hacen más selectivos hacia la producción de isopentano y por lo tanto varía poco su actividad a los 120 minutos de uso del catalizador. Lenor y col (2005) explican que éste fenómeno de desactivación en la transformación de n-pentano se debe a la deposición de coque, cubriendo los sitios ácidos y posiblemente los sitios metálicos del catalizador, produciendo una disminución de la acidez del soporte y bloqueo de su estructura porosa. Sin embargo, a medida que se va incrementando la cantidad de cobre para los catalizadores, el índice de estabilidad tiende a disminuir a causa de la mayor generación de productos de craqueo por la disminución de los sitios metálicos activos, ya que la actividad dependería básicamente de los sitios ácidos de estos sólidos.

Una vez evaluados y estudiados todos los parámetros catalíticos de actividad, selectividad y estabilidad para todos los catalizadores bifuncionales preparados, se puede afirmar que el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) con fracción atómica de cobre igual a 0,4, es el que presenta mayor actividad catalítica, así como también una alta selectividad al producto de interés y una alta estabilidad durante su tiempo de uso, por lo que se decidió seleccionarlo para realizar un estudio detallado de la influencia de la temperatura y velocidad espacial en las propiedades catalíticas de este catalizador.

IV.4.2 Evaluación de los parámetros catalíticos del catalizador seleccionado a diferentes niveles de temperatura.

A continuación se presentan los resultados de la evaluación de los parámetros catalíticos del catalizador bimetálico de fracción atómica de cobre igual a 0,4 (Pt-

Cu/MOR(D) 0,4), en la reacción de hidroisomerización del n-pentano a temperaturas de 260, 280 y 300°C y a una velocidad espacial de 3,74 h⁻¹.

IV.4.2.1 Actividad

En la figura N° 35 se muestran la conversión global de n-pentano en función de la temperatura de reacción para el catalizador bifuncional y bimetálico Pt-Cu/H-MOR(D) con fracción atómica de cobre de 0,4:

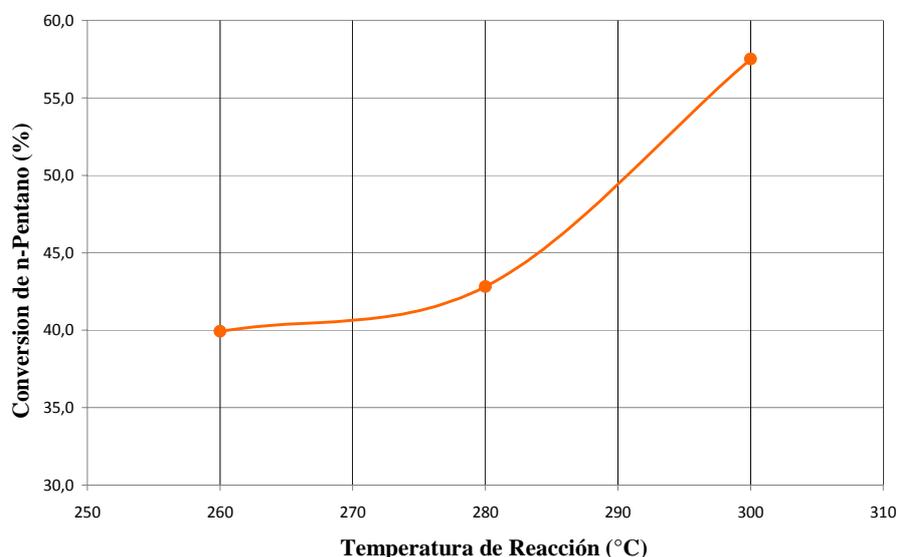


Figura N°35: Conversión total de n-pentano en función de la temperatura de reacción para el catalizador bifuncional Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4 a una VEHP de 3,74 h⁻¹.

Tal como se observa en esta figura, existe un aumento de la conversión a medida que se incrementa la temperatura de reacción, lo cual es un comportamiento esperado debido a que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, ya que la ecuación de Arrhenius plantea la relación directamente proporcional entre la constante de velocidad, k y la temperatura: $k = Ae^{-E_a/RT}$, donde A es el factor pre-exponencial y E_a es la energía de activación (Castellan,1987). Por ende, al aumentar la temperatura, se

favorece la deshidrogenación de pentano y se forman más olefinas y con ello la conversión porque se generan productos de craqueo e isómeros.

IV.4.2.2 Selectividad:

Los resultados de distribución de productos obtenidos para el catalizador bifuncional Pt-Cu/H-MOR(D) con fracción atómica de cobre de 0,4 en función de la temperatura de reacción se muestran a continuación en la figura N°36:

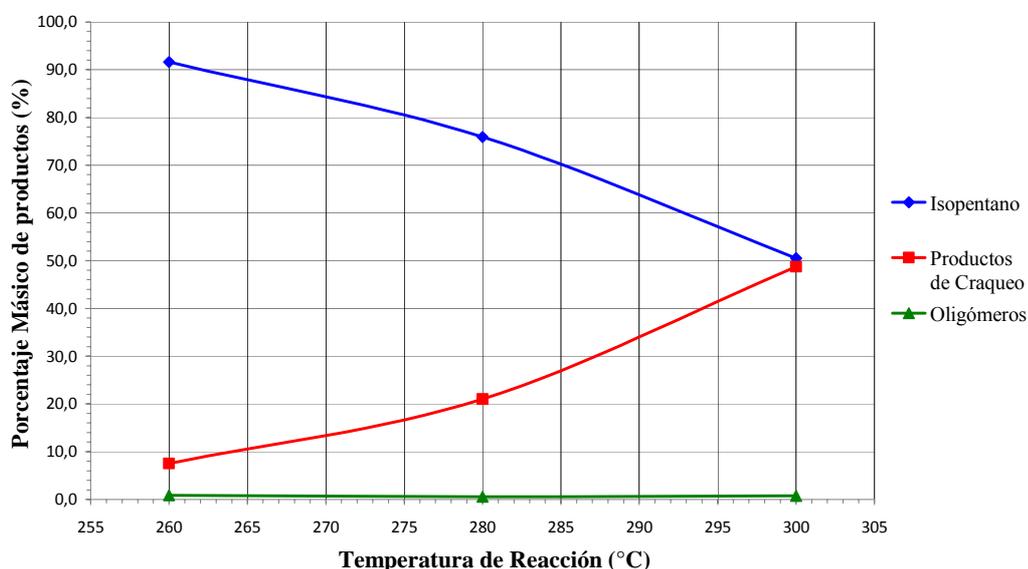


Figura N°36: Selectividad a distintos productos de reacción en función de la temperatura de reacción para el catalizador bifuncional de Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4.

En esta figura se puede observar que el catalizador en estudio presenta una alta selectividad hacia el isopentano con un valor superior al 90% para una temperatura de 260°C; sin embargo se observa también que dicha selectividad luego comienza a descender a medida que se aumenta la temperatura hasta un valor de 50% en 300°C, aunado al aumento gradual en la obtención de productos de craqueo desde 260°C hasta 360°C. Gómez y colaboradores (2006) indican que esto puede ser debido a que con un aumento de la temperatura se favorece en los sitios ácidos el rompimiento de

los iones carbenio intermediarios más que el rearrreglo para producir el isopentano, justificándose además la razón del aumento de la conversión total de n-pentano con la temperatura. En cuanto a la baja formación de oligómeros que se observa en la figura N°36, se puede inferir que para el caso específico de este catalizador la selectividad hacia productos de oligomerización es prácticamente nula y poco sensible al aumento de temperatura.

Dado el comportamiento en cuanto a actividad y selectividad hacia el producto de interés para el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4, se puede deducir que la mejor temperatura para llevar a cabo la reacción de hidroisomerización de n-pentano es de 260°C, a pesar que posee una menor conversión, pero poco significativa con respecto a la evaluada a 280°C y presentar la selectividad hacia el isopentano más alta que el resto de las temperaturas de reacción, además de una mínima formación de productos de craqueo y oligómeros.

IV.4.3 Evaluación de los parámetros catalíticos del catalizador seleccionado a diferentes niveles de velocidad espacial.

Se estudió el efecto de la velocidad espacial sobre los parámetros catalíticos del catalizador bimetalico de fracción atómica de cobre igual a 0,4 (Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4), en la hidroisomerización del n-pentano a una temperatura fija de 280°C y velocidades espaciales de 37,4; 18,70; 7,48 y 3,74h⁻¹.

IV.4.3.1 Actividad:

En la figura N° 37 se muestran la curva de conversión global de n-pentano en función de la Velocidad Espacial Horaria en Peso para el catalizador bifuncional Pt-Cu/H-MOR(D) con fracción atómica de cobre de 0,4.

Puede apreciarse que la conversión de n-pentano disminuye al aumentar la velocidad espacial; este comportamiento es el esperado ya que al disminuir la velocidad espacial se incrementa el tiempo de contacto y por lo tanto, la conversión. Gómez y colaboradores (2006) reportan que desde ese punto de vista de rendimiento de un

proceso comercial, velocidades espaciales bajas implica una menor capacidad de transformación del reactivo por unidad de masa del catalizador.

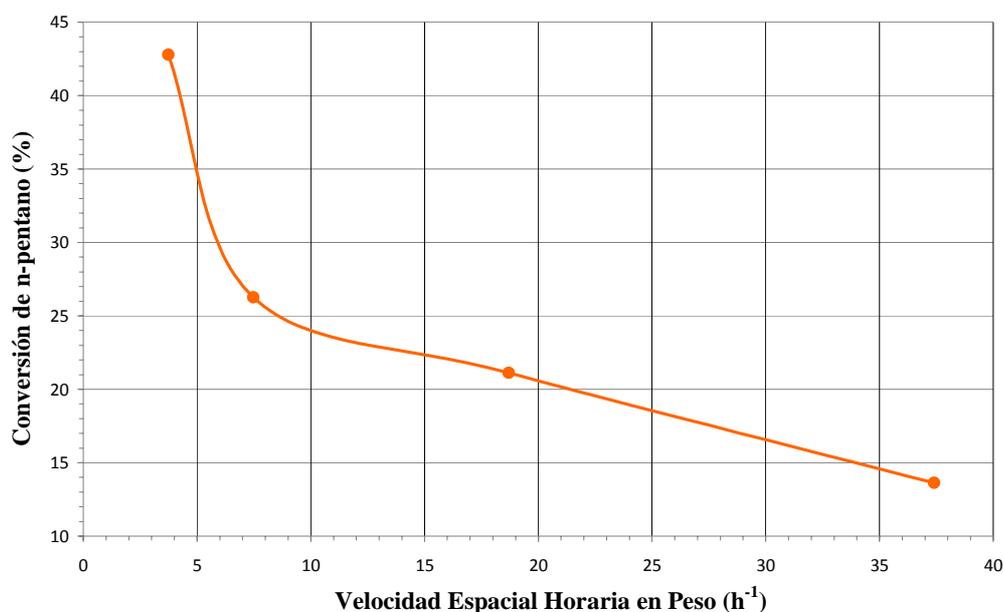


Figura N°37: Conversión en función de la velocidad espacial horaria en peso (VEHP) para el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4

IV.4.3.2 Selectividad:

En la figura N°38 se muestra la distribución de productos obtenidos para el catalizador bifuncional Pt-Cu/H-MOR(D) con fracción atómica de cobre igual a 0,4 a distintas velocidades espaciales.

En esta figura se puede apreciar que el catalizador en estudio presenta una alta selectividad hacia el isopentano con valores comprendidos entre 75 y 90% para todo el rango de velocidades espaciales evaluado, observándose además, que es muy poco selectivo hacia los productos de craqueo y de oligomerización. Por otro lado, es de hacer notar que no existe una tendencia definida para todas las curvas de selectividad para estos productos, sin embargo es posible inferir que este comportamiento en

cuanto a las diferencias de selectividades entre el isopentano y los productos craqueo unido al de oligómeros se mantiene independientemente de valor de velocidad espacial al que se lleva a cabo la reacción.

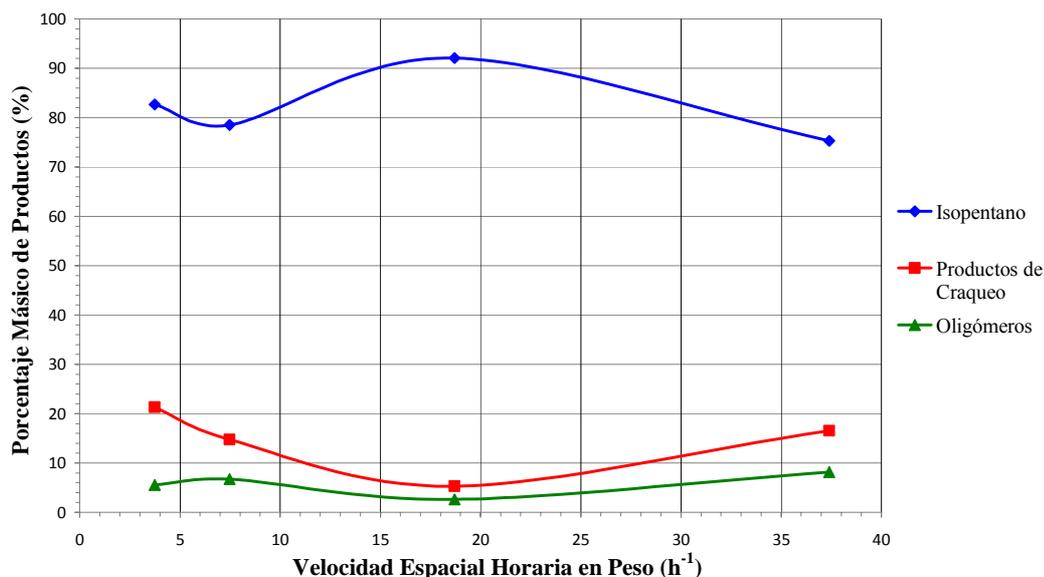


Figura N°38: Selectividad en los distintos productos de reacción en función de la velocidad espacial horaria en peso (VEHP) para el catalizador bifuncional Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4

Una vez considerado el comportamiento catalítico en cuanto a actividad y selectividad hacia los distintos productos de la transformación de n-pentano, se puede afirmar que la mejor velocidad espacial para llevar a cabo esta reacción con el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4 es de $3,74h^{-1}$, ya que presenta valores de conversión de reactivo y selectividad hacia isopentano bastante aceptables para su uso a nivel industrial.

CAPITULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 CONCLUSIONES:

En base a los resultados obtenidos en este trabajo especial de grado se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- ✓ La caracterización físico-química de la H-MOR(D), indicó que el tratamiento de modificación generó los cambios deseados en la estructura zeolítica, removiendo un 99,7% de los iones de sodio, aumentando la relación silicio-aluminio a un valor de 13, concediéndole a la mordenita características apropiadas para su aplicación como soporte catalítico.
- ✓ El tratamiento de desaluminación con HCl a 0,5 M ocasionó una reducción de apenas 8% en la cristalinidad, así como un incremento del 13% en el área superficial específica y del 22% en el volumen de poros de la zeolita original.
- ✓ El método de intercambio-impregnación empleado para la introducción de las fases metálicas en el soporte zeolítico resultó eficaz, ya que las cantidades de los metales obtenida experimentalmente resultó similar a los valores calculados teóricamente y no generó cambios en el área superficial del soporte.
- ✓ El incremento en la relación Cu/Pt en el catalizador produjo una disminución en la dispersión metálica y en la capacidad hidrogenante, dicha disminución se puede atribuir a efectos electrónicos y/o geométricos existentes entre los metales incorporados al soporte zeolítico.
- ✓ En la reacción de hidrogenación de tolueno, la mayor actividad hidrogenante la mostró el catalizador bifuncional de platino Pt/H-MOR(D), ya que este sólido posee el mayor número de centros metálicos activos.

- ✓ A las condiciones de operación empleadas, el catalizador con relación atómica n_{Cu}/n_{Pt+nCu} de 0,4, presentó el mejor desempeño catalítico en cuanto a actividad, selectividad y estabilidad.
- ✓ El estudio del efecto de la Temperatura sobre los parámetros catalíticos del sólido Pt-Cu/MOR(D) 0,4 indicó que su mejor desempeño fue a 260°C, obteniéndose un porcentaje de conversión de 40% y selectividad a isopentano superior al 90% .
- ✓ En forma general se logró preparar y caracterizar catalizadores bifuncionales del tipo Pt y Pt-Cu en diferentes fracciones atómicas de cobre, utilizando mordenita desaluminada como soporte con una relación Si/Al de 13, presentando un aumento del área superficial con respecto a la zeolita original sin pérdida significativa de cristalinidad con una cantidad incorporada de metales similar a la calculada. Por otro lado, el catalizador con mejor actividad, selectividad al isopentano y estabilidad resulto ser el catalizador Pt-Cu/MOR(D) con 0,4 a las condiciones de reacción establecidas, añadiendo que la temperatura óptima de reacción y velocidad espacial es de 260°C y $3,74h^{-1}$, respectivamente.

V.2 RECOMENDACIONES

La realización de este trabajo especial de grado permite proponer las siguientes recomendaciones:

- ✓ Evaluar los catalizadores bifuncionales a través de la técnica de adsorción de piridina seguida por infrarrojo, a fin de obtener una medida de los sitios ácidos del tipo Brönsted y Lewis de cada uno de estos sólidos y así realizar un estudio más detallado de su acidez.
- ✓ Realizar las técnicas de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y Reducción a Temperatura Programada (TPR) para los catalizadores bimetálicos preparados para complementar la información obtenida a través de los análisis fisicoquímicos realizados.
- ✓ Evaluar el efecto del contenido total de metales (Pt+Cu) sobre el comportamiento catalítico del sólido Pt-Cu/MOR(D) 0,4, con el fin de obtener información detallada de la interacción entre estos metales.
- ✓ Evaluar el efecto de utilizar catalizadores bifuncionales con una fracción en peso de platino menor a 0,5%, ya que visto desde el punto de vista industrial reduciría los gastos de manufactura del catalizador.
- ✓ Evaluar la factibilidad de reducir los tiempos de duración de las etapas de calcinación y reducción de los catalizadores a base de Pt y Pt-Cu/H-MOR(D), ya que de esta manera se disminuirá el consumo de aire e hidrógeno gaseoso.
- ✓ Evaluar el comportamiento de los catalizadores bifuncionales a base de platino y cobre en reacciones de hidroisomerización de butano y hexano, con

el fin de obtener parafinas ramificadas que puedan tener mayor provecho a nivel industrial.

- ✓ A fin de mejorar la confiabilidad de la operación y de los resultados, se recomienda evaluar la posibilidad de utilizar un sistema más apropiado que el saturador para la alimentación de n-C5. Por ejemplo, un sistema de tanque presurizado y bomba dosificadora.

CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA

- Asthon, A., Batmanian, S. **Studies in surface**. Science and Catalysis, 20 (1985) 101.
- Baerlocher Ch., Meier W. M., & Olson D.H., **Atlas of Zeolite Framework Types**. Structure Commission of the International Zeolite Association (ELSERVIER)” (2001).
- Balakrishnan, K., Schwank, J. **A chemisoption an XPS study of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts**. Journal Catalysis, vol 127 (1991), 287-306p.
- Barrer, R. M., Makki, M.B. **Molecular Sieve Sorbents from Clinoptilolite**. Canadian Journal Chemical, vol. 42 (1964) 1481p.
- Borges, P., Díaz, K. **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**. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas (2003), pp. 1- 221.
- Breck, D.W. **Zeolites Molecular Sieves**. John Wiley and Sons (1974).
- Calcurián, M. **Preparación y Caracterización de Catalizadores Bifuncionales del Tipo Pt-Sn/HY para la Hidroisomerización de n-Pentano**. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas, (2007), 118 p.
- Castellan, G.W., **Fisicoquímica**, Editorial Addison-Wesley Iberoamericana. Segunda Edición, Delaware, E.U.A (1987) pp 451-452.
- Cid, R. **1er Curso Iberoamericano de Tamices Moleculares**. Ediciones Técnicas INTEVEP. Editores Machado. Y López, C., (1993) pp. 237-256.

- Derouane, S., Hamid, A., Lambert, L. **Dehydroisomerization of n-butane over (Pt-Cu)/H-TON Catalysts.** *Catalysis Today*, vol. 63 (2000) 237-247p.
- Droguett, S., **Elementos de Catálisis Heterogénea.** Editorial O.E.A. (1983) 109p.
- Eberly, P.E., Kimberli, C.N., Voorhies, A. **Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on physicochemical properties of mordenite and activity for n-pentane isomerization.** *Journal of Catalysis*, vol. 22 (1971) 419p.
- García - Alamilla, R., Ramos, C. E., Sandoval, G., Melo, J.A., García, L.A. **Isomerización de n-pentano sobre Pt/H-Mordenita y Pt-Re/H-Mordenita-Al₂O₃.** *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 4 (2005) 1-2p.
- Gary, J., Handwerk, G., **Refino del Petróleo.** Editorial Reverte, S.A. (1980). 71 p
- Giannetto, G. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales.** Editorial Innovación Tecnológica. Caracas, (1990).
- Gómez, L., Ramirez, A., García, L., López M, C., Guillén, Y. **Influencia de las características del soporte en la hidroisomerización de n-pentano sobre zeolitas ácidas impregnadas con platino.** XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise (2006), 1-2p.
- González, E., Pareja, B., López, R., Ciocler, B., Villalba, B. **Variación en las propiedades catalíticas de muestras de zeolita tipo ZMS-5 sintetizadas a diferentes temperaturas y evaluadas en la reacción modelo de n-heptano.** *Revista CENIC Ciencias químicas*, vol. 33 (2002) pp 57-58.
- Guczi L. **Mechanism of reactions on multimetallic catalysts,** *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 25 (1984) 13p.

- Izquierdo, J. **Cinetica de las Reacciones Químicas**. Publicado por Universita Barcelona 2004, p 304.
- Kerr, G. T. **The Intracrystalline Rearrangement of constitutive Water in Hydrogen Zeolite Y**. J. Phys. Chem. 71 (1967) 4155p.
- Lenoir, C., Rohr, F., Stöcker, M., Ruiz, P. **Insight in the mechanism of deactivation of a Pt/mordenite (MOR) catalyst during the isomerization of n-pentane**. C.R. Chimie, vol. 8 (2005), pp 465-474.
- Lee, J., Rhee, H. **Characteristics of Pt/H-beta and Pt/H-mordenite catalysts for the isomerization of n-hexane**. Catalysis Today, vol. 38 (1997), pp 235-242.
- Levenspiel O. **Ingeniería de las reacciones químicas**. Editorial Reverte, 2da edición, España,(1975), pp 24,50,506-593.
- Lopez, C., Arias, D., Machado, F., Méndez, B., Hasegawa, M. **Hidratación de monoterpenos sobre zeolitas**. REVELE-Revista de la Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela, vol. 15 (2000), 87p.
- López, C., González, E. **Alternativas para el aprovechamiento de corrientes C5: isomerización de 1-penteno; hidroisomerización de n-pentano**. Seminario de Ingeniería y Tecnología Ambiental SITA (2007), pp 1-5.
- Malacrida, F. **Desproporcionamiento de tolueno sobre zeolitas tipo mordenita**. Scielo Brazil, Vol 23 (2000) pp 1-8.
- McDaniel, C., Maher, P. **Molecular Sieves**. Soc.Chem. Ind. London (1968) pp186.
- Meitzner, G., Sinfelt J. H. **X-ray absorption studies of the electronic structures of Pd-Ag and Pd-Au alloys**. Catalysis Letters, vol. 30 (1994) 1p.

- Melo, L., Velásquez, D., Llanos, A., L. García, G. Giannetto, M. Guisnet, P. Magnoux, and F. Alavarez. **Acetona transformation over Pt-Cu/H[Al]ZSM5 catalysts. Effect of copper content.** *Catalysis Letters*, vol. 78 (2002) 57p.
- Meyers, R., **Handbook of Petroleum Refining Processes.** McGraw-Hill (1986), pp 5-15.
- Morales, R., Melo, L., Brito, J., Llanos, A., Moronta D., Albornoz, L., Rodríguez, E. **Acetona transformation over Pt-Sn/H[Al]ZSM5 catalysts.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.* vol. 203 (2003) 277p.
- Morales, R., Melo, L., Llanos, A., Brito, J., Diaz, Y., Albornoz, L., Moronta, D., **Preparation and characterization of bifuncional Pt-Sn/H[Al]ZSM5 catalysts,** *Catalysis Letters*, vol. 89 (2003) 99p.
- Raatz, F. **Etude des modifications de Mordenites. Preparation et caracterisation de catalyseurs HM ET PtHM.** (1982).
- Rabo J. A., **ACS Monograph 171.** Editorial American Chemical Society (1976).
- Ribeiro, F., Marcilli, Ch., Guisnet, M., Freund, E., Dexpert, H., **Catalysis by zeolites,** Editorial B. Imelik, Amsterdam. (1980), pp 319-325.
- Santander, C., Sarcos, P., **Hidroisomerización de n-pentano sobre catalizadores bifuncionales bimetálicos del tipo Pt-Cu/HY y Pd-Cu/HY.** Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas (2007), pp 3-5, 156.
- Skoog, D. **Análisis Instrumental.** Editorial Mc Graw Hill, (2001).

- Viana, B., Dantas, K., Nascimento, Cardoso, D., Freire, M. **Influencia do teor de metal sobre catalisadore bufuncional Pt-Ni/mordenita.** XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise (2006), pp 1-5.
- Viswanadham, N., Kumar, M. **Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenita.** Microporous and Mesoporous Materials. Vol 92 (2006) 31-37p
- Urbina C., **Microscopía Electrónica: Principio Básicos, Aplicaciones en Catalizadores y Absorbentes.** Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes (ULA) Mérida, Venezuela., (2000) 65p.
- Termo Fisher Scientific (2005). [Pagina Web en Línea] Disponible en: (<http://www.lasurface.com>) [Consulta: 2007, Abril 03].

ANEXOS

Anexo N°1: Cálculo para la preparación de la solución de Nitrato de Amonio 2M y cantidad a emplear en el intercambio catiónico.

Para la preparación de la solución de Nitrato de amonio de concentración 2M, se determinan los moles de este sólido para un volumen de 500mL mediante la siguiente expresión:

$$C_{Nit} = \frac{n_{Nit}}{V_{sol}}, \text{ despejando } n_{Nit} \text{ queda:} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$n_{Nit} = C_{Nit} \times V_{Sol}$$

$$n_{Nit} = 2 \text{ mol} / L \times 0,5L = 1 \text{ mol}$$

La masa a pesar del Nitrato de Amonio es el siguiente:

$$PM_{Ac} = 80,04 \text{ g/mol}$$

$$m_{Nit} = n_{Nit} \times PM_{Nit}$$

$$m_{Nit} = 1 \text{ mol} \times 80,04 \text{ g} / \text{mol}$$

$$m_{Nit} = 80,04 \text{ g}$$

Ésta es la cantidad de sustancia a pesar, para luego añadirse a un balón de 500 mL y diluirlo con agua destilada hasta la marca del aforo del balón.

Como la relación para el intercambio catiónico de la mordenita es 10mL de solución por gramo de zeolita sódica y suponiendo que se realizará para 1g de zeolita, entonces la cantidad de solución a emplear será:

$$V_{Nit} = 10 \text{ mL} / g_{zeo} \times 1 g_{zeo}$$

$$V_{Nit} = 10 \text{ mL}$$

Anexo N° 2: Cálculo del flujo de aire en la calcinación de la zeolita amoniacal.

El flujo de aire por gramo de zeolita a emplear para la calcinación de la mordenita amoniacal es de $3L/h \times g_{cat}$, entonces el flujo a emplear de aire suponiendo que se desea calcinar un gramo de catalizador sería:

$$\dot{V}_{aire} = 3 \frac{L}{h \times g_{cat}} \times 1g_{cat} \times \frac{1000mL}{1L} \times \frac{1h}{3600s} = 0,833mL/s$$

Para medir este valor en el medidor de flujo se debe determinar el tiempo en que la burbuja se desplaza desde la marca de 0mL a la marca de 1mL de dicho instrumento.

$$\dot{V}_{aire} = \frac{1mL}{t_{flujo}}, \text{ despejando } t_{flujo} \text{ queda:}$$

$$t_{flujo} = \frac{1mL}{\dot{V}_{aire}} = \frac{1mL}{0,833mL/s}$$

$$t_{flujo} = 1,20s$$

Anexo N° 3: Cálculo para la preparación de la solución de HCl 0,5M y cantidad a emplear de la solución en la desaluminación por tratamiento ácido.

La preparación de la solución de HCl 0,5M se realizará para un obtener un volumen de 1L de solución, para ello se realizan los siguientes cálculos:

$$n_{HCl} = C_{HCl} \times V_{Sol} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$n_{HCl} = 0,5 \text{ mol} / L \times 1L = 0,5 \text{ moles}$$

La masa de HCl se determina a partir del peso molecular cuyo valor es de 36,6 g/mol

$$m_{HCl} = 0,5 \text{ mol} \times 36,6 \text{ g} / \text{mol}$$

$$m_{HCl} = 18,25 \text{ g}$$

Como el ácido concentrado a emplear tiene una pureza de 37% en peso, entonces se determina la masa total a utilizar para la preparación de la solución

$$\%P_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{m_{HCl,conc}} \times 100 \quad (\text{Ec. 11})$$

Despejando $m_{HCl,conc}$ queda:

$$m_{HCl,conc} = \frac{m_{HCl}}{\%P_{HCl}} \times 100 = \frac{18,25 \text{ g}}{37} \times 100 = 49,32 \text{ g}$$

El volumen a emplear de ácido concentrado se determina a partir de la densidad del HCl, considerando que la densidad de la impurezas presentes no afectan sustancialmente este valor.

$$\rho_{HCl} = \frac{m_{HCl,conc}}{V_{HCl,conc}} \quad (\text{Ec. 12})$$

Despejando V_{HCl} queda:

$$V_{HCl} = \frac{m_{HCl,conc}}{\rho_{HCl}} = \frac{49,32 \text{ g}}{1,19 \text{ g} / \text{mL}}$$

$$V_{HCl} = 41,45mL$$

Análogamente a la preparación de la solución de Nitrato de Amonio, se toma un volumen de 41,45ml de ácido concentrado y se diluye con agua destilada en balón de 1000mL hasta la marca del aforo y agitar cuidadosamente para producir una mejor dilución del ácido.

Como la relación para la desaluminación de la H-MOR es de 20mL de solución por gramo de zeolita y suponiendo que se realizará para 1g de zeolita, entonces la cantidad de solución de HCl a emplear será:

$$V_{HCl} = 20mL / g_{zeo} \times 1g_{zeo}$$

$$V_{HCl} = 20mL$$

Anexo N°4: Cálculo de la cantidad de las sales precursoras de Pt y Cu empleados en los catalizadores mono y bimetálicos.

Las cantidades de sales precursoras de Pt y Cu a emplear en la preparación de los catalizadores mono y bimetálicos para 1 gr. de zeolita mordenita desaluminada se determinarán en dos partes mostradas a continuación:

- **Catalizadores monometálicos:**

Suponiendo que se desea preparar el catalizador Pt/H-MOR(D) y sabiendo que la cantidad de platino debe estar en un 0,5% en peso con respecto a la zeolita, entonces la cantidad de platino a emplear se determina a partir de la siguiente expresión:

$$m_{Pt} = \frac{\%W_{Pt}}{100 - \%W_{Pt}} \times m_{zeolita} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$m_{Pt} = \frac{0,5}{100 - 0,5} \times 1g$$

$$m_{Pt} = 0,0050 g$$

Una vez obtenida la masa de platino, se calcula la masa de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ a introducir en los soportes de la siguiente forma:

$$m_{SalPt} = \frac{PM_{SalPt}}{PA_{Pt}} \times m_{Pt} \quad (\text{Ec. 14})$$

$$m_{SalPt} = \frac{334,12 g / mol}{195,09 g / mol} \times 0,0050 g$$

$$m_{SalPt} = 0,0086 g$$

La cantidad de ión competidor (Nitrato de Amonio) a emplear se determina a partir

de la relación $\frac{n\text{NH}_4^+}{n\text{SalPt}} = 10$, en la que se obtiene lo siguiente:

$$m_{NH_4^+} = 10 \times \frac{PM_{NH_4^+}}{PM_{SalPt}} \times m_{SalPt} \quad (\text{Ec. 15})$$

$$m_{NH_4^+} = 10 \times \frac{80,04 \text{ g/mol}}{334,12 \text{ g/mol}} \times 0,0086 \text{ g}$$

$$m_{NH_4^+} = 0,0206 \text{ g}$$

Como se requiere que la concentración de platino en la solución sea de 400ppm, entonces el volumen requerido de solución se calcula con la siguiente fórmula:

$$C_{Pt} = \frac{m_{Pt}}{V}, \text{ despejando } V \text{ queda:} \quad (\text{Ec. 16})$$

$$V = \frac{m_{Pt}}{C_{Pt}}$$

$$V = \frac{0,0050 \text{ g}}{400 \text{ mg/L}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$V = 12,6 \text{ mL}$$

Análogo a estos cálculos, se determina de la misma forma para la preparación del catalizador Cu/H-MOR(D), utilizando los datos correspondientes para dicho catalizador.

- **Catalizadores bimetálicos:**

Suponiendo que se desea preparar el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) con fracción atómica de cobre, $X_{Cu} = 0,2$ y sabiendo que la cantidad de platino debe estar en un 0,5% en peso con respecto a la zeolita, entonces la cantidad de platino a emplear es:

$$m_{Pt} = \frac{0,5}{100 - 0,5} \times 1 \text{ g}$$

$$m_{Pt} = 0,0050 \text{ g}$$

La cantidad de sal precursora de Pt a emplear será:

$$m_{SalPt} = \frac{334,12 \text{ g/mol}}{195,09 \text{ g/mol}} \times 0,0050 \text{ g}$$

$$m_{SalPt} = 0,0086 \text{ g}$$

La masa de cobre necesaria para obtener una $X_{Cu} = 0,2$ se determina por medio de la siguiente relación:

$$m_{Cu} = \frac{X_{Cu}}{1 - X_{Cu}} \times \frac{PA_{Cu}}{PA_{Pt}} \times m_{Pt} \quad (\text{Ec. 17})$$

$$m_{Cu} = \frac{0,2}{1 - 0,2} \times \frac{63,54 \text{ g/mol}}{195,09 \text{ g/mol}} \times 0,0050 \text{ g}$$

$$m_{Cu} = 0,0004 \text{ g}$$

La masa de la sal precursora de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) se calcula de la siguiente forma:

$$m_{SalCu} = \frac{PM_{SalCu}}{PA_{Cu}} \times m_{Cu}$$

$$m_{SalCu} = \frac{179,58 \text{ g/mol}}{63,54 \text{ g/mol}} \times 0,0004 \text{ g}$$

$$m_{SalCu} = 0,0012 \text{ g}$$

Sabiendo que la relación $\frac{nNH_4^+}{nSalPt} = 10$ se mantiene para todos los catalizadores

bimetálicos, entonces la masa de ión competidor (Nitrato de Amonio) será:

$$m_{NH_4^+} = 10 \times \frac{80,04 \text{ g/mol}}{334,12 \text{ g/mol}} \times 0,0086 \text{ g}$$

$$m_{NH_4^+} = 0,0206g$$

Como se requiere que la concentración de platino en la solución sea de 400ppm, entonces el volumen requerido de solución es el siguiente:

$$V = \frac{0,0050g}{400mg/L} \times \frac{1000mg}{1g} \times \frac{1000mL}{1L}$$

$$V = 12,6mL$$

A continuación se muestra en la tabla N°11 los valores de cantidades de sales precursoras, ion competidor y volumen de solvente a utilizar en la preparación de los catalizadores mono y bimetálicos.

Tabla N°11: Valores de las cantidades de cada reactivo utilizados en la preparación de los catalizadores mono y bimetálicos.

Catalizador	Masa de Catalizador (g)	Masa de [Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ (g)	Masa de Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O (g)	Masa de NH ₄ NO ₃ (g)	Volumen de Solución (mL)
Pt/H-MOR(D)	1	0,0086	---	0,0206	12,6
Pt-Cu/H-MOR(D) (0,2)	1	0,0086	0,0012	0,0206	12,6
Pt-Cu/H-MOR(D) (0,4)	1	0,0086	0,0046	0,0206	12,6
Pt-Cu/H-MOR(D) (0,6)	1	0,0086	0,0108	0,0206	12,6
Cu/H-MOR(D)	1	---	0,0142	0,0633	12,6

Anexo N° 5: Cálculo de las condiciones de reacción para la hidrogenación de tolueno.

Tomando un valor de masa de catalizador de 25mg para la reacción, se puede determinar el flujo másico de tolueno por medio de la ecuación de Velocidad Espacial Horaria en Peso (VSHV):

$$VEHP = \frac{\dot{m}_{Tol}}{m_{cat}} \quad (\text{Ec.18})$$

Despejando \dot{m}_{cat} de la ecuación 18 se obtiene:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{Tol} &= VEHP \cdot m_{cat} \\ \dot{m}_{Tol} &= 21,5h^{-1} \cdot 0,025g \\ \dot{m}_{Tol} &= 0,5375g/h \end{aligned}$$

El flujo volumétrico de tolueno se calcula como sigue:

$$\dot{V}_{Tol} = \frac{\dot{m}_{Tol}}{\rho_{Tol}} \quad (\text{Ec. 19})$$

Sabiendo que la densidad del tolueno es de 0,866g/mL y sustituyendo en la ecuación 19 queda:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{Tol} &= \frac{0,5375g/h}{0,866g/mL} \\ \dot{V}_{Tol} &= 0,62mL/h \end{aligned}$$

El flujo molar de tolueno se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{Tol} &= \frac{\dot{m}_{Tol}}{PM_{Tol}} \quad ; \quad PM_{Tol} = 92,1g/mol \\ \dot{n}_{Tol} &= \frac{0,5375g/h}{92,1g/mol} \end{aligned}$$

$$\dot{n}_{Tot} = 0,0058 \text{ mol} / h$$

El flujo volumétrico de hidrogeno se puede determinar por medio de la relación:

$$\frac{P_{H_2}}{P_{Tot}} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{Tot}} = 4 \quad (\text{Ec. 20})$$

Despejando \dot{n}_{H_2} de la ecuación 20 queda:

$$\dot{n}_{H_2} = 4 \cdot \dot{n}_{Tot}$$

$$\dot{n}_{H_2} = 4 \cdot 0,0058 \text{ mol} / h$$

$$\dot{n}_{H_2} = 0,0233 \text{ mol} / h$$

Para determinar el flujo volumétrico de hidrogeno se utilizará la ecuación de gas ideal:

$$\dot{V}_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot R \cdot T}{P_{total}} \quad (\text{Ec. 21})$$

Donde:

\dot{V}_{H_2} = Flujo volumétrico de hidrógeno (L/h)

R = Constante de gas ideal cuyo valor es 0,082 atm.L/mol.K

T = Temperatura ambiental (°C)

$$\dot{V}_{H_2} = \frac{0,0233 \text{ mol} / h \cdot 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} \cdot 298 \text{ K}}{0,921 \text{ atm}}$$

$$\dot{V}_{H_2} = 0,6191 \text{ L} / h = 10,32 \text{ mL} / \text{min}$$

Anexo N° 6: Cálculo de las condiciones de reacción para la hidroisomerización de n-pentano

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

$$P_{total} = P_{H_2} + P_{nC_5} \quad (\text{Ec. 22})$$

Al fijar la temperatura del saturador, es decir, tener el baño de hielo a -5°C , y mediante la ecuación de Antoine se calcula la presión parcial de n-pentano a través la siguiente expresión:

$$\log P_{nC_5} = 6,85221 - \frac{1064,63}{T_{baño} + 232} \quad (\text{Ec. 23})$$

Sustituyendo en la ecuación 23 a $T_{baño} = -5^\circ\text{C}$, se obtiene:

$$P_{nC_5} = 145,28 \text{ mmHg}$$

Entonces despejando P_{H_2} de la ecuación 22 queda:

$$P_{H_2} = P_{total} - P_{nC_5} = 700 \text{ mmHg} - 145,28 \text{ mmHg} = 554,72 \text{ mmHg}$$

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

$$\frac{H_2}{nC_5} = \frac{P_{H_2}}{P_{nC_5}} = \frac{554,72 \text{ mmHg}}{145,28 \text{ mmHg}} = 3,82 \frac{\text{mol } H_2}{\text{mol } nC_5} \quad (\text{Ec. 24})$$

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

$$VEHP = \frac{W_{reactivo}}{m_{cat}} = \frac{F_{nC_5} \cdot PM_{nC_5}}{m_{cat}}$$

Despejando el flujo molar de n-pentano queda:

$$F_{nC_5} = \frac{VEHP \cdot m_{cat}}{PM_{nC_5}} \quad (\text{Ec. 25})$$

Fijando $m_{cat} = 0,05\text{g}$ y sabiendo que $VEHP = 3,74\text{h}^{-1}$ se tiene:

$$F_{nC_5} = \frac{3,74\text{h}^{-1} \cdot 0,05\text{g}}{72\text{g/mol}}$$

$$F_{nC_5} = 0,00259\text{mol/h}$$

Usando la relación molar de hidrógeno a pentano se calcular el flujo molar de hidrógeno:

$$F_{H_2} = \left(\frac{n_{H_2}}{n_{nC_5}} \right) \cdot F_{nC_5} \quad (\text{Ec. 26})$$

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

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

Para determinar el flujo volumétrico de hidrogeno se utilizará la ecuación 21

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

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

Anexo N° 7: Cálculo del Grado de Cristalinidad de la Zeolita Desaluminada.

Para determinar la cristalinidad de la zeolita mordenita, después del tratamiento de desaluminación se procedió de la siguiente manera.

Se tomaron las señales más intensas correspondientes al difractograma de la zeolita mordenita comercial mostradas en la tabla N°12, luego se ubicaron las mismas líneas del soporte zeolítico tratado. Hecho esto se sumaron las intensidades de estos picos seleccionados para la zeolita comercial y se le asignó el valor de 100% de cristalinidad, ya que esta será tomada como el patrón, luego se realizó el mismo procedimiento para el soporte tratado determinándole así su porcentaje de cristalinidad por medio de la siguiente ecuación:

$$\% \text{Cristalinidad} = \frac{\sum \text{Intensidades de las líneas de la muestra}}{\sum \text{Intensidades de las líneas del patrón}} \times 100$$

Tabla N°12: Señales obtenidas del patrón de difracción de la zeolita mordenita sódica comercial.

2θ	Cuentas
9,75	230
19,61	240
22,26	383
25,67	507
26,28	340
27,68	340
30,92	209

$$\sum \text{Intensidades de las Líneas del Patrón} = 2069$$

Tabla N°13: Señales obtenidas de la zeolita mordenita desaluminada H-MOR(D)

2θ	Cuentas
9,79	219
19,69	248
22,44	380
25,76	521
26,46	316
27,73	297

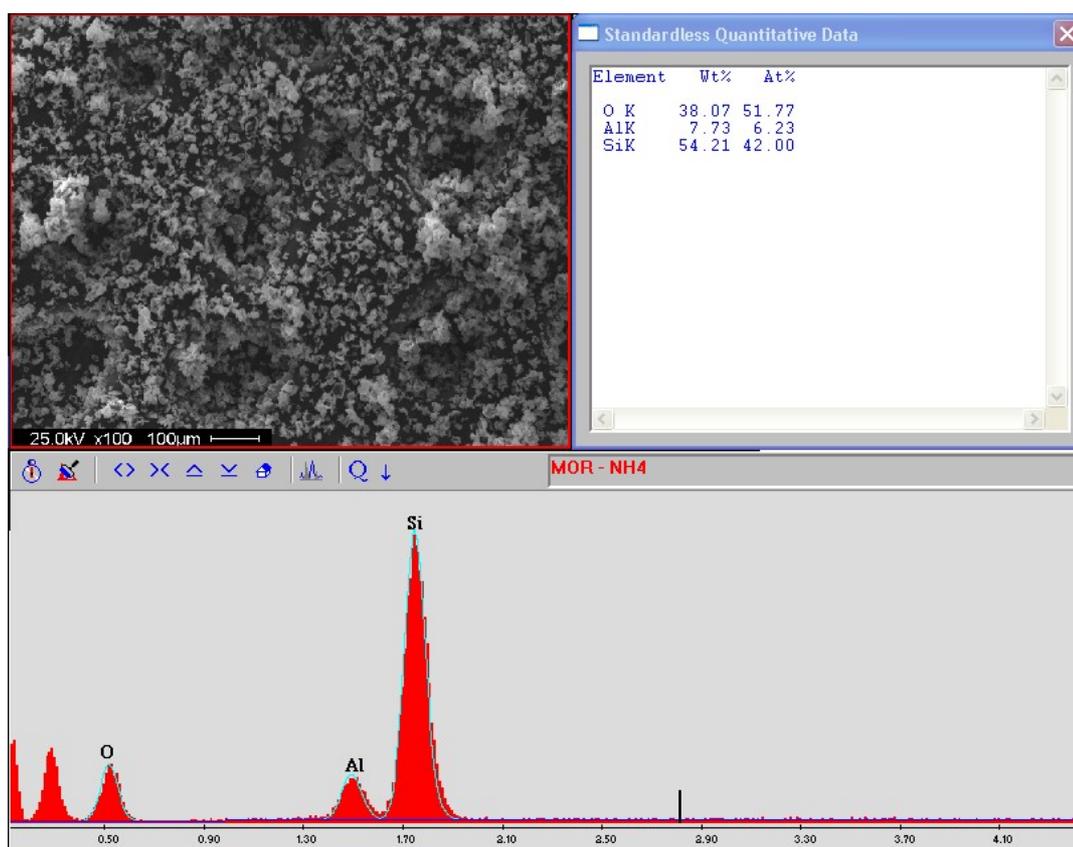
$$\sum \text{Intensidades de las Líneas de la H-MOR(D)} = 1981$$

Con la suma de las intensidades realizadas considerando los picos más intensos se procede a determinar la cristalinidad para el soporte desaluminado.

$$\%Cristalinidad = \left(\frac{1899}{2069} \right) \cdot 100 = 91,8\% \Rightarrow \text{Implica una pérdida del } 8,2\%$$

Anexo N°8: Relación Silicio-Aluminio de la Mordenita Amoniacal y la Desaluminada.

A continuación se muestra una de las cuatro micrografías utilizadas para el cálculo de la relación Si/Al en la zeolita mordenita amoniacal, además de los resultados obtenidos por EDX:



Para calcular la relación atómica de silicio aluminio con los datos obtenidos por EDX, primero se promediaron los porcentajes atómicos de cada elemento. Según el análisis efectuado para la mordenita amoniacal por medio de la técnica de EDX y de la mordenita desaluminada por Absorción Atómica, se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la Tabla N°14:

Tabla N°14: Porcentajes de aluminio y silicio de la zeolita Mordenita tratada.

Soporte	Código	% Si (p/p)	% Al (p/p)
Mordenita forma Amoniacal	NH ₄ -MOR	43,9	6,3
Mordenita Desaluminada	H-MOR(D)	31,0	2,3

A fin de conocer bajo qué condiciones se encuentra la zeolita original es necesario determinar la relación Si/Al. Si se establece como base 100g de muestra, se obtiene la relación Si/Al de mordenita amoniacal de la siguiente forma:

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{NH_4-MOR} = \frac{43,9g}{6,3g} \times \frac{1mol/28,08g}{1mol/27g}$$

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{NH_4-MOR} = 6,9 \approx 7$$

Análogamente se obtiene la relación Si/Al para la muestra desaluminada:

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{H-MOR(D)} = \frac{31,0g}{2,3g} \times \frac{1mol/28,08g}{1mol/27g}$$

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{H-MOR(D)} = 12,94 \approx 13$$

Anexo N°9: Espectro de Raman para la Mordenita

MORDENITE 106627



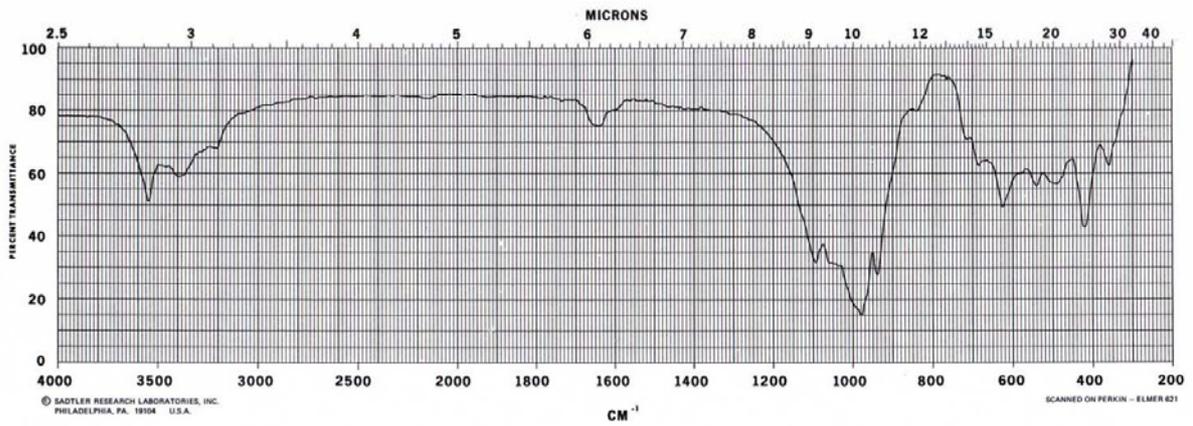
SADTLER RESEARCH LABORATORIES, INC.

COMMERCIAL - INFRARED

© 1973

Source: National Museum of Natural History
Smithsonian Institution
Method: KBr Wafer

MINERALS
GRATING SPECTRA



MN 177K

Anexo N°10: Determinación de la fórmula de red de la Zeolita Mordenita

Con las relaciones Si/Al determinadas en el Anexo N°8 se puede hallar la fórmula de malla de la mordenita tanto original a través de su forma amoniacal, como la desaluminada, sabiendo que la misma esta constituida por 48 tetraedros, por lo que su fórmula será: $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{48-x}\text{O}_{96}$ (Giannetto, 1990).

La fórmula de la red se calcula, despejando la variable de la relación Si/Al de la siguiente forma:

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{Na-MOR}} = \frac{48-x}{x} = 7 \Rightarrow x=6$$

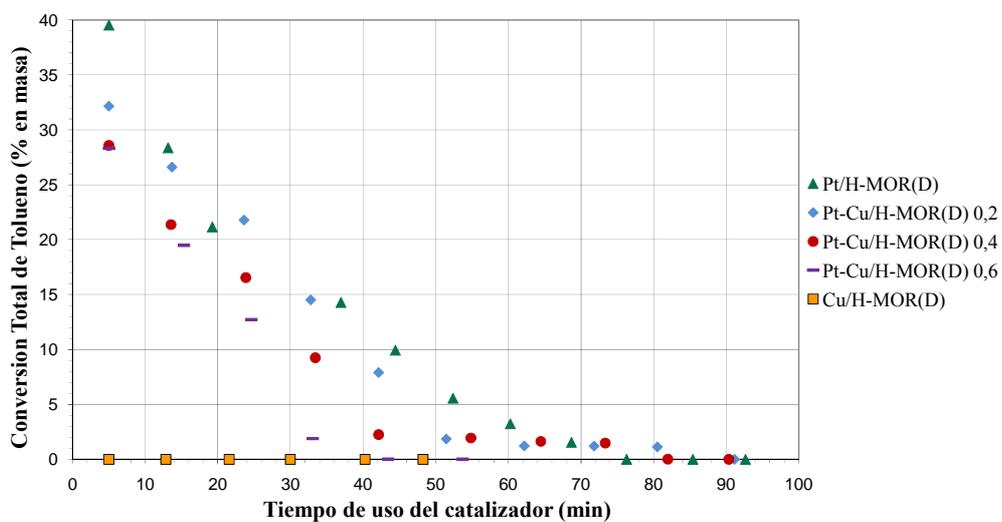
Por lo que la fórmula de red para zeolita sódica es:



La fórmula de red para zeolita desaluminada es:



Anexo N°11: Conversión total de tolueno en función del tiempo de uso del catalizador a una temperatura de 110°C y una WHSV de 6,23 h⁻¹.



Anexo N°12: Determinación de los parámetros catalíticos de los catalizadores bifuncionales en la hidroisomerización de n-pentano.

1. Actividad Inicial:

La actividad inicial de los catalizadores para la reacción de hidroisomerización de n-pentano, fue calculada mediante la ecuación N° 1, la cual depende de la conversión inicial, variable que fue determinada por extrapolación a tiempo cero en las gráficas de conversión total en función del tiempo para cada catalizador preparado.

A continuación se presenta un cálculo tipo de la actividad inicial para la conversión de n-pentano en el catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4:

Flujo molar de n-pentano: 0,00259mol/h

Masa de catalizador: 50mg

El valor de conversión inicial obtenido de la figura N°32 es igual a

$$A_0 = \frac{0,3639 \cdot 0,00259 \text{ mol} / \text{h}}{0,05 \text{ g}} \cdot 1000$$

$$A_0 = 18,87 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{h}$$

2. Selectividad:

La selectividad se determina a través de la ecuación N° 7, utilizando las áreas del cromatograma característico del catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4 en un tiempo de uso de catalizador igual a cero para el isopentano:

$$S_{iC_5} = \frac{9650291}{62767679 - 35897856} \times 100$$

$$S_{iC_5} = 35,91\%$$

3. Índice de Estabilidad:

El índice de desactivación del catalizador Pt-Cu/H-MOR(D) 0,4 se determinó mediante la ecuación N° 8. La conversión final a los 120 minutos de reacción resultó igual a 33,42%, por lo que su actividad a ese tiempo es de 17,32mmol/g.h, por lo tanto su índice de desactivación a ese tiempo fue:

$$E = \frac{17,32 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{h}}{18,87 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{h}}$$

$$E = 0,92$$

GLOSARIO

Absorción: Es aquel fenómeno referido a que el transporte de materia constituido por un adsorbato (la sustancia que se absorbe) se realiza desde la mezcla fluida a toda la masa de un adsorbente en el que queda disuelta (absorción física) o con el que reacciona para dar un producto distinto (absorción química). La absorción se realiza en sistemas líquido-líquido y líquido-gas; en ellos, la transferencia de materia se produce a través de una interfase que puede desplazarse en el espacio y en la que el líquido ligado a ella permanece prácticamente insensible al comportamiento hidrodinámico de la fase gas o al de la masa turbulenta del líquido (Castellan, 1987).

Adsorción: Se refiere a la adherencia de una sustancia a la superficie de otra. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. El proceso inverso de la adsorción es la desorción. Estos procesos son generalmente exotérmicos y hay muchos tipos (sólido-gas, sólido-líquido, líquido gas) pero principalmente se engloban en dos: quimisorción y fisisorción (Castellan, 1987).

Ensuciamiento: Consiste en una deposición física de especies procedentes de la fase fluida sobre la superficie del catalizador dando lugar a la pérdida de actividad por bloqueo de los centros activos del catalizador y por disminución del radio efectivo de los poros donde tiene lugar la reacción catalítica deseada. En aquellos casos en los que el grado de ensuciamiento es elevado, produciéndose depósitos pesados, se puede llegar a la desintegración de las partículas del catalizador e incluso al taponamiento de los espacios vacíos del reactor (Logan, 1996).

Envejecimiento: Es la pérdida de actividad catalítica debido a la pérdida de área superficial activa como resultado de la exposición prolongada a temperaturas de fase gaseosa elevadas. El área superficial activa podría perderse por aglomeración de cristales y crecimiento de los metales depositados en el soporte, o por un

angostamiento o cierre de los poros dentro del granulo del catalizado (Levenspiel, 1975).

Envenamiento: Se considera como tal la quimiadsorción fuerte de reactivos, productos o impurezas, sobre un centro catalítica mente activo. El veneno bloquea el centro activo y puede inducir, además, cambios en la superficie o con el resultado de formación de compuestos. Los venenos son específicos para un catalizador específico, y frecuentemente se asocian con contaminantes tales como compuestos de azufre, en la corriente de alimentación de fracciones de petróleo. Muchos procesos de envenenamiento son irreversibles, y finalmente hay que sustituir el catalizador (Logan, 1996).

Fisorción: Es similar a la condensación. Es un proceso exotérmico y el calor desprendido es relativamente pequeño (1 a 15 Kcal/mol). Las fuerzas de atracción entre las moléculas de gas y la superficie sólida son débiles. Estas fuerzas de Van der Waals consisten en interacciones entre dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y un dipolo inducido, y/o entre átomos y moléculas neutrales. La cantidad de gas que se adsorbe físicamente disminuye rápidamente al aumentar la temperatura, y por encima de la temperatura crítica solo se adsorben físicamente cantidades muy pequeñas de sustancia (Castellan, 1987).

Catión de Compensación: estos cationes son utilizados para equilibrar la carga de la zeolita, por lo general según sea la naturaleza de estos determina el tipo de zeolita a formarse, entre los más usados se tiene: los cationes alcalinos, alcalinotérreos o cationes derivados de aminas e iones amonio cuaternarios (Giannetto, 1990).

Promotor: Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales*, que son los que contribuyen a dar mayor estabilidad a

la fase activa, y *electrónicos*, que se encargan de aumentar la actividad. (Droguett, 1983).

Quimisorción: A diferencia de adsorción física, en esta, los átomos o moléculas adsorbidas se sujetan a la superficie por fuerzas de valencia del mismo tipo que las que ocurren entre átomos unidos en las moléculas, perturbando la estructura electrónica de las moléculas así adsorbidas haciéndolas en extremo reactivas. Los calores de adsorción liberados suelen ser de la misma magnitud que el calor de una reacción química (de 10 a 100 Kcal/mol) (Castellan, 1987).