

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

TRANSFORMACIÓN DE N-PENTANO SOBRE CATALIZADORES Pt/SAPO-11

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por la Br. Hernández P, Liliana.

Caracas, Octubre 2002

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

TRANSFORMACIÓN DE N-PENTANO SOBRE CATALIZADORES Pt/SAPO-11

TUTOR: Dr. Luis García
TUTOR: Dra. Carmen Milena López

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por la Br. Hernández P, Liliana.

Caracas, Octubre 2002



Caracas, 29 de Octubre de 2002

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Liliana Hernández P, titulado:

“Transformación de n-Pentano sobre Catalizadores Pt/SAPO-11”

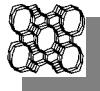
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**.

Dr. Samir Marzuka
Jurado

Dra. M^a Luisa Cubeiro
Jurado

Dr. Luis García
Tutor

Dra. Carmen M. López
Tutor



DEDICATORIA

A Dios y a la Virgen,

A mis padres Domingo y Gladys, por el gran apoyo que me han brindado,

A mis hermanas Karina, Milanyela y Nathaly,

A mis familiares,

A mi novio Patrick,

A Reiny, mi fiel compañera,

A mis amigos José Ramón y Marisela, por su ayuda incondicional,

A todos los que de alguna forma contribuyeron en mi formación personal y profesional.

Gracias a todos.

Liliana



AGRADECIMIENTOS

Al Lic. Yván Campos,

A la Lic. Marisela De Sousa,

Al proyecto CONICIT-CONIPET N° 97003734,

A la Universidad Central de Venezuela, y Laboratorio de Tamices Moleculares.

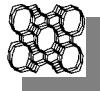
Agradecimientos especiales a mis tutores:

Dr. Luis García y Dra. Carmen Milena López,

A todos los que de alguna forma contribuyeron en el desarrollo de mi trabajo.

Muchas Gracias.

Liliana



Hernández P., Liliana.

TRANSFORMACIÓN DE N-PENTANO SOBRE CATALIZADORES Pt/SAPO-11

**Tutor: Dr. Luis García. Tutor: Dra. Carmen Milena López. Tesis. Caracas.
U.C.V. Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Año 2002. 117p.**

Palabras Claves: Catalizadores Pt/SAPO-11, Transformación n-pentano, pentenos.

Resumen: En el presente Trabajo Especial de Grado se estudió la transformación de n-pentano sobre catalizadores Pt/SAPO-11.

El tamiz molecular SAPO-11 se forma por la incorporación de Si a la estructura AlPO₄-11 ó estructura AEL. Los catalizadores bifuncionales a estudiar fueron obtenidos impregnando Pt, a ambos soportes. La síntesis de los tamices moleculares se realizó por cristalización hidrotérmica en un autoclave a partir de geles formados por una fuente aluminio, fuente de fosfórico, fuente de silicio, agente orientador (una amina) y un solvente. El sólido es recuperado, secado y finalmente calcinado para eliminar el agente orientador ocluido en los poros del tamiz, con una corriente de aire.

La incorporación del metal (Pt), se realizó por el método de impregnación húmeda, con un porcentaje en peso de Pt de 0.5 y 0.25%. Para la caracterización del catalizador se usaron las técnicas de: Difracción de Rayos X (DRX), determinación del Área Superficial Específica (ASE), Análisis Químico, y Reducción a Temperatura Programada (TPR).



La reacción de transformación de n-pentano se llevó a cabo en un equipo de flujo continuo con un reactor de lecho fijo. El n-pentano es alimentado al reactor por medio de una corriente gaseosa, la cual contiene una mezcla equimolar de H₂ y N₂. Los productos resultantes de la reacción son analizados en un cromatógrafo de gases.

Los patrones de DRX de los sólidos sintetizados calcinados y sin calcinar resultaron patrones típicos de la estructura AEL, obteniéndose que la incorporación del metal no afecta a la estructura.

El sólido Pt/SAPO-11 resultó un catalizador adecuado para la isomerización de n-pentano a iso-pentano, a temperaturas de reacción de 350°C y 400°C. Al aumentar la temperatura de reacción a 500°C, se obtiene principalmente una mezcla de pentenos con una composición cercana a la del equilibrio termodinámico. El aumento de la velocidad espacial y la regeneración del catalizador no afecta prácticamente el comportamiento catalítico del Pt/SAPO-11. Por el contrario, la menor temperatura de reducción usada en el pre-tratamiento de los catalizadores, la disminución de la presión parcial de n-pentano en la alimentación y un contenido de Pt menor de 0.5% en peso de Pt, disminuye el rendimiento hacia pentenos aumentando el rendimiento a productos menores de C₅.



ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	10
2.- OBJETIVOS	12
2.1 General	12
2.2 Específicos	12
3.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Definición y Características Generales de los Tamices Moleculares ^[7]	13
3.1.1 Selectividad de Forma en los Tamices Moleculares	14
3.2 Tamices Moleculares Tipo Aluminofosfatos (AlPO ₄) y sus Derivados	17
3.3 Silicoaluminofosfatos (SAPO's)	19
3.4 Síntesis de Aluminofosfatos	23
3.5 Características Comunes en la Síntesis de Aluminofosfatos y Sólidos Relacionados ^[8]	26
3.6 Caracterización de los Sólidos	27
3.6.1 Difracción de Rayos X	27
3.6.2 Área Superficial Específica (ASE)	28
3.6.3 Análisis Químico	29
3.6.4 Reducción a Temperatura Programada	30
3.7 Catálisis Bifuncional	31
3.8 Deshidroisomerización de n-Pentano	33
3.9 Algunos Trabajos Previos sobre la Transformación de n-Pentano en Catalizadores Bifuncionales	37
3.10 Termodinámica de la Deshidroisomerización de n-pentano	41
4.- METODOLOGÍA	47
4.1 Preparación del Catalizador SAPO-11	47
4.1.1 Preparación del Gel de Síntesis	48
4.1.2 Cristalización Hidrotérmica	50
4.1.3 Recuperación del Sólido Obtenido	50



4.1.4 Secado del Sólido.....	50
4.1.5 Calcinación del Sólido	51
4.1.6 Impregnación de Platino (Pt) al Soporte SAPO-11	51
4.2 Caracterización del Catalizador	52
4.3 Pruebas Catalíticas	54
4.3.1 Condiciones de operación del equipo	56
4.3.2 Tratamiento de Datos y Resultados	59
5.- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	61
5.1 Caracterización de los sólidos.....	61
5.1.1 Difracción de Rayos X.....	61
5.1.2 Área Superficial Específica.....	63
5.1.3 Análisis Químico.....	64
5.1.4 Reducción a Temperatura Programada	65
5.2 Pruebas Catalíticas	66
5.2.1 Efecto de la Temperatura en la Distribución de Productos de la Transformación de n-pentano	67
5.2.2 Efecto de las condiciones de reacción.....	71
5.2.3 Efecto de la Temperatura de Reducción del Catalizador	84
5.2.4 Efecto del Contenido de Platino en el Catalizador.....	86
5.2.5 Efecto del Tiempo de uso del Catalizador y la Regeneración del mismo..	89
5.2.6 Distribución de Pentenos	91
6.- CONCLUSIONES	93
7.- RECOMENDACIONES.....	95
8.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
9.- ANEXO I	100
9.1 Cálculo de la constante de equilibrio	100
9.2 Cálculo de las condiciones de reacción.....	101
9.3 Parámetros empleados en la evaluación catalítica	102
10.- ANEXO II.....	106
10.1 Distribución de productos	106



11.- ANEXOS III	114
11.1 Modelo de hoja de calculo	114



ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Esquema para la conversión de n-pentano a iso-pentano, en dos pasos y en un solo paso.....	11
Fig. 2. Selectividad a reactantes	15
Fig. 3. Selectividad a productos	16
Fig. 4. Selectividad a estados de transición.	16
Fig. 5. Estructura tridimensional de los AlPO ₄	17
Fig. 6. Representación esquemática de la relación de las zeolitas AlPO ₄ y sus derivados	18
Fig. 7. Mecanismos de sustitución de Si en la estructura hipotética de AlPO's	19
Fig. 8. Regla de enlace de Pauling	20
Fig. 9. Islas de Silicio.....	21
Fig. 10. Anillo elíptico presente en los SAPO's	23
Fig. 11. Estructura del SAPO-11.	23
Fig. 12. Difractograma de la estructura AlPO ₄ -11 ó AEL	28
Fig. 13. Esquema reaccional para la transformación de alkanos.....	33
Fig. 14. Esquema de deshidroisomerización de n-pentano.....	34
Fig. 15. Isomerización sobre el metal	36
Fig. 16. Conversión total de n-pentano en función de la temperatura de reacción....	41
Fig. 17. Variación de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la deshidrogenación de n-pentano a 1-penteno.....	42
Fig. 18. Variación de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la isomerización de n-pentano a iso-pentano	43
Fig. 19. Variación de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la deshidrogenación de iso-pentano a 2metil-1buteno.....	44
Fig. 20. Variación de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la deshidrogenación de iso-pentano a 3metil-1buteno.....	44



Fig. 21. Variación de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la deshidrogenación de iso-pentano a 2metil-2buteno.....	45
Fig. 22. Distribución de equilibrio de los isómeros de pentenos en función de la temperatura.....	46
Fig. 23. Esquema de síntesis de los tamices moleculares AlPO ₄ y SAPO.....	49
Fig. 24. Rampa de temperatura para la calcinación de los sólidos.	51
Fig. 25. Rampa de temperatura para la calcinación de sólidos impregnados.	52
Fig. 26. Instalación utilizada en la medida de TPR.....	54
Fig. 27. Diagrama del equipo para las pruebas catalíticas.	56
Fig. 28. Patrón de DRX del SAPO-11 sin calcinar.	62
Fig. 29. Patrón de DRX del SAPO-11 calcinado.	62
Fig. 30. Patrón de DRX para el Pt/SAPO-11 con 0.25%p de Pt.....	63
Fig. 31. Perfil de TPR para el catalizador Pt/SAPO-11 con 0.5% en peso de Pt.....	65
Fig. 32. Reacciones presente en la transformación de n-pentano.	66
Fig. 33. Prueba catalítica o corrida larga con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador (Prueba 1 de la Tabla 4).	68
Fig. 34. Prueba catalítica sin catalizador (Blanco) en función del tiempo de uso del catalizador (Prueba 2 de la Tabla 4).....	69
Fig. 35. Prueba catalítica con el sólido SAPO-11 en función del tiempo de uso del catalizador A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina (Prueba 3 de la Tabla 4).....	70
Fig. 36. Prueba catalítica con el sólido Pt/AlPO ₄ -11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador (Prueba 4 de la Tabla 4).	71
Fig. 37. Prueba catalítica o corrida corta con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C)Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 5 de la Tabla 4).	74
Fig. 38. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador con un flujo de solo H ₂ A) Evolución de la	



Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 8 de la Tabla 4). 77	
Fig. 39. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador con un flujo de solo N ₂ A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina (Prueba 9 de la Tabla 4). 78	
Fig. 40. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador usando un saturador con hielo y sal A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 10 de la Tabla 4). 81	
Fig. 41. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador variando la velocidad espacial A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 11 de la Tabla 4). 83	
Fig. 42. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador reduciendo el metal a 400°C A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 12 de la Tabla 4). 86	
Fig. 43. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.25%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 7 de la Tabla 4). 88	
Fig. 44. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador con regeneración del mismo A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 6 de la Tabla 4). 90	
Fig. 45. Distribución de pentenos normalizados y en el equilibrio a 500°C.....91	



Fig. 46. Registro cromatográfico.	104
Fig. 47. Equilibrio termodinámico para la distribución de pentenos a diferentes temperaturas	105



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Acidez Bronsted y Lewis por adsorción de piridina	48
Tabla 2. Masa de reactivo para la síntesis del soporte.	49
Tabla 3. Condiciones de operación del equipo, para la realización de las pruebas catalíticas.....	56
Tabla 4. Condiciones de reacción de las pruebas catalíticas realizadas para la transformación de n-pentano.....	58
Tabla 5. Área Superficial Específica.....	64
Tabla 6. Composición Química.	64
Tabla 7. Eficiencia de isomerización esqueletal a 500°C y 4h de reacción.....	92
Tabla 8. Condiciones de reacción cuando hay variación de flujo.....	102
Tabla 9. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 1).....	106
Tabla 10. Distribución de productos para la transformación de n-pentano sin catalizador (Prueba 2).	107
Tabla 11. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 3).....	107
Tabla 12. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/AlPO ₄ -11 con 0.5%p de Pt (Prueba 4).	108
Tabla 13. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 5).....	109
Tabla 14. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 6).....	110
Tabla 15. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.25%p de Pt (Prueba 7)....	110
Tabla 16. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 8).....	111



Tabla 17. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 9).....	111
Tabla 18. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 10)....	112
Tabla 19. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 11)....	112
Tabla 20. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 12)....	113
Tabla 21. Áreas (Datos del cromatograma)	114
Tabla 22. Porcentaje de Conversión.....	115
Tabla 23. Porcentaje de Selectividad	116
Tabla 24. Pentenos Normalizados.....	116
Tabla 25. Porcentaje de Rendimiento	117



1.- INTRODUCCIÓN

Para el 2005 se aplicarán restricciones severas en cuanto a la reducción de la presión de vapor Reid (RVP). Por dicho motivo las Refinerías venezolanas se verán obligadas a disminuir el contenido de compuestos de C₅ y C₆, generando excedentes de corrientes ricas en pentenos.

Debido al excedente de la corriente de C₅ presente en las Refinerías, actualmente se estudia el desarrollo de procesos que permitan incrementar el valor agregado de dichas corrientes convirtiendo ésta fracción en otros productos más valiosos. Entre las posibles alternativas para la transformación de estas corrientes está la Deshidroisomerización o Hidroisomerización de n-pentano, para la producción de iso-pentenos e iso-pentanos, principalmente para las corrientes parafínicas.

La actual tendencia a las gasolinas sin plomo, junto con las restricciones en el contenido de aromáticos, y también muy probablemente en metilterbutileter (MTBE), tendrá un impacto negativo no solo sobre el número de octano del pool de gasolinas, sino también reducirá la cantidad total de gasolina producida. Tomando en cuenta las limitaciones anteriores junto con las limitaciones adicionales en el contenido de olefinas de la gasolina para decrecer los problemas con la capa de ozono, especialmente en las áreas muy pobladas, hace que las parafinas ramificadas sean el componente preferido de las gasolinas. Entonces, es deseable incrementar en la gasolina del futuro las parafinas ramificadas, las cuales son producidas en las unidades de isomerización y alquilación. Para la producción de alquilatos es importante la producción de iso-parafinas e iso-olefinas.^[1]

En el laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV; se ha planteado la posible alternativa de transformar dichas corrientes mediante el proceso de la Deshidroisomerización de n-pentano, para la producción de iso-pentenos con catalizadores Pt/SAPO-11. Este planteamiento se fundamenta con estudios de deshidroisomerización de n-butano con tamices moleculares de aluminofosfatos como catalizadores, obteniendo resultados



satisfactorios para los sólidos SAPO-11 con Pt y Ga soportados^[2,3]. Estos resultados satisfactorios hacen al catalizador potencialmente interesante para su estudio en la transformación de n-pentano.^[4,5]

Un esquema simplificado de la reacción propuesta es el siguiente:

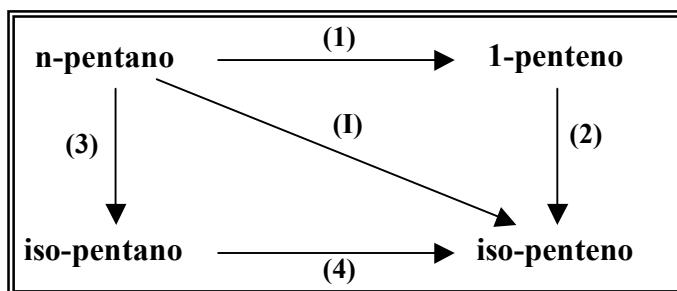


Fig. 1. Esquema para la conversión de n-pentano a iso-pentano, en dos pasos y en un solo paso.

Se propone que se realice la reacción directa de deshidroisomerización (I) en un solo paso para obtener iso-penteno, logrando así un producto con más utilidad en las refinerías.

Esta reacción podría darse en dos maneras:

- ➔ Mediante las reacciones (1) y (2), realizando en primer lugar la deshidrogenación de n-pentano a 1-penteno y luego la isomerización del 1-penteno a iso-penteno.
- ➔ Mediante las reacciones (3) y (4), realizando en primer lugar la isomerización de n-pentano a iso-pentano, y posteriormente la deshidrogenación de iso-pentano a iso-penteno.

La deshidroisomerización de n-pentano para incrementar el contenido de los isómeros 2metil-1buteno, y 2metil-2buteno en la fracción de C₅, es ventajosa tanto para la producción de alquilatos como para la producción de ter-amil-metil-eter (TAME).^[6]



2.- OBJETIVOS

2.1 General

Estudiar la transformación de n-pentano bajo condiciones de reacción donde pueda ocurrir la deshidroisomerización o la hidroisomerización de n-pentano, con la finalidad de obtener iso-penteno o iso-pentano respectivamente, los cuales son productos más valiosos usados para la producción de alquilatos, empleando catalizadores tamices moleculares tipo aluminofosfato, específicamente SAPO-11 conteniendo Pt.

2.2 Específicos

- ➔ Preparación y caracterización fisicoquímica del catalizador Pt/SAPO-11, a fin de correlacionar sus características con su funcionamiento catalítico en la transformación de n-pentano.
- ➔ Estudiar el efecto de las condiciones de reacción como temperatura, relación H_2/N_2 , presión parcial de hidrocarburo y velocidad espacial en la transformación de n-pentano sobre catalizadores de Pt soportado sobre el tamiz molecular SAPO-11.
- ➔ Estudiar la estabilidad del catalizador y el efecto de la regeneración del mismo en la actividad catalítica.



3.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Definición y Características Generales de los Tamices Moleculares ^[7]

En 1932, el investigador McBain introdujo el término de “Tamices Moleculares”, para definir sólidos microporosos que tienen la propiedad de separar substancias químicas de acuerdo a su forma y tamaño. Estos sólidos poseen poros con diámetro que oscilan entre 3 y 20 Å, los cuales contribuyen con casi el 100% del área específica superficial total.

Los tamices moleculares presentan una estructura cristalina ordenada, que les confiere uniformidad a las dimensiones de sus poros; por lo tanto son capaces de seleccionar o tamizar las moléculas que, por su forma o tamaño, pueden tener acceso al interior de su sistema poroso.

El ordenamiento espacial tridimensional de los átomos que conforman la estructura cristalina de los tamices moleculares, genera un volumen microporoso intracristalino constituido por canales y cavidades.

Gases y vapores de diferentes naturaleza pueden ser adsorbidos reversiblemente, siempre que posean las dimensiones adecuadas para poder penetrar a través de las aberturas que conducen al espacio intracristalino, las moléculas se difunden con una gran libertad, como si estuviesen en una solución homogénea.

La gran accesibilidad a la superficie interna de los tamices moleculares, permite realizar modificaciones substanciales en su composición intra y extrareticular. Es posible sustituir isomórficamente átomos de Al estructurales en una derivación a metalosilicatos cristalinos. Adicionalmente, se pueden incorporar partículas metálicas por deposición o impregnación de sales metálicas y posterior reducción o por intercambio iónico de los cationes compensatorios que pueden existir en el tamiz molecular.

La composición estructural se puede modificar, por remoción selectiva de alguno de los átomos que constituyen la red cristalina, sin que ocurran cambios



apreciables en el ordenamiento espacial, es decir, sin pérdida significativa de la cristalinidad.

Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se ingresa al espacio intracristalino, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de:

- ➔ Poro pequeño: $(3 < \theta < 5)$ Å
- ➔ Poro mediano: $(5 \leq \theta < 6)$ Å
- ➔ Poro grande: $(6 \leq \theta < 9)$ Å
- ➔ Poro extravagante: $(9 \leq \theta)$ Å,

dependiendo de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos de 8, 10, 12, 14 ó más átomos de oxígeno.

En el presente trabajo se utilizarán tamices moleculares tipo aluminofosfatos (AlPO₄-11), los cuales pertenecen a la clasificación de tamaño de poro medio, ya que poseen anillos de 10 miembros.

La característica general de los tamices moleculares basados en Aluminofosfatos es que requieren el uso de agentes orgánicos moldes, direccionadores de su topología cristalina. Al uso de agentes orgánicos moldes se le conoce como efecto templante, en donde las especies orgánicas organizan sus tetraedros de óxidos alrededor de sí mismo con una geometría particular dando lugar a los bloques iniciales de construcción para un tipo particular de estructura.

3.1.1 Selectividad de Forma en los Tamices Moleculares

La estructura microporosa, le confiere a los tamices moleculares una selectividad muy particular tanto para la adsorción como para la catálisis. Ella presenta dos aspectos fundamentales:^[8]

- ➔ Una selectividad geométrica o de forma, la cual viene determinada por las dimensiones de los poros y de las moléculas que quieran penetrar al espacio intracristalino.



- Una selectividad de naturaleza energética o electrostática, la cual tiene origen en las fuerzas de interacción de la estructura zeolítica y las moléculas que penetran al espacio intracristalino.

La selectividad geométrica se manifiesta cuando la difusividad de una molécula en una zeolita dada es, al menos, en dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia. Las moléculas muy voluminosas que no pueden penetrar o difundir a través de los poros, tienen una difusividad nula.

En catálisis se pueden distinguir tres tipos de selectividades geométricas:^[8]

- Selectividad hacia los reactivos:

Está ligada a la dificultad o imposibilidad de ciertas moléculas de reactivos para alcanzar los sitios activos de las zeolitas. Un ejemplo de la utilización de éste tipo de selectividad lo constituye el proceso Selectoforming, en el cual se hace pasar una gasolina de bajo octanaje. Solamente las n-parafinas pueden alcanzar los sitios activos y por ende craquearse, las demás moléculas (iso-parafinas, compuestos nafténicos y aromáticos) no pueden penetrar al interior del espacio intracristalino, y por lo tanto, no sufrirán ninguna transformación. Ese craqueo selectivo de n-parafinas presente en las gasolinas, incrementa en forma notable su índice de octanos, por concentración de los otros constituyentes de las gasolinas.

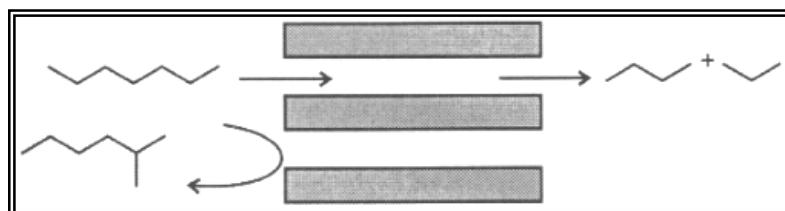
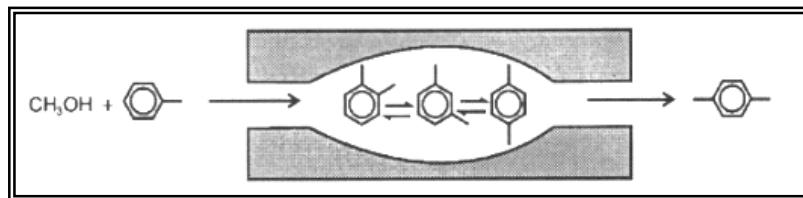


Fig. 2. Selectividad a reactantes.^[8]

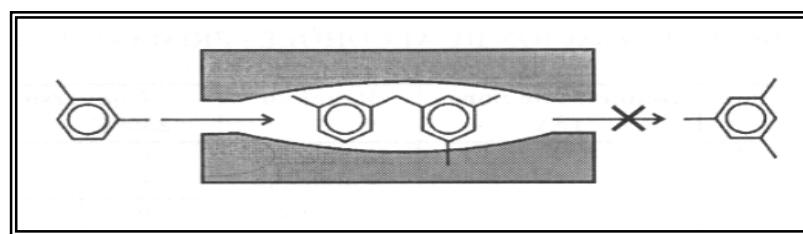
- Selectividad hacia los productos:

Está relacionada con la dificultad o la imposibilidad que ciertas moléculas de productos presentan en su difusión hacia el exterior de los poros de la zeolita.

Fig. 3. Selectividad a productos.^[8]

► Selectividad hacia los estados de transición:

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

Fig. 4. Selectividad a estados de transición.^[8]

Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, que son materiales que pueden absorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas.

Los tamices moleculares poseen una estructura cristalina ordenada, que les confiere uniformidad a las dimensiones de sus poros. Por ésta razón, son capaces de seleccionar (tamizar) las moléculas que, por su forma y tamaño, pueden tener acceso al interior de su sistema poroso.

La presencia de impurezas amorfas y/o cristalinas puede alterar los procesos industriales en los cuales se utilizan zeolitas, modificando la actividad y las propiedades del mismo. El desconocimiento de esas impurezas puede conducir a una errónea interpretación de los procesos de intercambio iónico y adsorción.

Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina, han reemplazado los catalizadores convencionales por catalizadores a base zeolitas,



esto es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez y/o estructuras cristalinas que, por el tamaño de sus poros y cavidades, ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto a los reactivos y productos como a los estados de transición. Por lo general dichos procesos son producto del efecto de tamizado molecular que la estructura zeolítica ejerce las diferentes moléculas de reactivos y productos.

3.2 Tamices Moleculares Tipo Aluminofosfatos (AlPO_4) y sus Derivados

Los tamices moleculares de Aluminofosfatos se reportaron en 1982, desarrollando así un grupo de sólidos microporosos, con una amplia variedad de estructuras y composiciones de amplio potencial para su uso como catalizadores y adsorbentes.

El esqueleto cristalino en las composiciones Aluminofosfato (AlPO_4), está formado por una combinación periódica de átomos de Al (elemento trivalente) y P (elemento pentavalente) en posiciones tetraédricas. Poseen una relación molar $\text{Al}/\text{P}=1$, generando estructuras neutras que no presentan capacidad de intercambio.^[8]

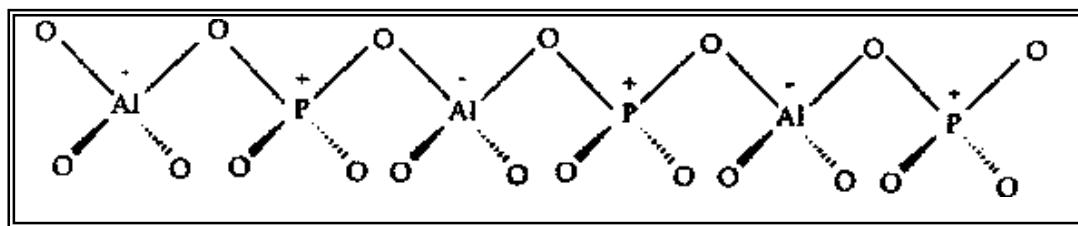


Fig. 5. Estructura tridimensional de los AlPO_4 .^[9]

Estos tamices moleculares poseen una superficie ligeramente hidrofílica, y una buena estabilidad térmica (hasta 1000°C) e hidrotérmica (hasta 600°C, en presencia de vapor). Presentan además propiedades catalíticas débilmente ácidas, el origen de ésta acidez no está claro, sin embargo se ha demostrado la presencia de sitios ácidos Bronsted y Lewis en éstos sólidos.^[10]



Sus derivados, se forman por la incorporación de diversos elementos en la estructura de los aluminofosfatos, presentando en la mayoría de los casos, una estructura cargada negativamente, neutralizada por cationes de compensación intercambiables, lo cual permite obtener los mencionados tamices moleculares en forma ácida.^[8]

En 1984 se estudió la incorporación de silicio en la estructura de los aluminofosfatos dando a conocer a los tamices moleculares silicoaluminofosfatos (SAPO). Entre los años 1986-1987, se reportaron los tamices moleculares metalaluminofosfatos (MeAPO), con estructuras que contienen Al, P y cationes metálicos Me y entre 1986 y 1988 Flanigen y colaboradores dieron a conocer a los tamices moleculares tipo EIAPPO donde “El” distingue a un elemento. Por último, logrando estar hasta seis elementos diferentes conformando la estructura cristalina, se originaron los tamices moleculares tipo MeAPSO Y EIAPSO, éstos últimos implican la presencia de cationes metálicos (Me), elementos (El) y de Al, P y Si en su estructura. La figura que se muestra a continuación representa la relación existente entre las zeolitas AlPO₄ y sus derivados.^[8,10]

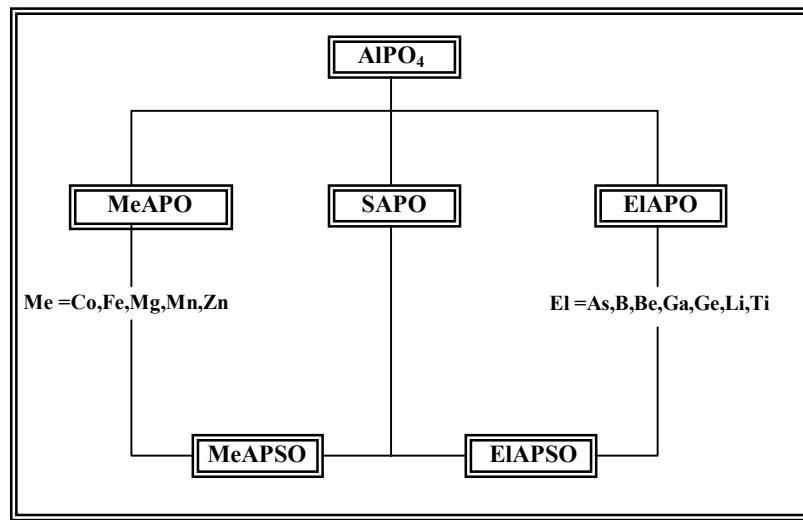


Fig. 6. Representación esquemática de la relación de las zeolitas AlPO₄ y sus derivados.^[8]



3.3 Silicoaluminofosfatos (SAPO's)

La incorporación de átomos de silicio tetravalente (Si^{+4}) en la estructura de los aluminofosfatos, originó en 1984 los tamices silicoaluminofosfatos (SAPO's).

Esta incorporación de átomos con valencia diferente, en la estructura de los AlPO_4 , genera un desbalance de carga que conlleva a una estructura con exceso de cargas negativas, requiriéndose la presencia de cationes compensatorios tales como protones, los cuales se unen a los tetraedros de SiO_4 .

La incorporación de Si en la estructura hipotética de AlPO's se puede realizar por tres mecanismos de sustitución:^[11]

- ◆ SM₁: cuando el Si reemplaza al Al.
- ◆ SM₂: cuando el Si reemplaza al P.
- ◆ SM₃: cuando dos átomos de Si reemplazan al par Al-P.

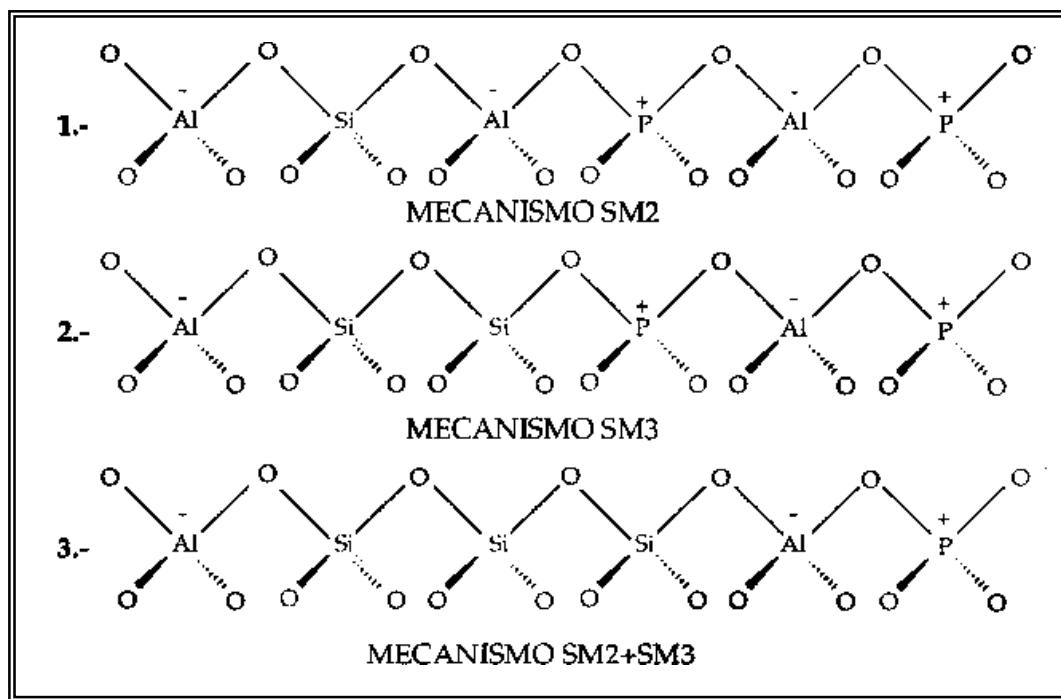


Fig. 7. Mecanismos de sustitución de Si en la estructura hipotética de AlPO's.^[2]

Si un mecanismo de sustitución (SM₁) ocurre sobre una matriz AlPO_4 , se generarían uniones en coordinación tetraédrica Si-O-P, además pueden dar



estructuras con cargas positivas que serían interacciones aniónicas, los cuales no se han observado, ya que la sustitución de Al por el Si en la red tridimensional de los AlPO's no es probable, y que además, van en contra de la regla de Pauling [2,9], la cual expresa que la fuerza de enlace resultante por par de tetraedros unidos no debe exceder un valor de "2", de allí que se descarta dicho mecanismo. Sin embargo en coordinación octaédrica el silicio pudiera formar enlace con el fósforo, ya que, cumple con la regla de Pauling.

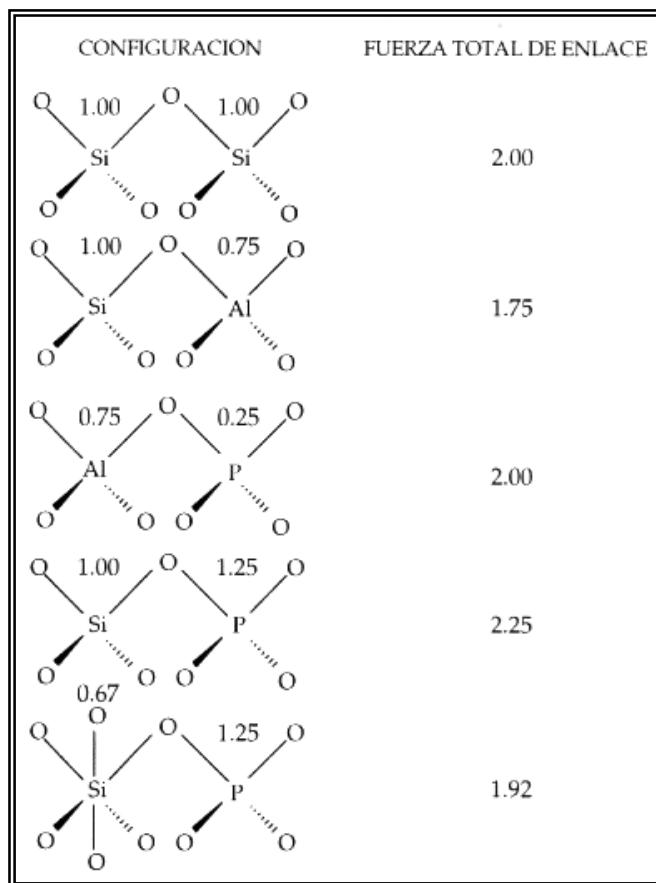


Fig. 8. Regla de enlace de Pauling.^[2]

La incorporación de Si en el mecanismo SM₂, genera uniones Si-O-Al con capacidad de intercambio catiónico y cierta acidez.



El mecanismo SM_3 origina uniones del tipo Al-O-Si-O-Si-O-P, donde se tiene el enlazamiento Si-O-P (no observado), por tal razón se ha sugerido que el mecanismo SM_3 debe ir acompañado de una sustitución SM_2 originando el mecanismo (SM_2+SM_3), el cual genera las llamada islas de silicio. Dicho mecanismo le confiere a la estructura una acidez Bronsted potencial.

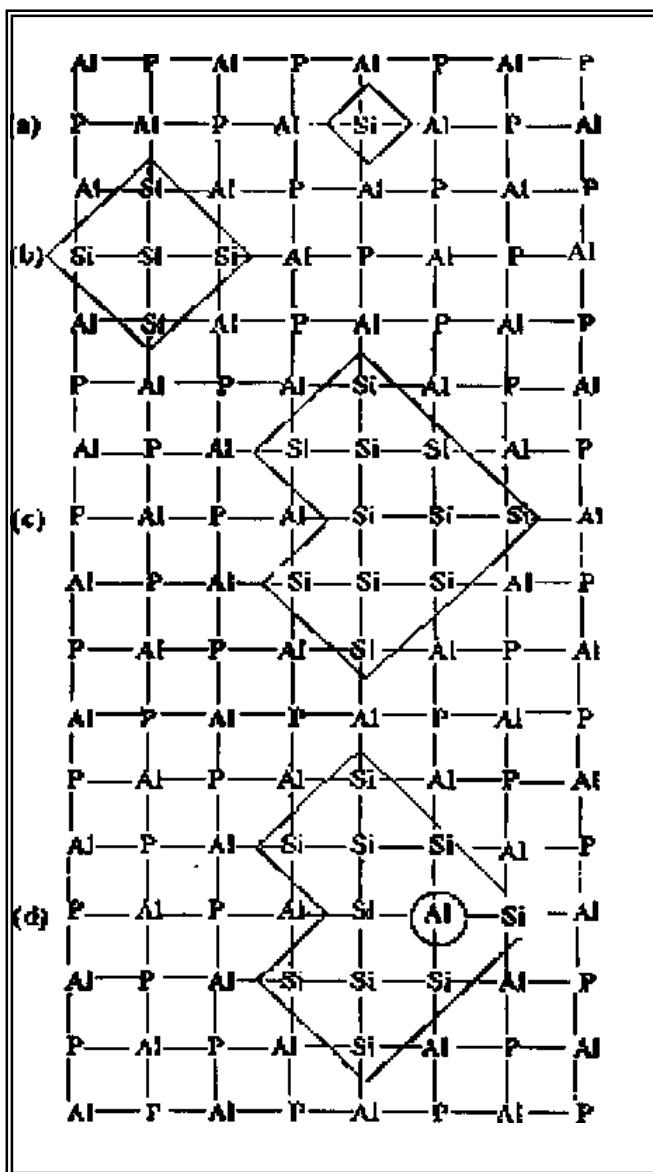


Fig. 9. Islas de Silicio.^[9]



En los SAPO's pueden formarse varios contrastes estructurales, dependiendo de los niveles de Si durante la síntesis, lo cual refleja en el número de sitios ácidos formados. Estos contrastes evidenciados por MAS-RMN de Si, pueden ser:

- ◆ Átomos de Si aislados.
- ◆ Fases Si-Al locales, formadas cuando las islas de Si incluyen algunos tetraedros AlPO₄ (parches).
- ◆ Islas de Si puras, donde solo los tetraedros SiO₄ están aglomerados.^[11]

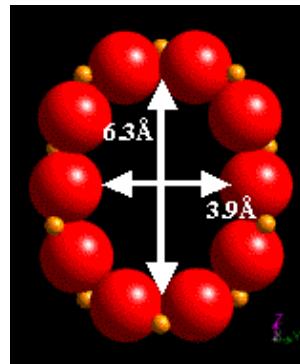
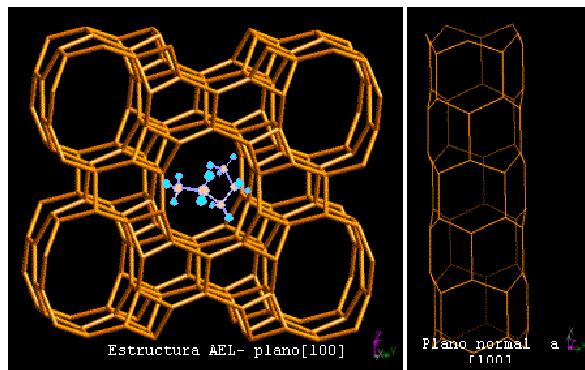
En el caso de los MeAPO y MeAPSO se ha observado la sustitución tetraédrica del metal Me por Al, pero no de su incorporación por P.

La composición anhidra de los SAPO's es indicada como 0-0,3 R (Six Aly Pz) O₂, donde x, y, z representan las fracciones molares de los elementos estructurales. La fracción molar de silicio típicamente varía entre 0.04-0.20 dependiendo de las condiciones de síntesis y el tipo de estructura.^[11]

La incorporación de Si a la red hace variar tanto las propiedades catalíticas del sólido como su acidez, sin modificar la estructura porosa. Los SAPO's igual que los AlPO's exhiben una excelente estabilidad térmica e hidrotérmica.

La geometría y el tamaño de los canales del SAPO-11 son la base del requisito para la formación preferencial de isómeros de alkanos monoramificados.

El SAPO-11 tiene una estructura tridimensional con simetría ortorrómbica y constantes de celda a=0.84nm, b=1.85nm, c=1.35nm. Se caracteriza por un sistema de poros unidimensional no interceptados paralelos al eje c, formados por anillos elípticos de 10 miembros y dimensiones de poro de (0.39 x 0.63)nm.^[2]

Fig. 10. Anillo elíptico presente en los SAPO's.^[12]Fig. 11. Estructura del SAPO-11.^[12]

3.4 Síntesis de Aluminofosfatos

La evolución de la síntesis de los tamices moleculares basados en AlPO's depende de muchos factores entre los cuales está el agente orgánico y el tiempo de reacción, entre otros.

Los aspectos más importantes para la síntesis de Aluminofosfatos son los siguientes:^[10]

- ◆ Materiales de partida
- ◆ Composición de la mezcla de reacción
- ◆ Preparación de la mezcla de reacción
- ◆ pH de la mezcla de reacción



- ➔ Cristalización
- ➔ Tratamiento de sólidos sintetizados.

La síntesis de los tamices moleculares tipo AlPO₄, se realiza en condiciones hidrotérmicas, a partir de geles formados por una fuente de aluminio, ácido fosfórico y opcionalmente Si y otros elementos, además de un agente orientador y agua.

La composición molar del gel se define en términos de relaciones molares de los óxidos de los elementos participantes:



En cada caso el templante R está presente en exceso de los requerimientos del producto, y sirve en parte para controlar el pH de la mezcla de síntesis.

La adición de silicio a una mezcla de aluminofosfato produce la cristalización de los SAPO's. En muchos casos el contenido de silicio en el producto puede ser incrementado, no solo aumentando el contenido de silicio de la mezcla de partida, sino además controlando otros factores de la síntesis como son el tipo y concentración del agente templante, la temperatura y tipo de cristalización. Un aumento considerable del contenido de silicio en la mezcla de síntesis puede conducir a la formación de estructuras diferentes a la deseada.^[10]

Aunque los efectos del orden de adición no están bien definidos, está claro que el orden en que se realice la mezcla puede afectar la reología de la mezcla y el pH. Algunos métodos para la síntesis son:^[10]

- ➔ Para el AlPO₄:

- (P+H)+Al+R
- (P+H+R)+Al

- ➔ Para el SAPO:

- (P+H)+Al+Si+R
- (H+P+R)+Si+Al



Donde:

R: templante

H: agua libre

P: ácido fosfórico

Al: fuente de alúmina

Si: fuente silicio

En algunos casos puede ser requerido el envejecimiento de la mezcla de partida antes de la cristalización.

La mezcla de reacción es calentada entre 80 y 250°C, el pH del gel de síntesis es generalmente ácido (3-10) acercándose a la neutralidad durante el proceso de cristalización.

El tiempo de cristalización varía considerablemente, dependiendo de la temperatura, la estructura y la composición, entre otras variables. Algunos sólidos requieren solo unas cuantas horas, mientras que, otros pueden requerir varios días.

A una cierta temperatura de cristalización. El aumento del tiempo puede ocasionar la aparición de otras fases diferentes a la estructura deseada.

La cristalización se realiza generalmente en condiciones estáticas, sin embargo, se ha reportado que la agitación acelera el proceso de cristalización, permitiendo así el uso de temperaturas más bajas. En principio, la agitación durante la cristalización puede compensar la heterogeneidad de la mezcla de reacción, pero puede afectar la nucleación cambiando el tipo de estructura formada.

Los tamices moleculares basados en Aluminofosfatos, son recuperados típicamente por filtración o centrifugación.

En la centrifugación, el producto es sedimentado y separado del sobrenadante por decantación, y luego lavado con agua. El proceso de centrifugación/decantación/lavado debe ser repetido varias veces para un lavado adecuado.

La filtración, y lavado subsecuentemente con agua, ofrece un mejor método para remover las últimas trazas de licor madre del producto, con este procedimiento



se recupera todo el producto sólido, sin posibilidad de separar fases que difieren significativamente en densidad o morfología del producto esperado.

Estos tamices sintetizados, mantienen ocluido el templante orgánico. En muchos casos la calcinación en corriente de aire es la forma más fácil y completa de remover el agente orgánico, vía pirólisis y combustión. Luego del proceso de calcinación, la carga de la estructura es balanceada primariamente por protones. En el caso de los AlPO₄'s, donde no se requiere el agente orgánico para balancear la carga de la estructura, si el sistema poroso del sólido lo permite, se puede lograr la deserción del templante con un calentamiento suave.

3.5 Características Comunes en la Síntesis de Aluminofosfatos y Sólidos Relacionados ^[8]

- 1) Para favorecer las fases microporosas, debe evitarse la presencia de amonio y cationes alcalinos, en el gel de síntesis, ya que favorecen la formación de fases condensadas (Aluminofosfatoidimita).
- 2) Para lograr velocidades de cristalización razonables, se debe fijar un rango de temperatura entre [100-200]°C. La composición SAPO's, requiere de temperaturas más elevadas, en comparación a los AlPO's.
- 3) Para obtener productos más puros, se emplea la mínima concentración de aluminio y silicio; ya que estos elementos pueden contaminar al producto, por ser los menos solubles y reactivos, y por lo tanto se encuentran en forma sólida en los rangos de pH a los cuales ocurre la reacción.
- 4) El pH inicial de la mezcla de reacción se encuentra entre [3-10], aproximándose a 7 durante la cristalización. Cuando el pH se encuentra por debajo del rango, se forman fases densas (aluminofosfatoberlinita, aluminofosfatotridimita, ...); mientras que un pH superior a 10 no es conveniente debido a que aumenta considerablemente la solubilidad de los productos, y muchos de los cationes divalentes se transforman en hidróxidos metálicos, insolubles y menos reactivos.



- 5) La cantidad que se recupera como productos, de los óxidos empleados al inicio, varía entre 40 y 90%.
- 6) Un aumento en la concentración del orientador o del solvente reduce la eficiencia, y afecta más a las estructuras AlPO₄ que a las composiciones MeAPO o SAPO.
- 7) La síntesis de aluminofosfatos se efectúa en presencia de aminas o cationes tetralquilamonio.

3.6 Caracterización de los Sólidos

Los métodos de caracterización usados en el presente trabajo son los siguientes:

3.6.1 Difracción de Rayos X

Esta técnica es utilizada en diversos estudios de química analítica, fundamentalmente en la identificación de sustancias cristalinas.

El objetivo de éste análisis es la identificación del sólido sintetizado y la presencia de otras fases cristalinas. En la mayoría de los casos siempre es posible obtener un patrón característico de Rayos X de una sustancia, que constituye su huella distintiva, lo que permitirá su identificación en su estado puro o como parte constituyente de una mezcla.

El patrón es obtenido utilizando la técnica del polvo que consiste en triturar finamente el sólido en un mortero de ágata, para luego colocarlo en un porta-muestra, diseñado para tal fin. Posteriormente se hace pasar un rayo proveniente de un tubo de Cobalto para obtener finalmente el difractograma.^[8,9]

La comparación de los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas con los patrones de difracción reportados en la bibliografía, se realiza comparando los ángulos 2θ de las líneas de difracción observadas, o bien por comparación de las distancias interplanares d, calculadas de acuerdo a la ecuación:^[3]



$$d = n\lambda/2\sin\theta \quad (\text{ec.1})$$

Donde:

d: Distancia interplanar (Å).

λ : Longitud de onda (Å).

θ : Ángulo de difracción.

En la Fig.12, se muestra el difractograma característico de la estructura AlPO₄-11 o AEL. Este cromatograma es igual para todas las composiciones.

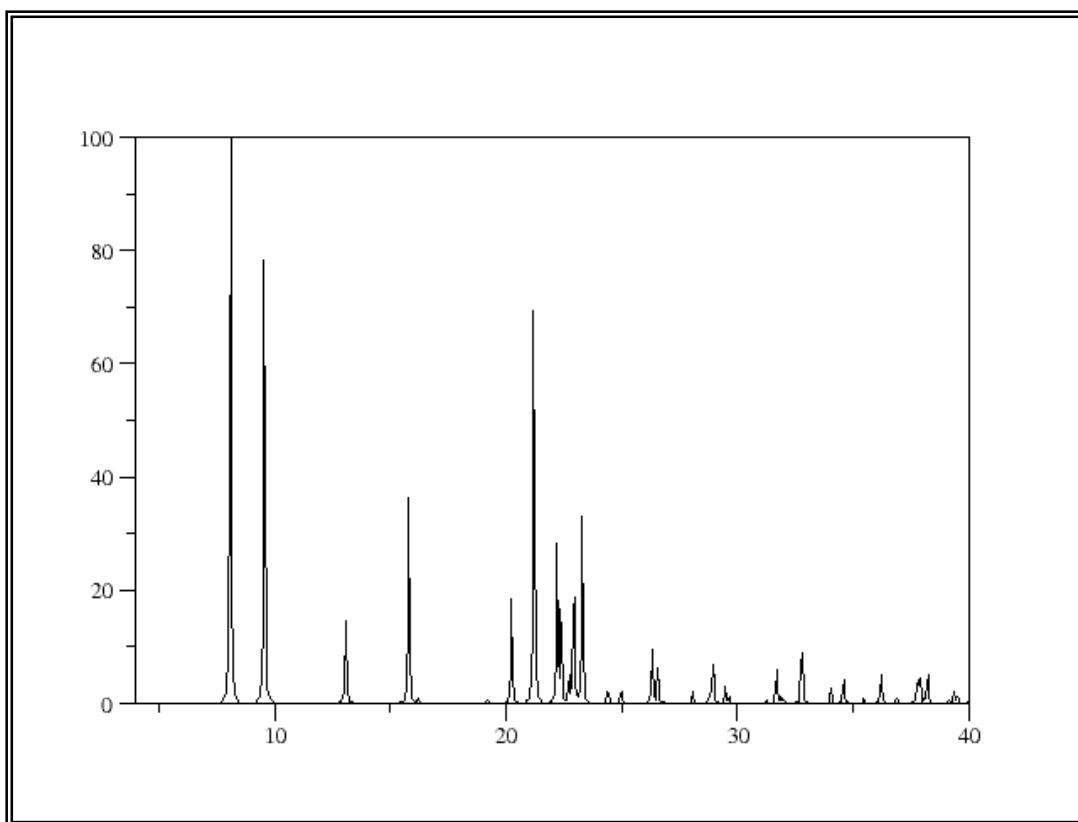


Fig. 12. Difractograma de la estructura AlPO₄-11 ó AEL.^[12]

3.6.2 Área Superficial Específica (ASE)

La técnica se basa en la adsorción de nitrógeno (N₂), dando información acerca de la presencia de fases extrañas, bloqueo del volumen vacío del sólido,



tamaño de poro, y selectividad de la superficie. Las propiedades de la adsorción pueden ayudar también a la predicción de la topología estructural de una estructura desconocida.

El Área Superficial (ASE) de materiales porosos, se mide mediante la determinación de la cantidad de gas que se adsorbe sobre la muestra, formando una monocapa de moléculas (fisisorción). La capacidad de adsorción está asociada tanto a la cristalinidad como a la presencia o no de material extraño que pudiera impedir el acceso al adsorbato.^[9]

El adsorbato utilizado es nitrógeno seco a la temperatura de nitrógeno líquido. El área es determinada por la siguiente ecuación:^[3]

$$S = Mv \times Am \times N \times 10^{-20} / W \times 28 \quad (\text{ec. 2})$$

Donde :

Am: Superficie cubierta por una molécula adsorbida.

Mv: Masa del adsorbato.

N: Número de Avogadro (6.02×10^{23}).

W: Peso del catalizador.

3.6.3 Análisis Químico

Su finalidad es determinar el porcentaje en que está presente cada elemento en el sólido.

Los sólidos se funden con metaborato de litio ($\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en un crisol de grafito, a 900°C por aproximadamente 30min. La perla resultante se disuelve en una solución de ácido nítrico al 5% y se lleva a un volumen 100ml con agua destilada.

El contenido de P y Al de los sólidos calcinados se determina mediante espectroscopia de emisión atómica con una fuente de plasma inductivamente acoplado. El contenido de silicio se determina mediante el análisis por espectroscopia de emisión atómica.^[2]



3.6.4 Reducción a Temperatura Programada

Permite determinar la temperatura y el grado de reducción de un sólido oxídico, que es barrido o atravesado por un gas reductor, mientras que es calentado continuamente.

Esta técnica permite medir el consumo de hidrógeno (H_2) o del agente reductor, asociado con la reducción de las especies oxidadas presentes en la muestra, cuando ésta es sometida a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. La técnica utiliza una mezcla de gases, hidrógeno-gas inerte, como agente reductor, haciendo posible la medida del consumo de hidrógeno mediante un detector de termoconductividad. Otros gases o sus mezclas tales como monóxido de carbono, hidrocarburos o amoníaco pueden en casos específicos ser utilizados como agentes reductores.

Usualmente, se emplea hidrógeno diluido en un gas inerte, como agente reductor. El progreso se mide por el descenso en la proporción de H_2 en la mezcla que sale del reactor.^[8]

En la técnica de TPR se hace pasar sobre la muestra un flujo de H_2 en un gas inerte, y se aumenta la temperatura progresivamente. Al alcanzar la temperatura el valor necesario para que comience la reducción de las especies presentes en la muestra, se producirá un consumo de hidrógeno que será medido por el detector en forma de una señal eléctrica a un valor puntual de temperatura, obteniéndose un registro de consumo de hidrógeno vs temperatura. Cada máximo obtenido en éste registro estará asociado a un proceso de reducción diferente, y caracterizado por una temperatura de máxima velocidad de reducción (T_m). El área bajo el máximo será proporcional al total de hidrógeno consumido en la reducción de la especie.

Los registros de TPR suelen ser complicados en su interpretación, ya que la multiplicidad de los efectos asociados al consumo de hidrógeno está condicionada por las fases reducibles presentes en la muestra, por sus diferentes estados de oxidación estables en las condiciones experimentales utilizadas, así como los posibles cambios de mecanismos de reducción que pueden tener lugar durante la medida como función de la temperatura. Además debe tenerse en consideración que los resultados no



representan en general una imagen estática del sólido, sino, durante el transcurso de la experiencia, que tiene lugar en un intervalo de temperatura creciente, que puede ir desde la ambiente o menos hasta 1200°C, en la muestra pueden tener lugar cambios de fase y modificaciones estructurales que modificarán a su vez el esquema de reducción. Los factores anteriormente citados deben ser cuidadosamente analizados para cada muestra en particular antes de pretender llegar a conclusiones sobre la distribución de especies, simplemente sobre la reducibilidad de una muestra dada.^[13]

3.7 Catálisis Bifuncional

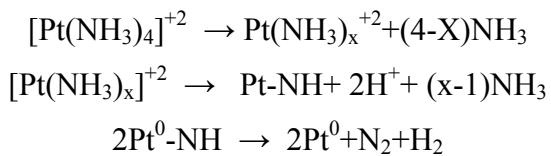
Un catalizador bifuncional es aquel que tiene dos tipos de sitios activos, con actividades diferentes: por ejemplo, una fase metálica y una fase ácida^[14]. Las zeolitas bifuncionales, ácidas conteniendo metal, se usan en varios procesos comerciales.

Los catalizadores bifuncionales pueden prepararse a través de mezclas mecánicas entre una zeolita ácida (isomeriza y craquea los intermedios olefínicos) y una función hidrogenante y/o deshidrogenante (deshidrogena las parafinas, e hidrogena las olefinas), bien sea pura o soportada sobre un soporte inerte. Puesto que la actividad de los catalizadores bifuncionales está ligada al “grado de intimidad” existente entre las dos funciones, es preferible preparar estos catalizadores depositando la función hidrogenante y/o deshidrogenante en la zeolita, a través de una impregnación, por evaporación al seco, o por intercambio iónico. Con éste último se obtiene una máxima dispersión de la función hidrogenante–deshidrogenante sobre el soporte catalítico.

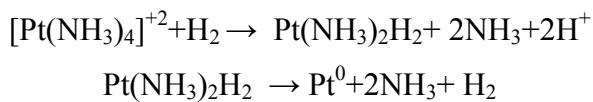
Las condiciones de activación del metal deben escogerse de forma tal que se evite la migración y aglomeración del metal y al mismo tiempo se produzca su completa reducción, ya que es el metal en estado de oxidación cero la especie activa en hidro-deshidrogenación. En el caso del platino, las mejores condiciones están bien definidas.



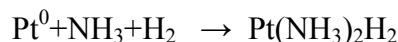
La descomposición del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ puede describirse a través de las siguientes reacciones:^[15]



Esa descomposición genera los sitios ácidos que habían sido eliminados al intercambiarse el complejo de platino. Por debajo de 300°C, una parte del complejo platino-tetraamino no es descompuesta y un tratamiento posterior bajo H₂ provoca la formación del hidruro inestable que conducen a la aglomeración del metal:



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



De acuerdo con la ecuación, la descomposición bajo atmósfera de aire seco conduce a la formación directa de platino metálico. Esto ha sido demostrado catalíticamente.

Los catalizadores bifuncionales son utilizados en reacciones de:

- ➔ Eliminación de heteroelementos (hidrotratamiento)
- ➔ Ruptura de enlaces C-C (hidrocraqueo, selectoreformado, desparafinado, etc.)
- ➔ Rearreglos (reformado, isomerización de gasolinas ligeras, isomerización del corte aromático C₈, etc.)
- ➔ Deshidrociclooligomerización (aromatización de parafinas).

La transformación ideal sobre estos catalizadores se efectúa a través de una sucesión de etapas químicas, que involucran los sitios ácidos y los sitios hidrogenantes y/o deshidrogenante, y de etapas de transporte entre dichos sitios.



A continuación se muestra el esquema reaccional para la transformación de alkanos:^[15]

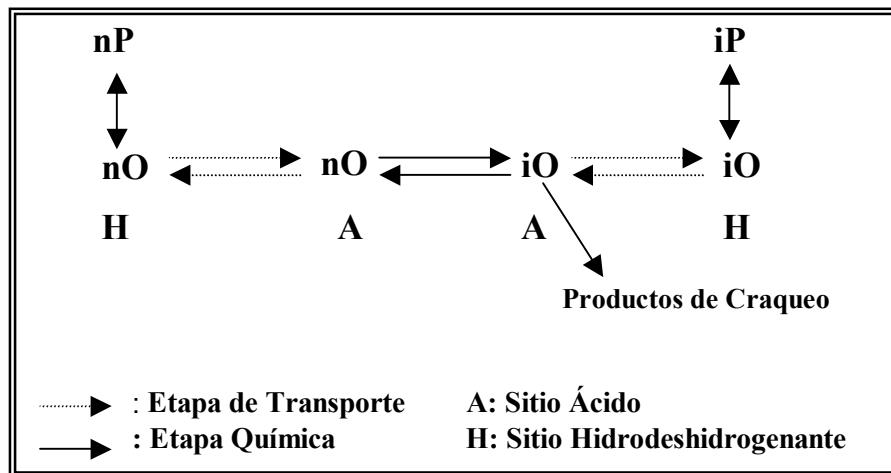


Fig. 13. Esquema reaccional para la transformación de alkanos.^[15]

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

3.8 Deshidroisomerización de n-Pentano

Los investigadores Pirngruber y colaboradores^[16] propusieron un esquema de deshidroisomerización para el n-butano, con la finalidad de describir la influencia de las variables catalíticas (tales como concentración de sitios ácidos y metálicos).



Basándose en dicho planteamiento se sugiere un esquema de reacción similar para la transformación del n-pentano, el cual se presenta en la Fig.14:

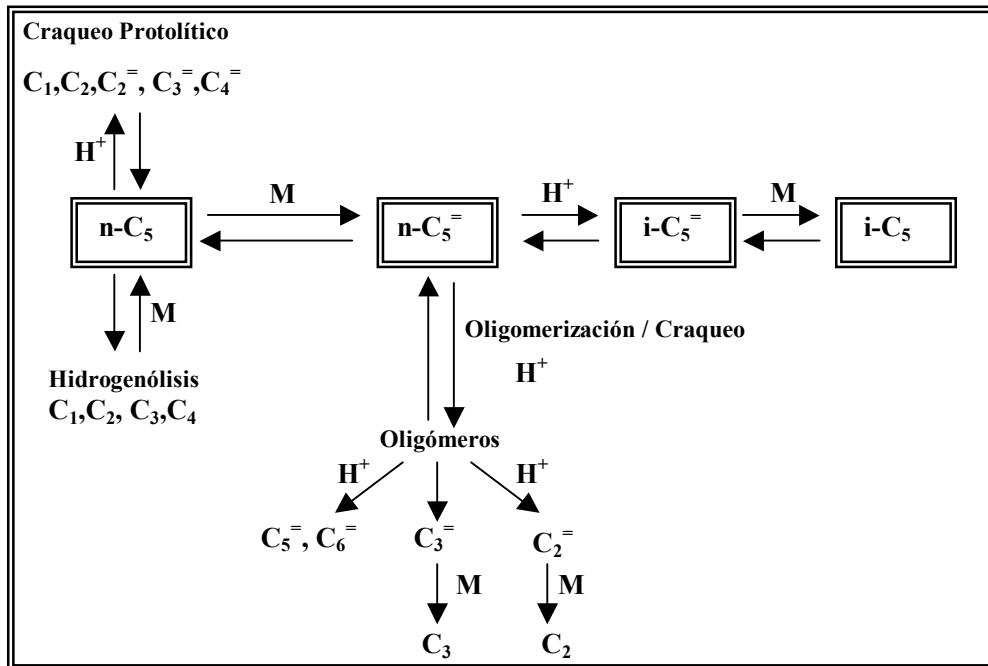


Fig. 14. Esquema de deshidroisomerización de n-pentano.

Como reacción principal se plantea la deshidrogenación de parafina (n-pentano) a olefina (1-penteno) sobre la fase metálica (Pt), luego la isomerización de la olefina (1-penteno) sobre la función ácida del sólido para la producción de iso-olefinas (iso-pentenos) y posiblemente la rehidrogenación de estos iso-pentenos sobre la fase metálica para dar las correspondientes parafinas. La transformación anterior ocurre vía iones carbenio formados al protonar la olefina. Estos iones carbenio se isomerizan para producir iso-olefina. Esto corresponde a la catálisis bifuncional ideal descrita en la Fig.14. Además, se pueden producir las reacciones colaterales de hidrogenólisis sobre el metal y de craqueo protolítico para dar productos menores de C₅, así como de oligomerización y posterior craqueo. Adicionalmente, es probable también la isomerización sobre el metal.



La distribución de productos depende de las características del catalizador usado y de las condiciones de reacción. En el presente trabajo se propone el estudio de estos factores sobre la actividad y selectividad catalítica del sólido Pt/SAPO-11 en la transformación de n-pentano.

Entre las principales características del catalizador están las propiedades: texturales, acidez y dispersión metálica. Estas propiedades se mantendrán fijas ya que se preparará el catalizador bajo condiciones determinadas.

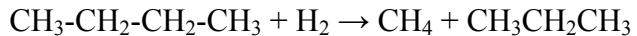
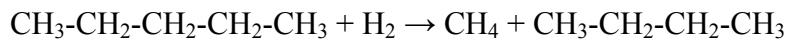
A continuación se hace una breve descripción de las reacciones colaterales posibles en los catalizadores bimetálicos.

3.8.1 Craqueo Protolítico^[17]: Se refiere al craqueo directo de la parafina producido por los sitios ácidos del catalizador. Este craqueo se realiza mediante carbocationes intermediarios de la parafina por rompimiento en posición β a la carga para dar una olefina y una parafina.

Reacción Global:

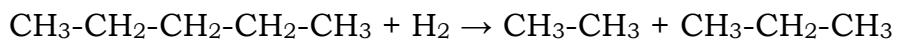


3.8.2 Hidrogenólisis^[18]: La reacción de hidrogenólisis es una reacción de rompimiento C-C que se realiza sobre el metal con participación de H_2 . En su forma más simple la hidrogenólisis procede de la siguiente forma sobre las especies metálicas:



Como se puede observar los productos son parafinas.

También puede ocurrir formación de C_2H_6 , particularmente el Pt favorece la ruptura del enlace C-C cerca del centro de la molécula:



La reacción de hidrogenólisis requiere la adsorción de átomos de carbono adyacentes sobre sitios metálicos adyacentes. Para que la ruptura del enlace C-C



ocurra, los átomos de C deben ser sometidos primero a una deshidrogenación casi completa para formar enlaces múltiples con el metal. Una vez que el rompimiento del enlace ocurre, se realiza la rehidrogenación de los fragmentos obteniendo parafinas con menor número de átomos de carbono como productos finales.

3.8.3 Isomerización sobre el metal^[18]: La parafina puede adsorberse sobre el metal en dos átomos de carbono no adyacentes. Una alternativa antes de la desorción es la formación de un nuevo enlace C-C conduciendo a isómeros cíclicos o ramificados. La ciclización requiere que los átomos de carbono enlazados a la superficie estén separados por cuatro o cinco átomos de carbono y estén enlazados a átomos metálicos adyacentes. Para el caso del n-pentano es posible el siguiente esquema:

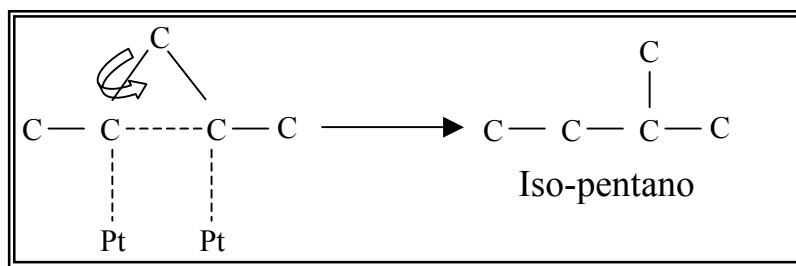
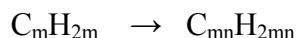


Fig. 15. Isomerización sobre el metal.

3.8.4 La Oligomerización^[19]: es una reacción de catálisis ácida, donde se unen dos o más moléculas pequeñas para generar otra más grande, partiendo de un monómero.

En líneas generales la reacción de oligomerización puede ser descrita de la forma:



Donde:

m: número de átomos de carbono en la mono-olefina

n: número de monómero que reaccionan para formar dímeros, trimeros, tetrameros....etc.



Entre los monómeros más usados para las reacciones de oligomerización se encuentra: etileno, propileno (uno de los más usado en los estudios catalíticos), 1-buteno e iso-butileno, pero a nivel industrial se emplea corrientes de LPG ricas en olefinas.

3.9 Algunos Trabajos Previos sobre la Transformación de n-Pentano en Catalizadores Bifuncionales

La mayoría de los trabajos reportados tratan sobre la hidroisomerización de n-pentano. Los trabajos sobre deshidroisomerización son muy escasos.

Chica A. y colaboradores^[20] estudiaron la hidroisomerización de n-heptano a productos biramificados y triramificados para la producción de gasolina de mayor octanaje usando zeolitas unidireccionales de anillos de 12 miembros con diferentes diámetros de poros, y zeolitas con otra topología de poro, incluyendo una con poros interconectados 12 x 10 MR, además de dos zeolitas tridireccionales 12 MR. Además de la topología del poro, el tamaño de cristalito de la zeolita, fueron parámetros importantes para mejorar la actividad y selectividad. En una segunda parte del trabajo, una nafta tipo LSR incluyendo n-pentano y n-hexano y otra alimentación conteniendo n-pentano, n-hexano y n-heptano fueron isomerizadas satisfactoriamente usando una zeolita Beta (BEA) con nanocristales. Esto puede ser una alternativa favorable al catalizador comercial basado sobre mordenita (MOR), especialmente cuando el n-heptano está presente en la alimentación. Estos experimentos fueron realizados a 20 bar de presión total, con una relación H₂/hidrocarburo de 15 mol/mol y temperaturas entre 240 y 380°C. El sólido denominado ITQ-4, un material con poros unidireccionales con aberturas de anillos de 12 miembros, muestra una alta selectividad a la isomerización de n-pentano, por ejemplo a 330°C, se logra 60 % de conversión con 50 % de isomerización aproximadamente. La principal reacción colateral fue el craqueo para dar productos menores de C₅.



Sinha A. K., y colaboradores^[21], sintetizaron los tamices moleculares de poro medio SAPO-11 y SAPO-31, en medios acuosos y no acuosos (etilenglicol). Se compararon su acidez por TPD de piridina y su actividad catalítica en la isomerización de n-hexano. Muestras sintetizadas para medios no acuosos poseen más acidez y la máxima actividad que los obtenidos para medios acuosos. Estudios de MAS NMR (Magic Angle Spinning – Nuclear Magnetic Resonance) sugieren mayor sustitución de P^{5+} por Si^{4+} y concentraciones bajas de islas de silicio en las muestras sintetizadas para medios no acuosas. El SAPO-11 y SAPO-31 producen predominantemente isómeros monometil para éstos tamaño medios de poro. Además se realizaron estudios usando n-alcanos C_7 , C_8 y C_{16} para estudiar la influencia del incremento de largas cadenas de moléculas reactantes sobre conversión y selectividad de productos. El SAPO-11 tiene canales unidimensionales con anillos de 10 miembros con una abertura de poro elíptica de $0.44 \times 0.64\text{nm}$. El SAPO-31 tiene canales circulares unidimensionales de 12 miembros de 0.54nm de diámetro. La hidroconversión de n-alcanos se realizó en un reactor tubular de vidrio bajo un flujo estacionario a presión atmosférica en un rango de temperatura $(548-648)^\circ\text{K}$, una velocidad espacial entre $(1-4) \text{ h}^{-1}$ y una relación $H_2/\text{hidrocarburo}$ entre $(5-20)\text{mol}$. Antes de medir la actividad el catalizador fue activado a 648°K con una corriente de hidrógeno (25ml min^{-1}) por una hora.

Incrementando el contenido de platino, se incrementa la conversión y la relación I/C (isomerización/craqueo) hasta una meseta (o un máximo), este fue alcanzada para 0.5wt% de Pt. La razón del incremento inicial en la relación I/C con el incremento en el contenido de platino fue la mayor disponibilidad de sitios de Pt en la proximidad de sitios ácidos permitiendo rápidamente la hidrogenación de iones carbenios (y olefinas) y desorbiendo éstos como alkanos, antes ellos experimentaban reacciones de craqueo.

Estos tamices moleculares resultaron más activos en la hidroisomerización de n-hexano. Aún cuando los productos de isomerización sobre ambas muestras fueron monometil pentanos, el SAPO-11 produjo algo más de dimetil butanos en comparación al SAPO-31 justamente para estos tamaños de poro ligeramente



grandes. Estudios sobre el craqueo de alkanos grandes (C_7-C_{16}) indican la presencia de restricciones en el incremento de difusión con incremento en el tamaño de poro.

En el trabajo realizado por Mäurer T. y colaboradores^[22], se estudió la isomerización de 1-penteno sobre catalizadores ZSM-5. En el trabajo se deducen dos observaciones interesantes:

- Cambiando la temperatura de reacción es posible pasar entre dos regímenes controlados termodinámicamente. A bajas temperaturas, solo ocurre la isomerización de doble enlace mientras que a mayor temperatura el equilibrio de isomerización total envolviendo iso-pentenos es alcanzado. El rango de temperatura del régimen controlado cinéticamente entre estos dos estados de equilibrio es estrecho. La transición está acompañada por un agudo incremento en la conversión de 1-penteno de 90 % a casi 100 %. Las reacciones de isomerización esqueletal son suficientemente rápidas para mantener una distribución de equilibrio entre los pentenos, aunque los pentenos son continuamente sacados por la formación de productos de dimerización y craqueo. Cambiando la velocidad espacial y la presión parcial de la alimentación no se obtiene un alargamiento o estrechamiento, sino un desplazamiento en la temperatura del régimen cinético.
- El aumento de la presión parcial de 1-penteno favorece la isomerización esqueletal sobre las reacciones de dimerización y craqueo. Este resultado, inesperado a primera vista, sugiere que las reacciones para dar iso-pentenos exhiben un orden de reacción mayor en n-penteno que las reacciones en competencia. Se investigó además la deshidroisomerización de n-pentano sobre un solo lecho fijo de catalizador bifuncional Pt/H-ZSM-5 y sobre lechos de Pt/ γ -Al₂O₃ y H-ZSM-5. Los resultados confirman que muy bajas presiones parciales de n-pentenos, generadas *in situ* tienen un efecto negativo sobre los rendimientos a iso-pentenos.

En general, las condiciones empleadas en la hidroisomerización son: alta presión de H₂, alta relación H₂/hidrocarburo y temperaturas moderadas. El craqueo es la principal reacción secundaria que disminuye el rendimiento de la isomerización; el cual aumenta con la temperatura de reacción



Durante los últimos años, ha aumentado el interés en estudiar la deshidroisomerización de n-alcanos siendo el n-butano la molécula más estudiada^[3,16,23,26]. De acuerdo con Pirngruber y colaboradores^[16], la presencia de H₂ en esta reacción es termodinámicamente desfavorable pero es necesaria para evitar la rápida desactivación del catalizador. Sobre deshidroisomerización de n-pentano hay muy pocos trabajos reportados^[6]. En cuanto a la reacción con n-butano, la mayor parte de los catalizadores estudiados contienen Pt como la fase metálica en soportes ácidos como HZSM-5, SAPO-11^[3,23]. Se ha usado muy poco Ga como fase metálica^[3]. A continuación se mencionan algunos aspectos sobre los trabajos reportados sobre deshidroisomerización de n-pentano y transformación de n-butano sobre catalizadores con Ga como fase metálica.

Elguézabal A. y colaboradores^[6], estudiaron la deshidroisomerización de n-pentano a iso-pentano sobre catalizadores con Pt soportados sobre SAPO-11, ferrierita (FER) y HZSM-5 por conversión directa. El Pt/SAPO-11 presentó la mejor selectividad hacia pentenos mono-ramificados. Las medidas de actividad catalítica fueron realizadas a presión atmosférica, usando una velocidad espacial de 0.3h⁻¹, con 0.15g de catalizador, una relación H₂/C₅ de 2, en un rango de temperatura de 200 a 400°C. Los catalizadores fueron impregnados con 0.5% en peso de Pt, esta relación resulta la mejor para la hidroisomerización de alkanos, según Sinha y colaboradores^[21]. La reacción de n-pentano fue realizada por debajo de 500°C, donde las reacciones homogéneas fueron casi despreciables.

En la Fig. 16, se muestra la conversión total de n-pentano en función de la temperatura de reacción para los catalizadores estudiados. En esta figura se puede observar el siguiente orden de actividad: HZSM-5 >FER>SAPO-11. La conversión total de n-pentano incluye todas las reacciones presentes, como craqueo y ciclización entre otras. La proporción de productos menores de C₅ (C₃ y C₄) fue mayor en los catalizadores más activos siguiendo el mismo orden que el de actividad. Por el contrario la proporción de los isómeros de penteno (1-penteno, cis-2penteno, trans-2penteno, 2me-1buteno, 3me-1buteno, 2me-2buteno) sigue el orden contrario de



actividad: SAPO-11>FER>HZSM-5. Sobre el rendimiento a iso-pentano los autores no hacen mención alguna.

De acuerdo a estos resultados, el mejor rendimiento hacia iso-pentenos se obtuvo para el Pt/SAPO-11. La geometría de poro de estos tamices moleculares parece favorecer la isomerización de pentenos. Las estructura de estas tres zeolitas consiste en anillos de 10 miembros y HZSM-5 tiene canales cilíndricos de 5.6 x 5.3 y 5.5 x 5.1 Å [100]; para FER, los canales son 5.4 x 4.2, y 4.8 x 3.5 Å [010], entretanto el SAPO-11 tiene un solo anillo de canales de 6.3 x 3.9 Å [100]. La diferencia de diámetro cinético de n-pentano a iso-pentano es aproximadamente 1 Å, siendo casi 6 Å para la estructura iso y 5 Å para las lineales. Concluyendo así que la geometría de poro del SAPO-11 puede favorecer la difusión de la estructura de iso-penteno.

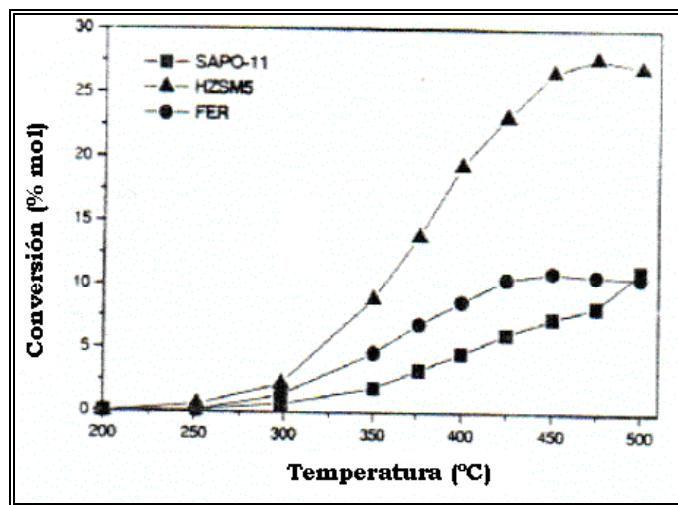


Fig. 16. Conversión total de n-pentano en función de la temperatura de reacción.^[6]

3.10 Termodinámica de la Deshidroisomerización de n-pentano

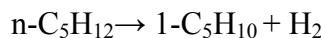
Para evaluar la transformación de n-pentano sobre los sistemas catalíticos, es indispensable es estudio de la termodinámica involucrada en el proceso.

Los cálculos fueron realizados a partir de los datos de ΔG°_f de formación reportados por D. Stull.^[25]



Las reacciones de equilibrio presente durante el proceso se muestran a continuación:

► **Reacción 1:** Deshidrogenación de n-pentano a 1-penteno:



En la Fig. 17, se muestra la variación de la conversión de equilibrio vs la temperatura, en el cual podemos observar que para obtener conversiones razonables, superiores a 20%, se deben tener temperaturas superiores a 500°C; ya que a partir de la misma se nota un incremento de la curva. Este comportamiento es típico de reacciones endotérmicas.

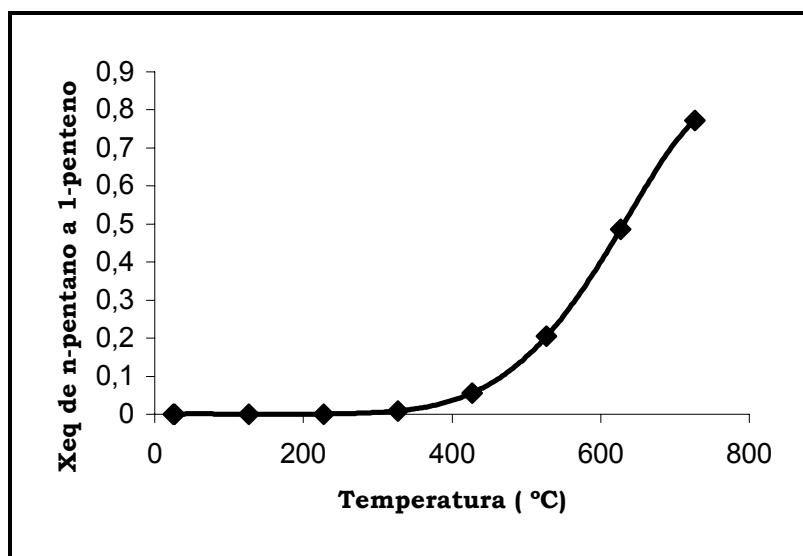


Fig. 17. Variación de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la deshidrogenación de n-pentano a 1-penteno.

► **Reacción 2:** Isomerización de n-pentano a iso-pentano:

En la Fig. 18, se muestra la variación de la conversión de equilibrio vs la temperatura, observándose que a medida que se aumenta la temperatura de reacción, la conversión disminuye debido a que el proceso es exotérmico.

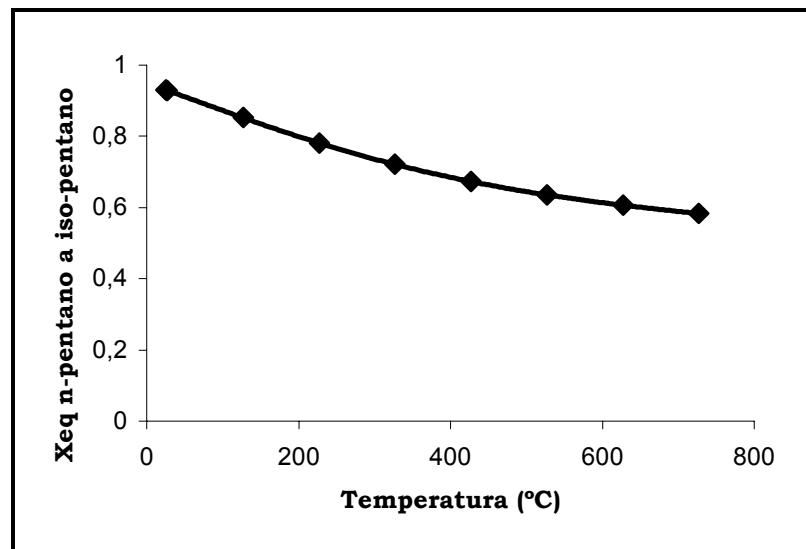


Fig. 18. Variación de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la isomerización de n-pentano a iso-pentano.

➔ **Reacción 3:** Deshidrogenación de iso-pentano a iso-penteno:

Se presentan tres isómeros de iso-pentenos:

- 2metil-1buteno
- 3metil-1buteno
- 2metil-2buteno

Para cada reacción se calculó la conversión de equilibrio vs la temperatura. Las Fig. 19, 20, 21, muestran al igual que la deshidrogenación de n-pentano a 1-penteno, que se requieren temperaturas mayores a 500 °C, para tener conversión de hasta un 40 % aproximadamente.

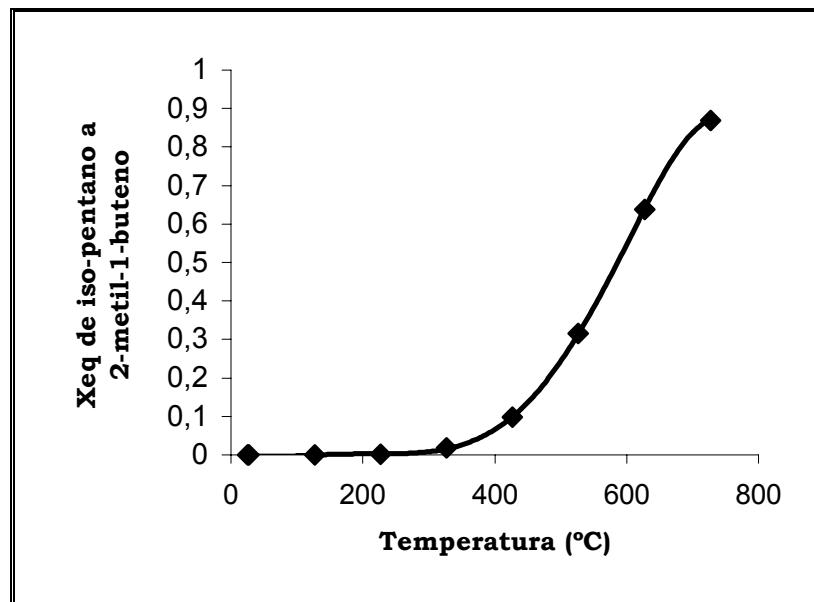


Fig. 19. Variación de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la deshidrogenación de iso-pentano a 2metil-1buteno.

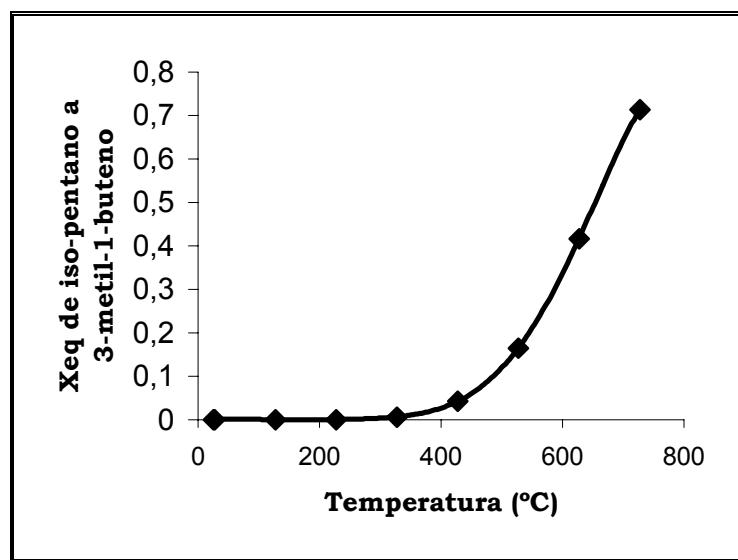


Fig. 20. Variación de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la deshidrogenación de iso-pentano a 3metil-1buteno.

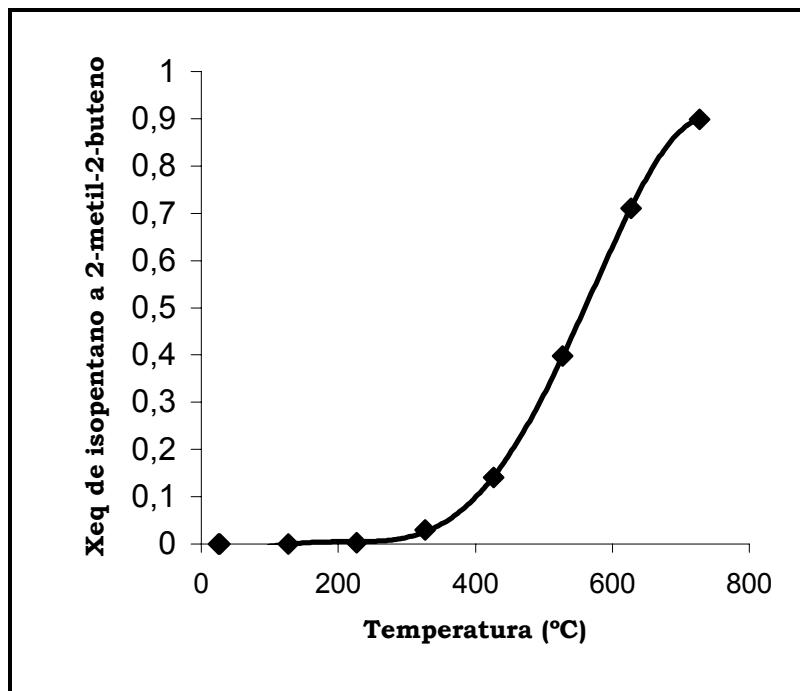


Fig. 21. Variación de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la deshidrogenación de iso-pentano a 2metil-2buteno.

► **Reacción 4:** Isomerización de 1-penteno:

Se presentan cinco isómeros:

- cis-2penteno;
- trans-2penteno;
- 2metil-2buteno
- 2metil-1buteno
- 3metil-1buteno

La mezcla en equilibrio de los pentenos, contiene entonces seis isómeros, los lineales (1-penteno, cis-2penteno y trans-2penteno) y los ramificados (2metil-2buteno, 2metil-1buteno y 3metil-1buteno). Considerando esta mezcla, se realizaron los cálculos requeridos para obtener la distribución de equilibrio de los isómeros, mostrándose en la Fig. 22, que los isómeros ramificados 2metil-2buteno y 2metil-1buteno son predominantes en el equilibrio.

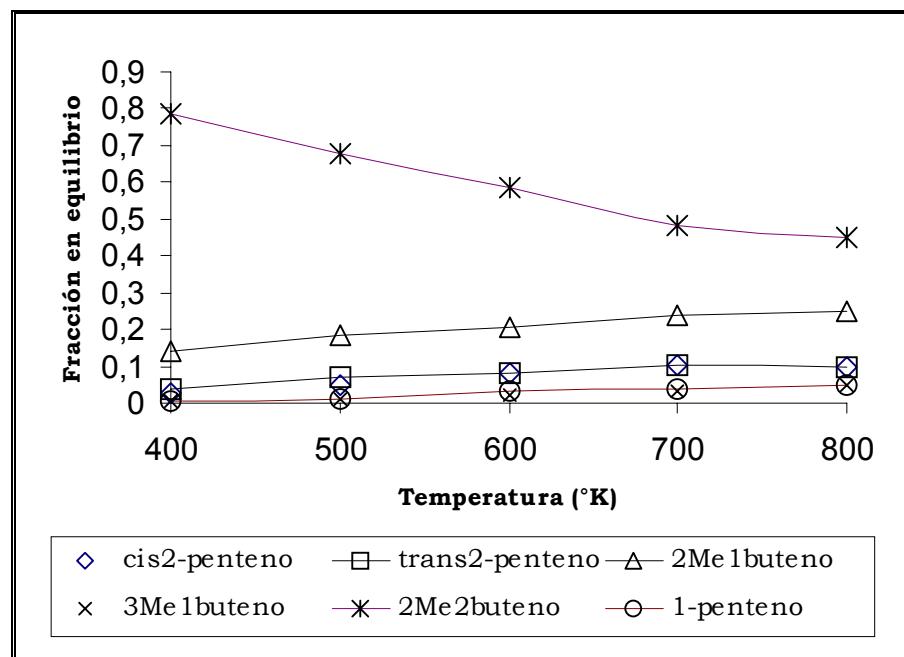


Fig. 22. Distribución de equilibrio de los isómeros de pentenos en función de la temperatura.



4.- METODOLOGÍA

4.1 Preparación del Catalizador SAPO-11

La preparación del soporte SAPO-11 se realiza por cristalización hidrotérmica en un autoclave a 200°C por 24 horas. La recuperación del sólido se realiza por centrifugación con posterior calcinación para eliminar el agente orgánico usado en la síntesis. La incorporación del metal (Pt) se realizó en una proporción de 0.5% y 0.25% por el método de impregnación húmeda.

La síntesis de los tamices moleculares: AlPO₄-11 y SAPO-11, ya han sido realizados en trabajos anteriores cumpliendo las siguientes etapas:

- 1) Preparación del gel de síntesis
- 2) Cristalización hidrotérmica
- 3) Recuperación del sólido obtenido
- 4) Secado del sólido
- 5) Calcinación del sólido

La acidez de los soportes usados ha sido estudiada siguiendo la adsorción de piridina por infrarrojo, y reportada en trabajos previos ^[26]. En la Tabla 1 se reportan los valores del área de la banda de piridina adsorbida sobre sitios Bronsted (a 1547cm⁻¹) y sobre sitios Lewis (1450cm⁻¹) para los sólidos SAPO-11 y AlPO₄-11 de composición similar a los sólidos usados en este trabajo. Para el SAPO-11 la banda de la piridina asociada a los sitios Bronsted permanece aún después de desorción de la piridina a 350°C y 450°C, indicando la presencia de sitios ácidos Bronsted de acidez media y fuerte. Para éste sólido también se observa la banda de la piridina asociada a los sitios Lewis hasta desorción a 450°C, indicando la presencia de sitios Lewis de acidez media y fuerte, aunque en menor proporción que los sitios Bronsted, dado los menores valores de intensidad de la banda a 1450cm⁻¹. Para el AlPO₄-11 se



observó una acidez Bronsted débil, ya que la banda de la piridina a 1547cm^{-1} , desaparece cuando se realiza la desorción a 350°C ; en cuanto a la acidez Lewis el soporte $\text{AlPO}_4\text{-11}$ parece tener una acidez media y fuerte de este tipo significativa.

Tabla 1. Acidez Bronsted y Lewis por adsorción de piridina.^[26]

Catalizador	Temperatura de evacuación ($^\circ\text{C}$)					
	170		350		450	
	1547cm^{-1}	1450cm^{-1}	1547cm^{-1}	1450cm^{-1}	1547cm^{-1}	1450cm^{-1}
SAPO-11	1.2	1.2	0.9	1.0	0.9	0.36
AlPO ₄ -11	2.0	2.1	---	1.2	---	1.2

4.1.1 Preparación del Gel de Síntesis

El gel de partida posee la siguiente composición:

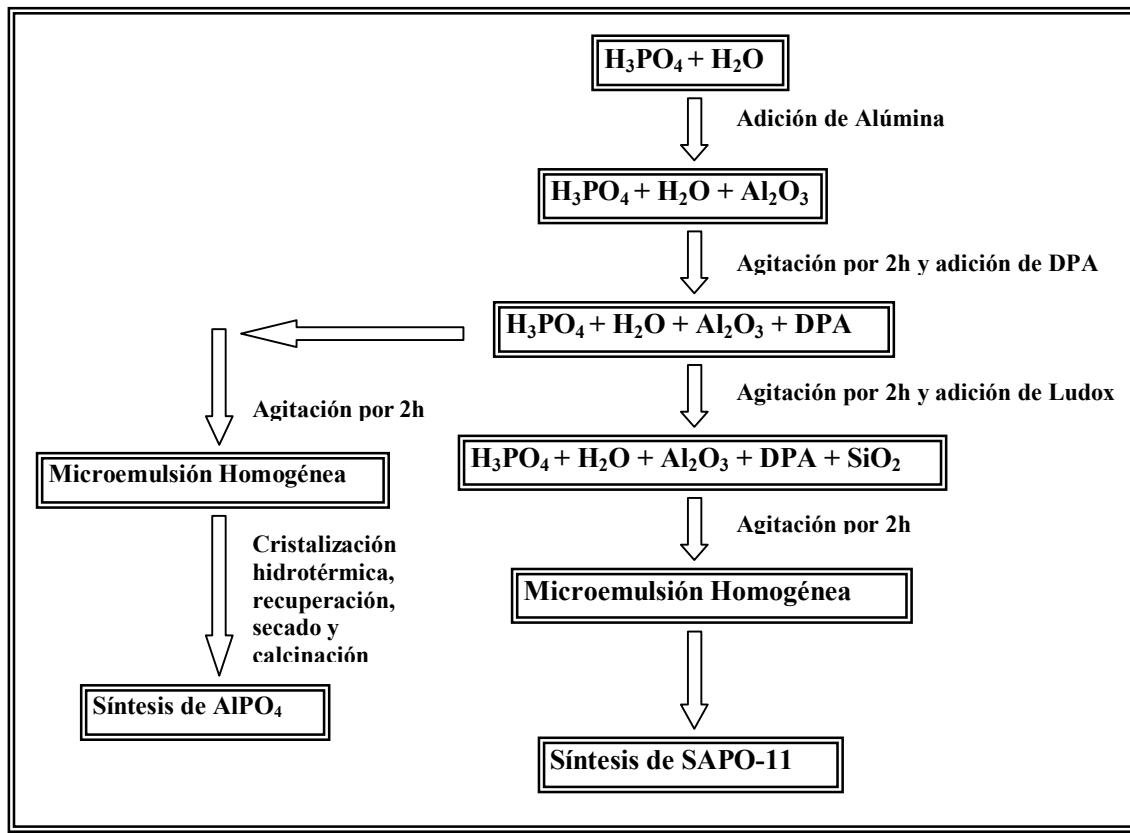
$\text{AlPO}_4\text{-11}$: Al_2O_3 : P_2O_5 : DPA: 50 H_2O

SAPO-11: Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.3 SiO_2 : DPA: 50 H_2O

Los reactantes usados en la síntesis fueron los siguientes:

- Fuente de Aluminio: Óxido de Aluminio (54%p de Al_2O_3 y 46%p de agua) de Aldrich.
- Fuente de fósforo: Ácido fosfórico (85%p) de Aldrich.
- Fuente de Silicio: Ludox (40%p de SiO_2 y 60%p de H_2O) de Dupont.
- Solvente: agua destilada.

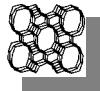
En la Fig. 23, se presenta el esquema de síntesis de los tamices moleculares $\text{AlPO}_4\text{-11}$ y SAPO-11.

Fig. 23. Esquema de síntesis de los tamices moleculares AlPO₄ y SAPO.

En la Tabla 2, se presentan las cantidades en gramos de cada reactivo requeridas para la síntesis de los soportes AlPO₄-11 y SAPO-11.

Tabla 2. Masa de reactivo para la síntesis del soporte.

REACTIVO	MASA (g)
Agua Destilada	121.37
Ácido Fosfórico	37.01
Óxido de Aluminio	25.04
Dipropilamina	16.58
Ludox	7.20



4.1.2 Cristalización Hidrotérmica

La preparación del gel de síntesis se realizó en un contenedor de plástico, a agitación constante por 6h mediante un agitador de propela, y así lograr la homogeneidad deseada. Dicho proceso se realizó a temperatura ambiente.

La mezcla obtenida es llevada a una funda de teflón contenida en el reactor marca Parr modelo 4521M de 1000ml, a una temperatura entre [150-200]°C y presión autógena, durante un período de 24h.

4.1.3 Recuperación del Sólido Obtenido

La recuperación del sólido obtenido se realiza mediante el proceso de centrifugación, en una centrífuga marca Chermle modelo Z320, y continuo lavado con agua destilada, para así eliminar el exceso del agente templante y llevar el pH a neutro.

La operación de lavado tiene tres objetivos principales:

- ➔ Reemplazar el licor madre en los poros o en los espacios interparticulares con agua de tal manera que elimine los solutos iónicos o moleculares que son no utilizable o indeseables.
- ➔ Desorber iones o moléculas adsorbidas en superficie luego de la etapa de precipitación o maduración.
- ➔ Intercambiar iones indeseables por otros iones que son fácilmente descompuestos por calcinación.

4.1.4 Secado del Sólido

El sólido recuperado posteriormente es secado en una estufa marca Blue M a Unit of General Signal modelo B-2729-Q, a una temperatura entre [80-100]°C, con el fin de eliminar el exceso de solvente contenido en los poros del tamiz.



4.1.5 Calcinación del Sólido

Los objetivos de la calcinación son:

- ➔ Permite la obtención de una estructura determinada para la fase activa o para el soporte.
- ➔ Ajusta la textura del soporte con respecto a su superficie específica y volumen poroso.
- ➔ Provee buenas propiedades mecánicas al soporte.
- ➔ Permite la formación de sitios ácidos superficiales de diferente naturaleza y fuerza.

El sólido previamente secado se lleva a un proceso de calcinación para eliminar el exceso de agente templante contenido en los poros, dicho proceso se realiza en una mufla marca Thermolyne modelo 48000 furnace, con una corriente de aire, temperatura de 500°C, 2h de rampa y 16h estable, la cual se muestra a continuación:

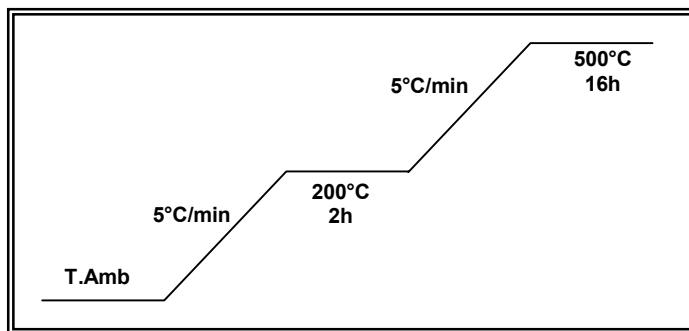


Fig. 24. Rampa de temperatura para la calcinación de los sólidos.

4.1.6 Impregnación de Platino (Pt) al Soporte SAPO-11

Para realizar la impregnación del metal (Pt), en el soporte de SAPO-11, se utilizó el método de impregnación húmeda.

La cantidad de sólido a impregnar se coloca en un balón de 50ml, para luego añadir la solución de nitrato de amonio (0,1N), y posteriormente la cantidad



requerida de sal del metal. La cantidad de amoníaco a incorporar será la mitad de ésta última.

El balón es colocado en un rotavapor marca Heidolph modelo WB 2001, a 80°C en agitación continua, con un baño a la temperatura requerida, realizando un vacío, para asegurar el secado y uniformidad del metal en la mezcla.

La mezcla previamente seca se lleva a un proceso de calcinación para eliminar el exceso de humedad, la formación del óxido del metal, y la expulsión del contraíón que acompaña al metal de la sal, dicho proceso se realiza en una mufla con una corriente de aire, temperatura de 300°C, 2h de rampa y 16h estable, la cual se muestra a continuación:

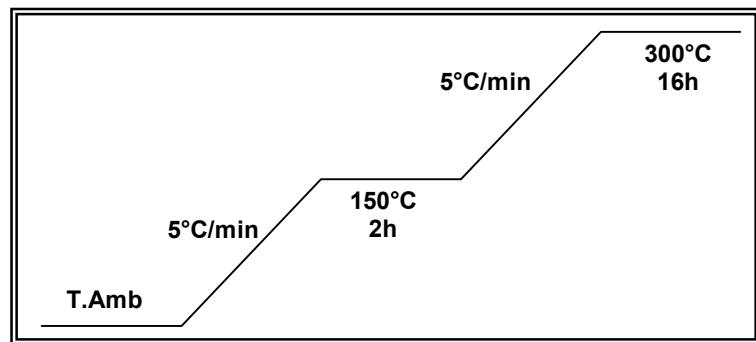


Fig. 25. Rampa de temperatura para la calcinación de sólidos impregnados.

4.2 Caracterización del Catalizador

Para la caracterización del catalizador se emplearán las siguientes técnicas:

► Difracción de Rayos X:

Se utilizó para determinar la pureza y cristalinidad de los sólidos sintetizados, calcinados, e impregnados con Pt.

Para el estudio de los sólidos mediante ésta técnica, se utilizaron dos equipos. Uno de los equipos es de marca Phillips modelo Pw 1840, con una lámpara de Cobre, ubicado en el laboratorio de DRX, primer piso de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. El otro equipo es de marca Bruker



Analytical X-Ray System (AXS), modelo D8 Advance, el cual trabaja con las siguientes condiciones: paso de 0.1° , tiempo de paso de 3s, temperatura (del cuarto) de 25°C , tiempo de inicio de 0s, ángulo (θ) de 2° , ubicado en el segundo piso del Instituto de Zoología Tropical y Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

► Determinación del Área Superficial Específica (ASE):

El análisis se realiza en un analizador de área específica marca Micromeritics, modelo FLOW SORB II 2300 con un detector de conductividad térmica (TCD), utilizando a su vez una mezcla de gases 30% N_2 y 70% He. El ASE se expresa en m^2/g de sólido. El equipo se encuentra en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. El sólido a estudiar se pesa ($\approx 100\text{mg}$), y se somete a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de pre-tratamiento (250°C), una vez alcanzada la temperatura se mantiene por 2h. Culminado el pre-tratamiento se hace pasar el flujo de gas (N_2+He), y el sólido se termostatiza a la temperatura del N_2 líquido, para realizar las medidas de adsorción de N_2 , y luego a temperatura ambiente para realizar las medidas de la desorción de N_2 .

► Análisis Químico:

El sólido es analizado mediante la técnica espectroscópica de emisión inductiva acoplada a un plasma (ICP). El análisis se lleva a cabo en el Centro de Química Analítica (C.Q.A), Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, utilizando un espectrómetro de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES), marca Jovin Yvon 24 con monocromador secuencial.

► Análisis de la fase metálica (Pt) por Reducción a Temperatura Programada (TPR):

Esta técnica permite la medida de consumo de hidrógeno (o del agente reductor) asociados con las especies oxidadas presentes en la muestra, una mezcla de hidrógeno-gas inerte (argón o nitrógeno) (2) es purificada para eliminar trazas de



oxígeno y agua en las trampas respectivas (3,4), el flujo es regulado mediante un controlador de flujo (5) y después de pasar por la rama de referencia de un detector de termoconductividad (7, 11), pasa a través del portamuestras (8), que se encuentra dentro de un horno (9), alimentado mediante un programador de temperatura (12). A la salida del portamuestras, una trampa fría o filtro de tamiz molecular (10) retiene el agua producida durante la reducción y a continuación, el gas pasa por la rama de medición del detector.

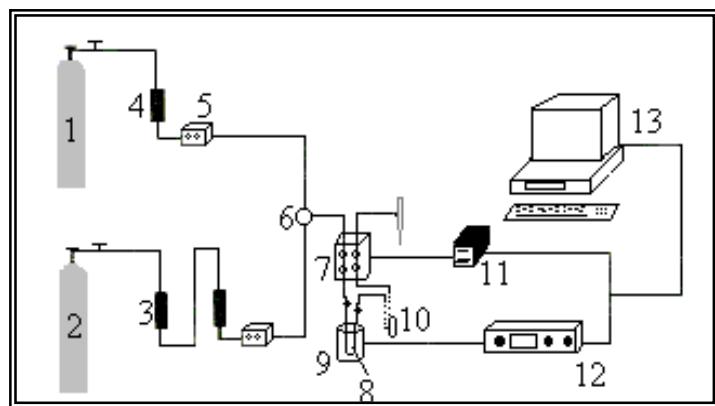


Fig. 26. Instalación utilizada en la medida de TPR.^[13]

El equipo que se utiliza para llevar a cabo este análisis es un C. E. Termoquest modelo TPDRO 1100 Software el cual se encuentra ubicado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. Bajo las siguientes condiciones: flujo volumétrico de la mezcla de gas de 20cc/min, 7.5% en H₂ sobre Argón, velocidad de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 900°C.

4.3 Pruebas Catalíticas

Para la realización de las pruebas catalíticas se toman en cuenta los siguientes aspectos:

- ➔ Variación de las condiciones de reacción
- ➔ Temperatura de reducción del catalizador



- ❖ Temperatura de reacción
- ❖ Relación H₂/N₂
- ❖ Presión parcial de hidrocarburo
- ❖ Velocidad espacial.

Las pruebas catalíticas se realizaron en un equipo de flujo continuo con un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. Previo a la reacción se realizó un pre-tratamiento, bajo un flujo de N₂ a 500°C, que se hace pasar por el reactor durante una hora con el fin de activar el catalizador. Luego se cambia el paso de N₂ por H₂ durante dos horas a 500°C, para que ocurra la reducción del metal impregnado en el soporte. Despues de cumplir con dichas etapas se mezclan ambas corrientes gaseosas, con una relación H₂/N₂ establecida, para luego pasar por el saturador de vidrio en el cual se encuentra el n-pentano. El saturador se mantiene a 0°C en un baño de hielo para que la presión parcial de n-pentano sea de 200mmHg. La mezcla pasa por el reactor para reaccionar con el catalizador, y luego los productos de reacción son analizados en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 5890 serie II conectado en línea con el reactor. El cromatógrafo de gases posee una columna de Alúmina KCl (Fused Silica Plot) con fase estacionaria Al₂O₃/KCl, de 50m X 0.3mm, un detector FID, y programa de temperatura de (90-130)°C.

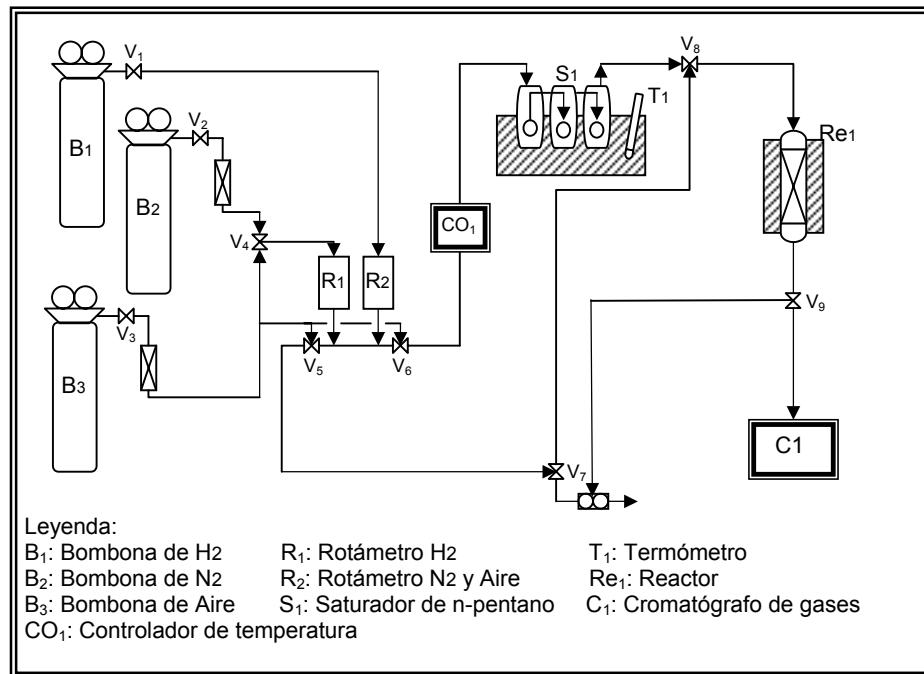


Fig. 27. Diagrama del equipo para las pruebas catalíticas.

4.3.1 Condiciones de operación del equipo

En la Tabla 3, se presentan las condiciones a las cuales opera el equipo tanto para el pre-tratamiento como para la reacción. Los flujos reportados deben ser leídos en las curvas de calibración respectivas, para obtener los flujos colocados en los rotámetros.

Tabla 3. Condiciones de operación del equipo, para la realización de las pruebas catalíticas.

Condiciones	Pre-tratamiento	Reacción
Flujo N ₂ (ml/min)	30	10
Flujo H ₂ (ml/min)	60	15
Flujo total (ml/min)	---	25
Temperatura (°C)	500	500
Tiempo (h)	---	4
Peso del catalizador (g)	1	1



A continuación se presentan en la Tabla 4, las pruebas catalíticas realizadas con n-pentano, donde se muestran los catalizadores evaluados y las condiciones de reacción. Para todas las experiencias, el peso de catalizador fue de 1 gramo.



Tabla 4. Condiciones de reacción de las pruebas catalíticas realizadas para la transformación de n-pentano.

Prueba	Catalizador	%p de Pt	Condiciones de Reacción				
			Temp. (°C)	Rel. H ₂ /N ₂	Presión Parcial de C ₅ (mmHg)	Velocid. Espacial (h ⁻¹)	Tiempo de uso del cat. (min)
1	Pt/SAPO-11	0.5	350	1.51	200	1.84	1108
			400				
			450				
			500				
			550				
2	Blanco	---	550	1.51	200	1.84	266
			500				
			450				
			400				
			350				
3	SAPO-11		350	1.51	200	1.84	454
			500				
4	Pt/AlPO ₄ -11	0.5	350	1.51	200	1.84	1235
			400				
			450				
			500				
			550				
5	Pt/SAPO-11	0.5	500	1.51	200	1.84	710
6	Pt/SAPO-11 (Regenerado)*	0.5	500	1.51	200	1.84	591
7	Pt/SAPO-11	0.25	500	1.51	200	1.84	241
8	Pt/SAPO-11	0.5	400 500	Solo H ₂	200	1.84	495
9	Pt/SAPO-11	0.5	400 500				
10	Pt/SAPO-11 Sat hielo y sal	0.5	500	1.49	100	1.84	322
11	Pt/SAPO-11	0.5	500	1.51	200	5.54 3.70 1.84	801
12	Pt/SAPO-11 (Reducción a 400°C)	0.5	500	1.51	200	1.84	245

* La regeneración del catalizador se realizó según las siguientes condiciones:



Se pasa por el sistema un flujo de N₂ para arrastrar el exceso de H₂ presente en el catalizador, hasta que la temperatura del controlador alcance 500°C, cuando se cumple esta condición se mantiene durante 1h. Seguidamente se pasa un flujo de aire por 4h para eliminar el coque depositado en el catalizador. Ambos flujos son de 60ml/h. Culminada dicha etapa al catalizador se le debe realizar el pre-tratamiento descrito anteriormente para luego ser sometido a la reacción.

4.3.2 Tratamiento de Datos y Resultados

Los datos reportados por medio de los cromatogramas como el que se muestra en la Fig. 46 (Anexo 11.3), fueron agrupados de la siguiente forma:

- Productos de reacción menores a C₅ (<C₅): Suma de las áreas correspondientes a metano, etano, etileno, propano, propileno, iso-butano, n-butano, y los cuatro butenos.
- iso-pentano
- n-Pentano
- Pentenos: Suma de las áreas correspondientes a 1-penteno, cis-2penteno, trans-2penteno, 2metil-2buteno, 2metil-1buteno y 3metil-1buteno
- Productos de reacción mayores de C₅ (>C₅): de C₆ en adelante.

Los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas se analizan según los siguientes puntos:

- Efecto de la temperatura en la distribución de productos de la transformación de n-pentano

Temperaturas: 350, 400, 450, 500, 550.

- Efecto del soporte

Soportes: AlPO₄-11, SAPO-11.

- Efecto de la relación H₂/N₂

Mezcla de flujos de H₂ y N₂

Flujo de N₂ solo



Flujo de H₂ solo.

➔ Efecto de la presión parcial de n-pentano

Presión parcial del pentano: 200mmHg → T=0°C

Presión parcial del pentano: 100mmHg → T=-13°C.

➔ Efecto de la velocidad espacial

Flujo triple

Flujo Doble

Flujo Normal.

➔ Efecto de la temperatura de reducción del catalizador

Temperatura de reducción del Pt: 500°C

Temperatura de reducción del Pt: 400°C

➔ Efecto del contenido de platino en el catalizador

Pt al 0.25%p

Pt al 0.5%p.

➔ Efecto del tiempo de uso del catalizador y la regeneración del mismo.

Corrida larga aproximadamente 21h de reacción.



5.- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Caracterización de los sólidos

La caracterización de los sólidos se realizó según las siguientes técnicas, obteniendo los resultados que se presentan a continuación.

5.1.1 Difracción de Rayos X

La síntesis de los soportes AlPO₄-11 y SAPO-11 resultó exitosa, dado que se obtuvieron sólidos con el patrón de DRX característico de éstos sólidos.

Los sólidos sintetizados después de secados presentan un patrón de DRX típico de la estructura AEL, como se muestra en la Fig. 28. Para el AlPO₄-11 se obtuvo un patrón de DRX similar.

El sólido calcinado (Fig. 29), muestra el patrón de DRX de la estructura AEL, con diferencias con respecto al difractograma del sólido sintetizado. Estas diferencias están asociadas^[26] a un cambio en la simetría del sistema cristalino ortorrómbico del sólido, ya que el sólido sin calcinar presenta una estructura centrada en el cuerpo y el sólido calcinado muestra una celda unitaria primitiva como resultado de la adsorción de agua. Estas diferencias pueden ser observado en la intensidad de las líneas de difracción, las cuales muestran un menor valor para el sólido calcinado.

La incorporación del metal en la estructura no afecta el patrón de DRX del SAPO-11 calcinado, tal como se puede observar en el patrón de DRX del sólido Pt/SAPO-11 con 0.25% en peso de Pt mostrado en la Fig. 30.

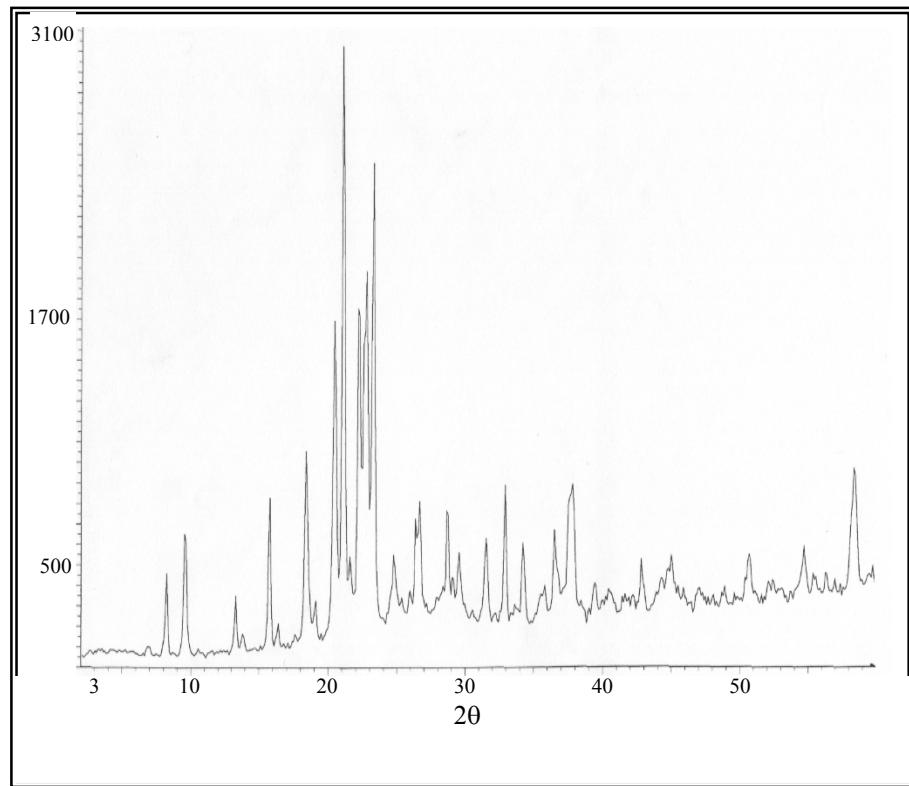


Fig. 28. Patrón de DRX del SAPO-11 sin calcinar.

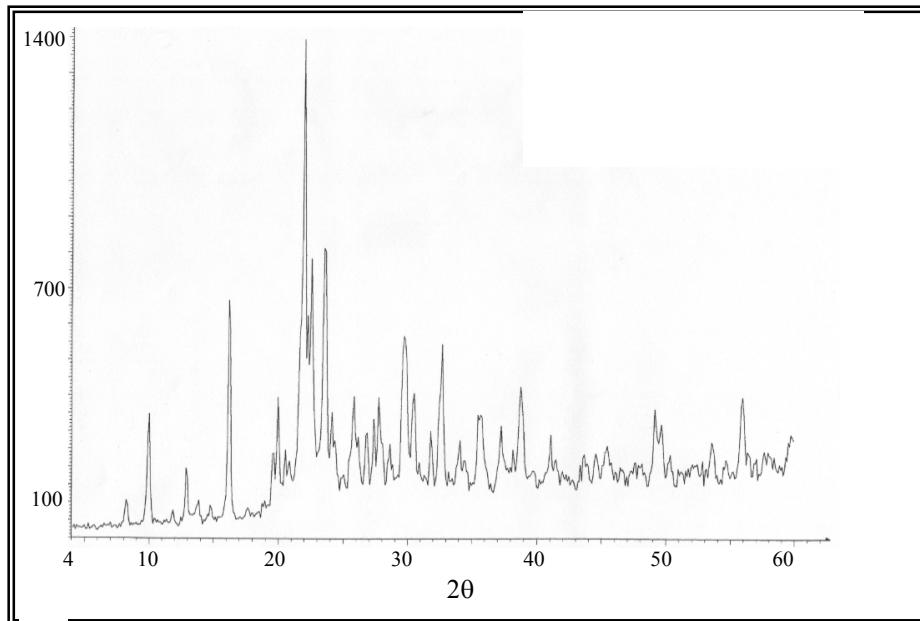


Fig. 29. Patrón de DRX del SAPO-11 calcinado.

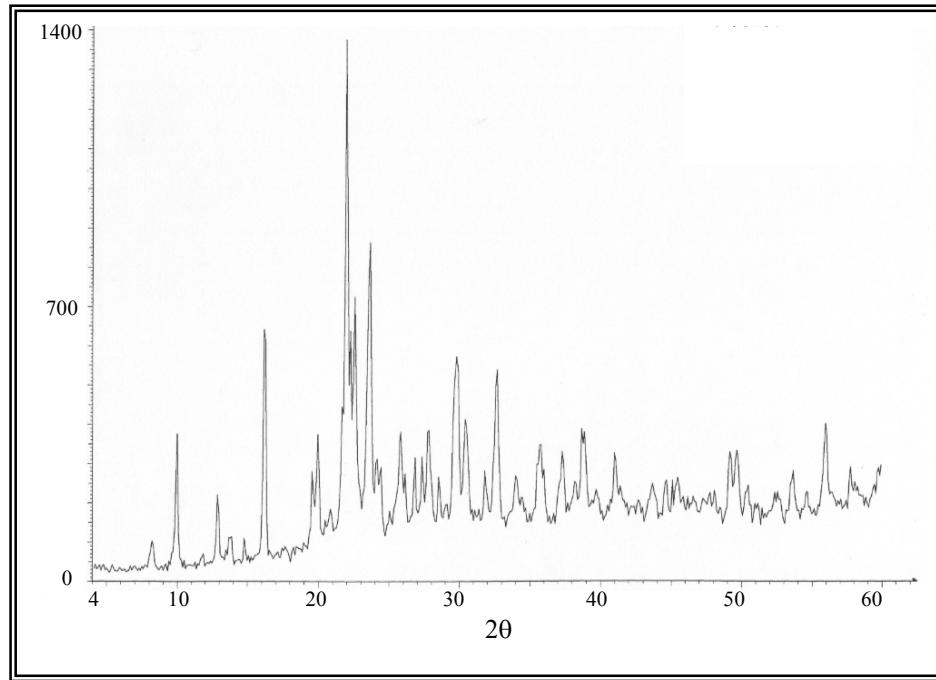


Fig. 30. Patrón de DRX para el Pt/SAPO-11 con 0.25%p de Pt.

5.1.2 Área Superficial Específica

Los valores de área superficial específica correspondientes a los catalizadores en estudio, se presentan en la Tabla 5.

La comparación de valores de ASE indica una incorporación satisfactoria del metal para el caso del Pt/SAPO-11 con 0.25%p de Pt, ya que su medida es equivalente al valor obtenido para el SAPO-11.

El ASE para los soportes usados en este caso SAPO-11 y AlPO₄-11 es comparable, ya que presentan un valor aproximado, con una pequeña variación, la cual puede tomarse como despreciable.

El descenso de los valores de ASE para los catalizadores Pt/SAPO-11 y Pt/AlPO₄-11 con 0.5%p de Pt, se debe a que el metal impregnado se sitúa mayormente en la superficie interna. Obteniéndose que al incorporar el metal el catalizador que presenta menor contenido metálico posee un valor de ASE mayor.



Tabla 5. Área Superficial Específica.

Catalizador	%peso de Pt	Área Superficial Específica (m ² /g)
AlPO ₄ -11	---	212
Pt/AlPO ₄ -11	0.5	164
SAPO-11	---	190
Pt/SAPO-11	0.5	118
Pt/SAPO-11	0.25	190

5.1.3 Análisis Químico

Los resultados para los soportes AlPO₄-11 y SAPO-11 se muestran en la Tabla 6.

En la tabla se presentan los porcentajes en peso de cada uno de los elementos que componen los soportes en estudio, además de la fórmula TO₂ de los mismos. Dicha fórmula representa la concentración relativa de elementos estructurales derivada del Análisis Químico Elemental.

Para el soporte AlPO₄-11 y SAPO-11, se puede observar que el porcentaje de Al y P es similar, a las composiciones nominales (0.5 para ambos elementos).

Los porcentajes de metal se tomaron como los nominales usados para la impregnación.

Tabla 6. Composición Química.

Catalizador	Composición Química (%wt)			Fórmula TO ₂
	Al	P	Si	
AlPO ₄ -11	20.2	21.05	---	(Al _{0.52} P _{0.48})O ₂
SAPO-11	18.6	19.2	1.4	(Al _{0.50} P _{0.46} Si _{0.04})O ₂



5.1.4 Reducción a Temperatura Programada

Los perfiles de TPR para los catalizadores Pt/SAPO-11 con 0.5% y 0.25% en peso de Pt resultaron similares.

En la Fig. 31, se muestra el TPR para el catalizador Pt/SAPO-11 con 0.5% p de Pt. Para ambos catalizadores se observan dos máximos de reducción a 155°C y 426°C aproximadamente. Estos dos máximos pueden deberse a la reducción de Pt⁺⁴ posiblemente a Pt⁺² y luego a Pt⁰. En cualquier caso los resultados de TPR sugieren que a la temperatura de 500°C, el Pt presente en el sólido debe estar completamente reducido.

Tomando en cuenta trabajos previos, si se compara con la temperatura de los máximos de reducción obtenidas para los catalizadores Pt/Al₂O₃ de 283°C y 381°C^[27], y de Pt/SiO₂ de 277-377°C^[28], podemos observar que las temperaturas de reducción para el Pt/SAPO-11, sugieren una interacción no muy fuerte del Pt con el soporte SAPO-11.

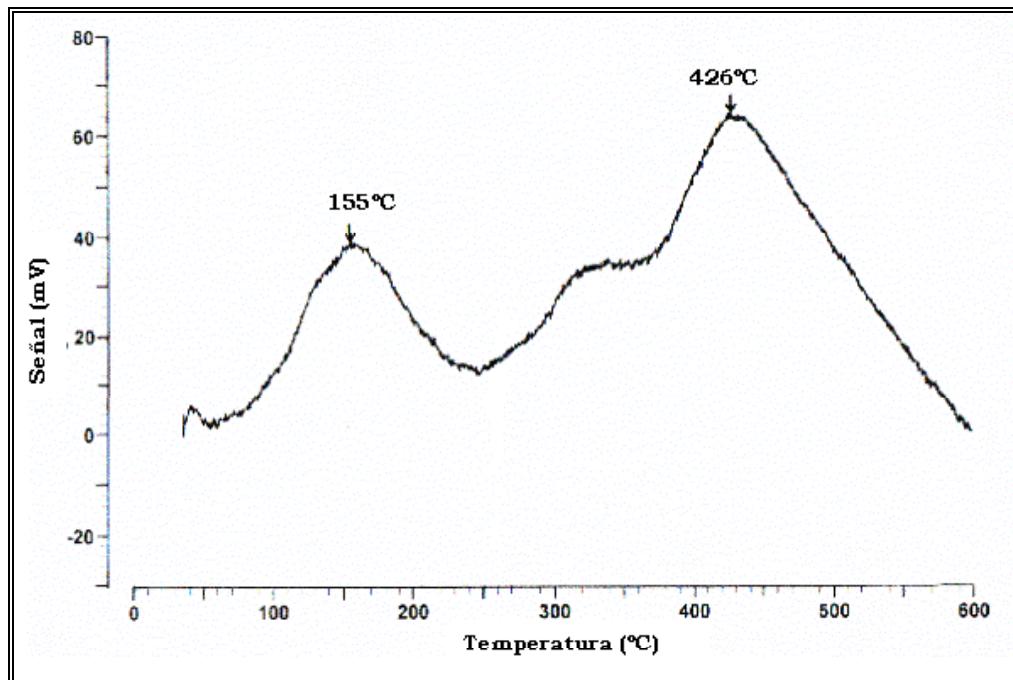


Fig. 31. Perfil de TPR para el catalizador Pt/SAPO-11 con 0.5% en peso de Pt.



5.2 Pruebas Catalíticas

La transformación de n-pentano se realizó en el equipo mostrado en la Fig. 27, el cual se encuentra en la Facultad de Ciencias, U.C.V, Escuela de Química, Laboratorio 132, primer piso, sometiendo los catalizadores a reacción después de ser impregnados, calcinados y posteriormente caracterizados. En la Fig. 32, se presentan las principales reacciones involucradas en el proceso.

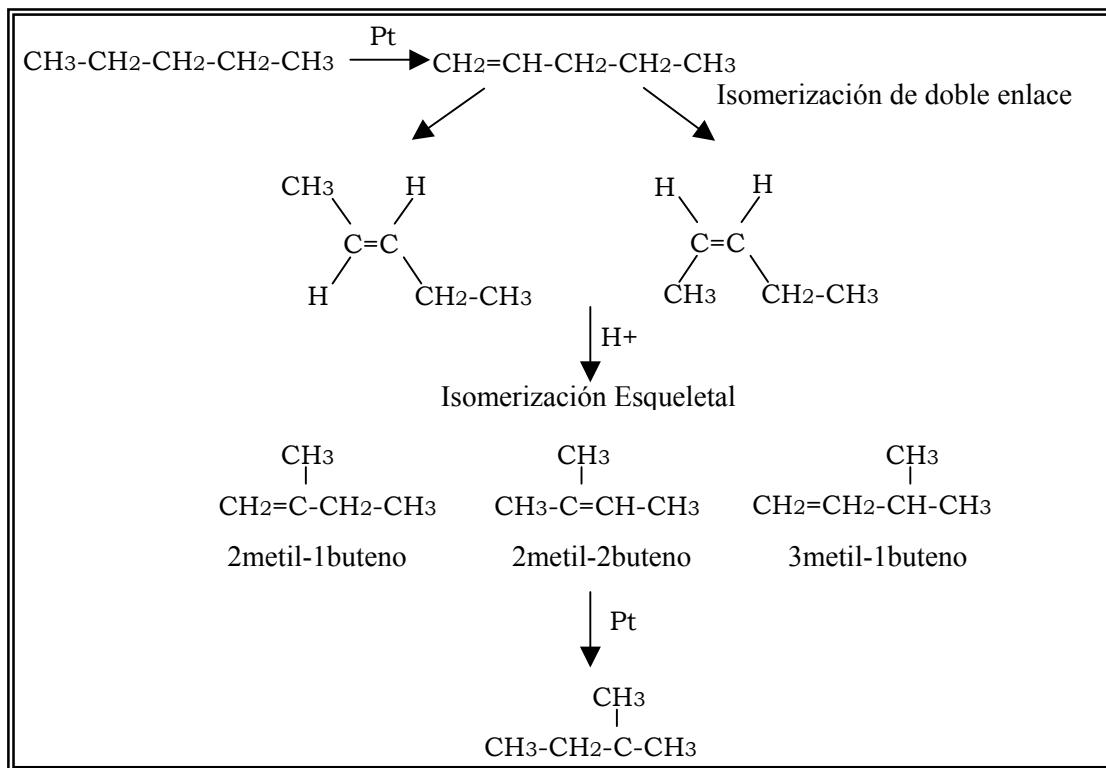


Fig. 32. Reacciones presentes en la transformación de n-pentano.

Tanto la reacción de craqueo como la hidrogenólisis originan productos menores de C₅. La diferencia básica entre estos productos, consiste en que los productos de hidrogenólisis son solo parafinas, mientras que en el craqueo se debe producir olefinas y parafinas en igual proporción. De esta forma se tomó la relación parafina/olefina en los productos menores de C₅ para estimar la contribución relativa



de la hidrogenólisis vs el craqueo. Así, mientras mayor es esta relación mayor será la importancia de la hidrogenólisis.^[23, 29]

La relación parafina/olefina se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Parafina}}{\text{Olefina}} = \frac{\text{C}_2 + \text{C}_3 + \text{C}_4}{\text{C}_2^= + \text{C}_3^= + \text{C}_4^=} \quad (\text{ec. 3})$$

La presentación de resultados de las pruebas catalíticas, se realiza mediante la presentación de gráficos. En el Anexo 12.1 se muestran en tablas los valores numéricos de los parámetros catalíticos determinados.

5.2.1 Efecto de la Temperatura en la Distribución de Productos de la Transformación de n-pentano

Con el catalizador Pt/SAPO-11 con 0.5% en peso de Pt, se realizó una prueba variando la temperatura desde 350°C a 550°C (Prueba 1 de la Tabla. 4). Esta prueba se realizó con el fin de observar la distribución de productos en función de la temperatura de reacción.

Es de hacer notar que no se realizaron los puntos de retorno a la temperatura inicial después de cada aumento de temperatura, ya que solo se estaba realizando un barrido de temperatura para explorar la distribución de productos.

Los resultados de la Prueba 1 con temperatura variable, se muestra en la Fig. 33. A 350°C y 400°C, la conversión total de n-pentano estuvo entre 8 y 18%, orientada casi totalmente hacia iso-pentano. El incremento de conversión de 8 a 18% es ocasionado por el aumento de temperatura de 350°C a 400°C. A esta última temperatura ya se observan pentenos ($\text{C}_5^=$) producidos por deshidrogenación. Los siguientes incrementos de temperatura a 450°C y 500°C, producen un incremento notable en el rendimiento a pentenos, mientras que la conversión total de n-pentano se mantiene en 17% al inicio, disminuyendo hasta 10%. A 500°C se logra la mayor selectividad hacia pentenos, con un rendimiento a pentenos de aproximadamente 10%. Este valor está por debajo de la conversión de equilibrio de n-pentano a 1-



penteno a 500°C, estimada en 17% de acuerdo a los datos de ΔG_f° reportados por el Stull.^[25]

A 550°C, la conversión se incrementa a 18% predominado los productos menores de C₅. A esta temperatura se debe tomar en cuenta la contribución del craqueo térmico para lo cual se realizó una prueba en blanco, cuyos resultados se exponen a continuación.

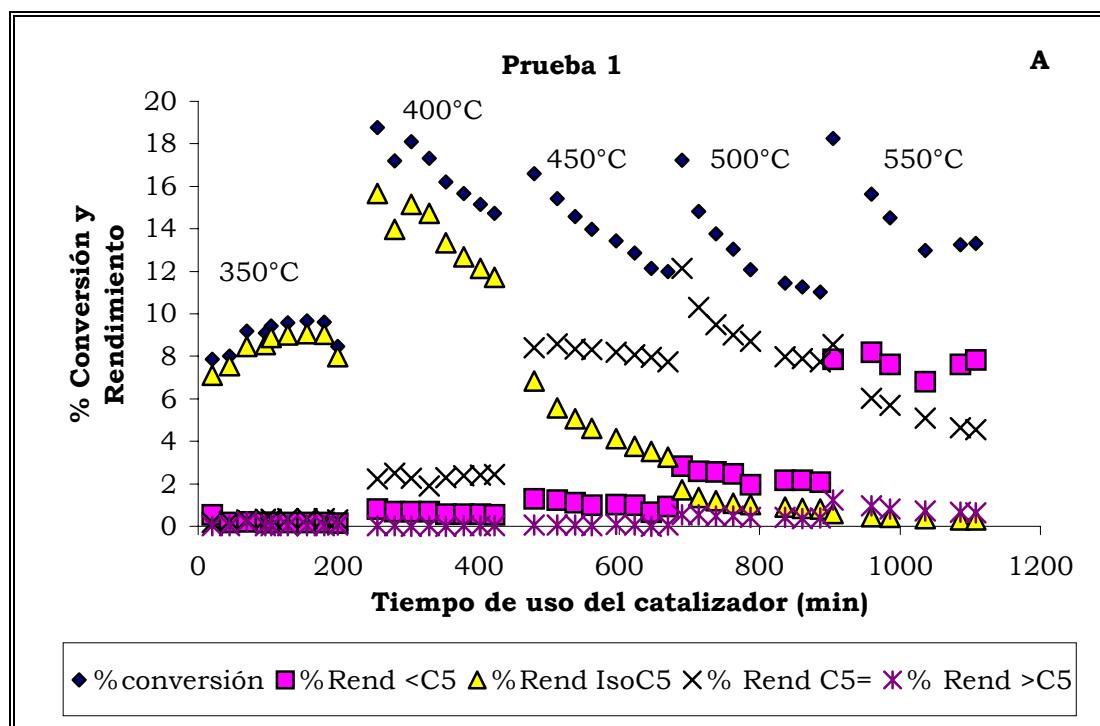


Fig. 33. Prueba catalítica o corrida larga con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador (Prueba 1 de la Tabla 4).

Los resultados de la prueba en blanco se muestran en la Fig. 34. Esta prueba se inició con la mayor temperatura (550°C), la cual fue disminuida hasta 350°C. A 550°C se obtiene una conversión total de n-pentano de aproximadamente 5%, con un alto rendimiento a productos menores de C₅. Al disminuir la temperatura, la conversión disminuye notablemente y a 400°C puede decirse que no ocurre reacción,



ya que la composición de la corriente de productos es similar a la de la alimentación. De estos resultados se puede decir que 550°C no es una temperatura adecuada para la reacción ya que el craqueo térmico es apreciable y no se puede predecir como afecta el comportamiento catalítico del sólido.

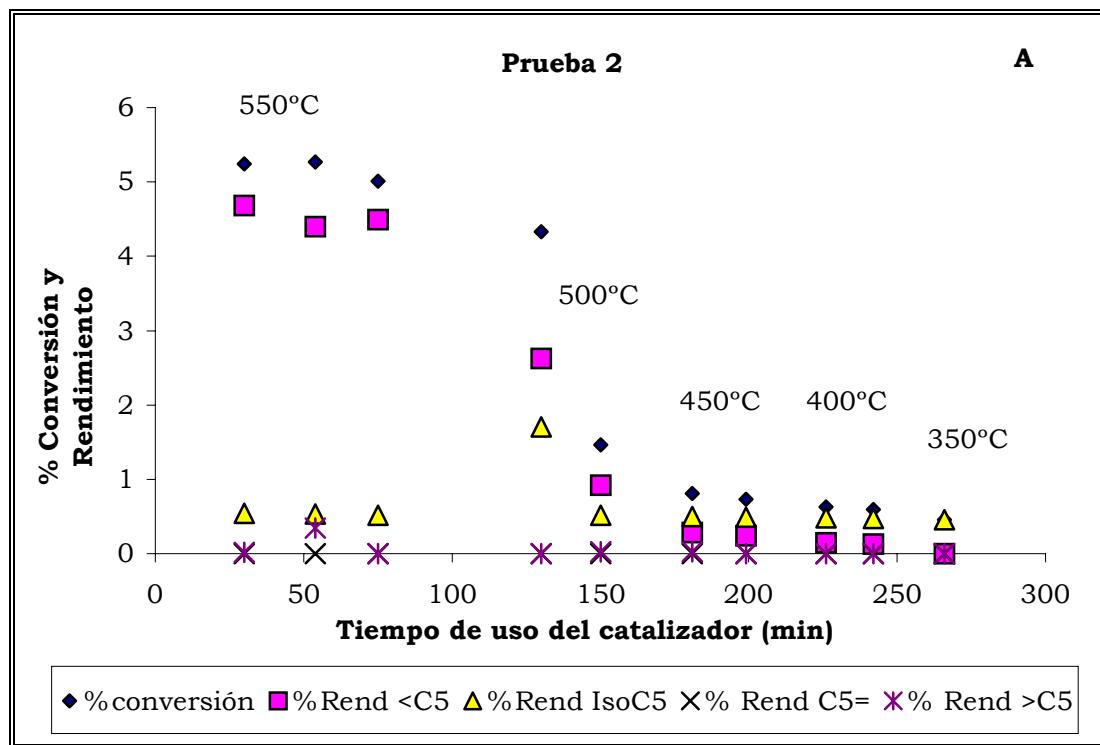


Fig. 34. Prueba catalítica sin catalizador (Blanco) en función del tiempo de uso del catalizador (Prueba 2 de la Tabla 4).

Se evaluó el comportamiento del soporte SAPO-11 en la transformación de n-pentano a 350°C y 500°C (Prueba 3 de la Tabla 4). Los resultados de esta prueba se muestran en la Fig. 35. A 350°C no se observa prácticamente conversión de n-pentano, mientras que a 500°C se obtiene hasta 8% de conversión principalmente a productos menores de C₅ (Fig. 35A). Estos productos parecen provenir principalmente de craqueo, ya que la relación parafina/olefina es menor de 1 (entre 0.8 y 0.6) tal como se muestra en la Fig. 35B. Este resultado indica que los sitios ácidos del SAPO-11 a 500°C poseen cierta actividad para el craqueo de n-pentano.

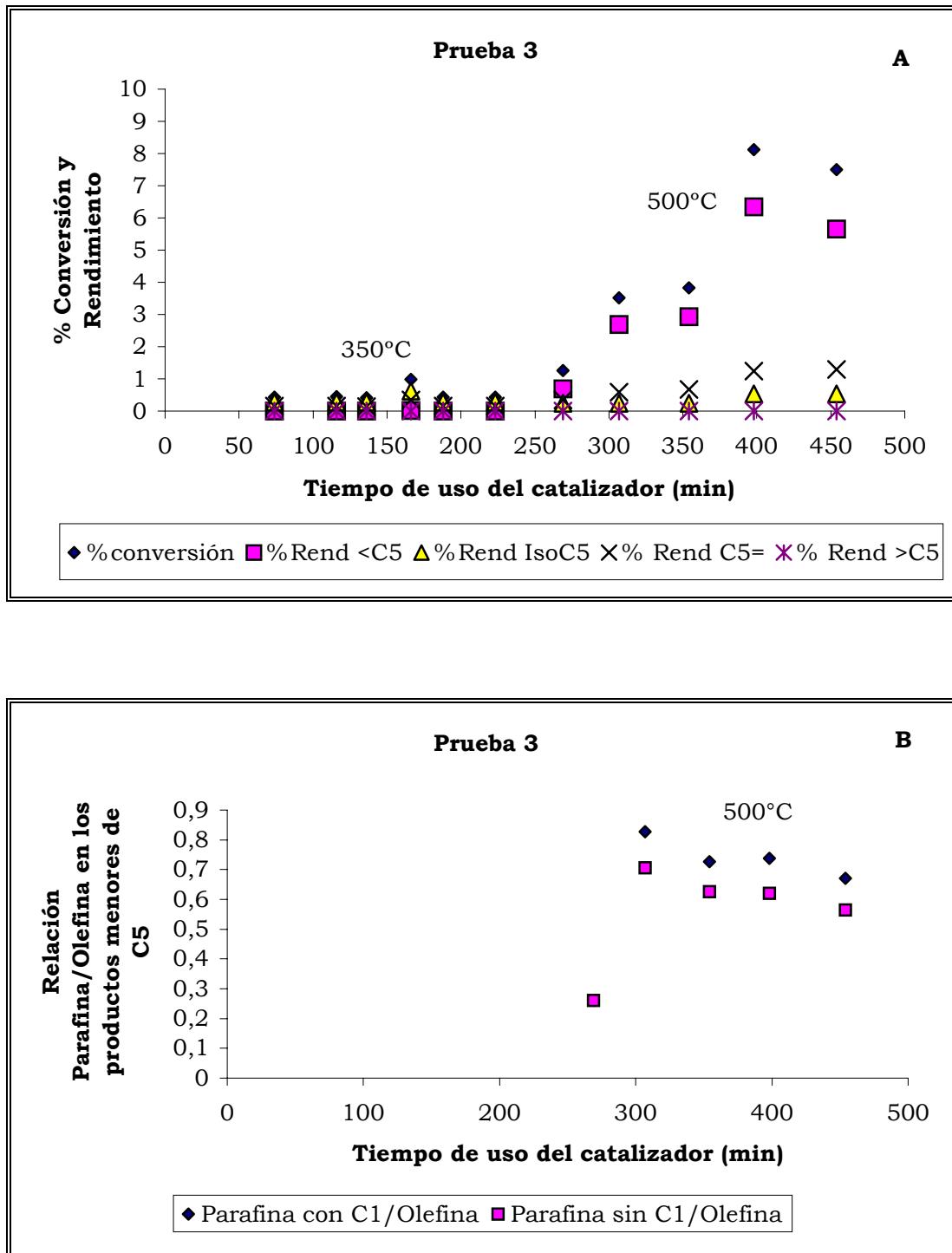


Fig. 35. Prueba catalítica con el sólido SAPO-11 en función del tiempo de uso del catalizador A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina (Prueba 3 de la Tabla 4).



Con el fin de estimar la contribución de la fase metálica (Pt) a la formación de iso-pentano por isomerización sobre el metal, se realizó una prueba con el catalizador Pt/AlPO₄-11, variando la temperatura desde 350°C hasta 550°C (Prueba 4 de la Tabla 4). Los resultados de esta prueba se muestran en la Fig. 36. Si comparamos éstos resultados con los mostrados en la Fig. 33, para el catalizador Pt/SAPO-11, se puede decir que la fuente principal de iso-pentano proviene de la vía de catálisis bifuncional y que la contribución por isomerización del n-pentano sobre el metal es baja. A 500°C se obtiene principalmente pentenos (C₅⁺), ya que está actuando la fase metálica (Pt).

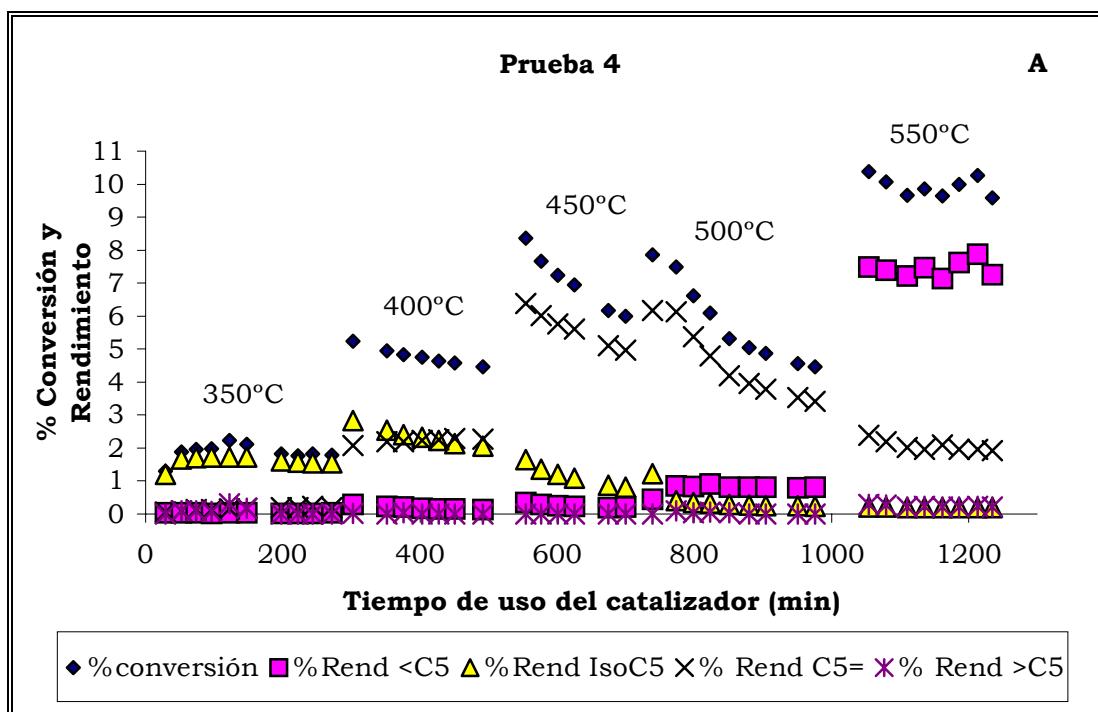


Fig. 36. Prueba catalítica con el sólido Pt/AlPO₄-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador (Prueba 4 de la Tabla 4).

5.2.2 Efecto de las condiciones de reacción

Con el catalizador Pt/SAPO-11 con 0.5% en peso de Pt, se estudió el efecto de la relación H₂/N₂, presión parcial de n-pentano, y velocidad espacial, a temperatura de



500°C, seleccionando dicha temperatura por observarse la mayor selectividad a deshidrogenación.

5.2.2.1 Efecto de la relación H₂/N₂

Para estudiar este efecto se realizaron las pruebas 5, 8, 9, las cuales permiten observar el comportamiento del catalizador en presencia de un flujo de N₂, H₂ o una mezcla de ambos. Los resultados de estas pruebas se muestran en las Fig. 37, 38, 39 respectivamente.

En la Fig. 37A para la prueba con relación H₂/N₂ de 1.5 a 500°C, se obtiene inicialmente una conversión de 40%, que luego va disminuyendo con el tiempo de uso del catalizador, por desactivación del mismo. Sin embargo, la conversión hacia la producción de pentenos (C₅[≡]) se mantiene bastante estable en un valor entre 25% y 20%, mientras que el rendimiento hacia productos menores de C₅ y hacia iso-pentano disminuye en forma más apreciable. Es de hacer notar, que la conversión lograda en esta prueba es mayor que la obtenida a 500°C para la Prueba 1, donde se realizó un barrido de temperatura desde 350°C hasta 550°C con el catalizador Pt/SAPO-11 con 0.5% en peso de Pt (Fig. 33). La diferencia observada tanto en la conversión total de n-pentano como en el rendimiento hacia pentenos, puede ser debida a la desactivación del catalizador, ya que en la Prueba 1 cuando se llega a 500°C, el catalizador tiene un mayor tiempo de uso (\approx 700min) comparado con la Prueba 5 donde se trabaja con catalizador nuevo.

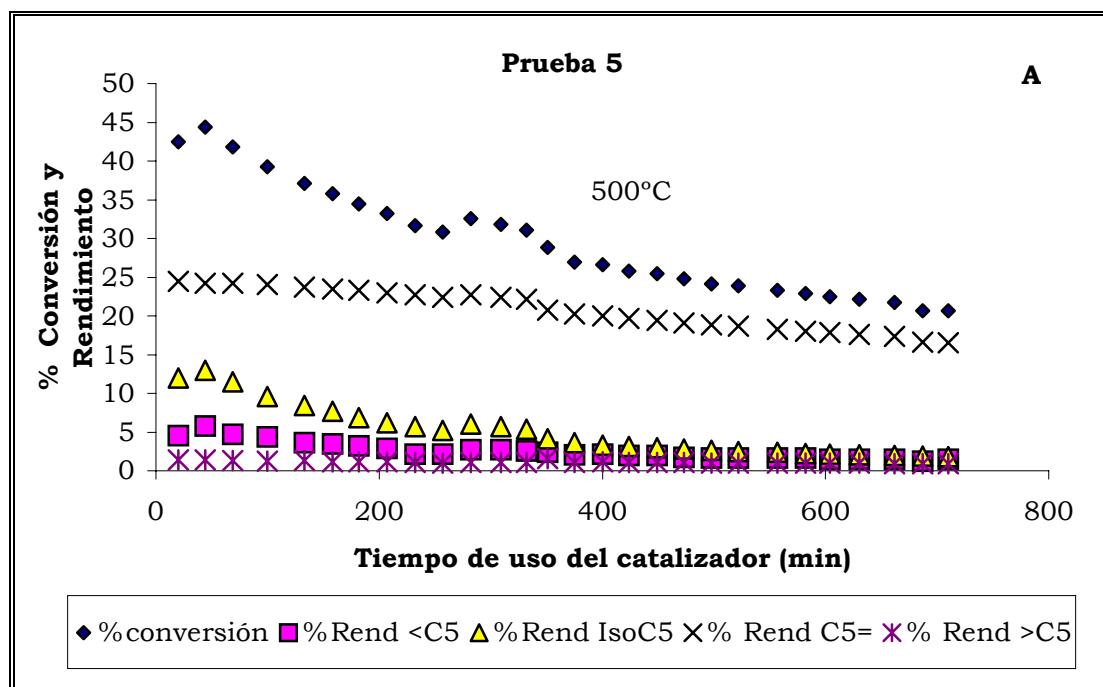
En este punto, vale la pena destacar que se obtiene un rendimiento hacia pentenos mayor que el calculado a partir de los datos termodinámicos reportados por Stull^[25]. Sin embargo, a partir de los datos reportados por Weckhuysen^[30], la conversión de equilibrio a 500°C para la deshidrogenación de n-pentano a 1-penteno es de 25%, valor que concuerda con el obtenido experimentalmente.

En la Fig. 37B, se puede observar que los productos menores de C₅ poseen inicialmente una alta relación parafina/olefina, indicando que la contribución de la reacción de hidrogenólisis es importante. La relación parafina/olefina decrece con el



tiempo de uso del catalizador, como es de esperar ya que la reacción de hidrogenólisis es muy sensitiva a la estructura, y esta se modifica por la deposición de coque que ocurre en el catalizador al aumentar el tiempo de uso.^[18]

En la Fig. 37C, se muestra la distribución de pentenos en función del tiempo de uso del catalizador. Esta distribución coincide con la del equilibrio termodinámico, obteniendo entonces una mezcla de pentenos en equilibrio en la corriente de los productos de reacción.



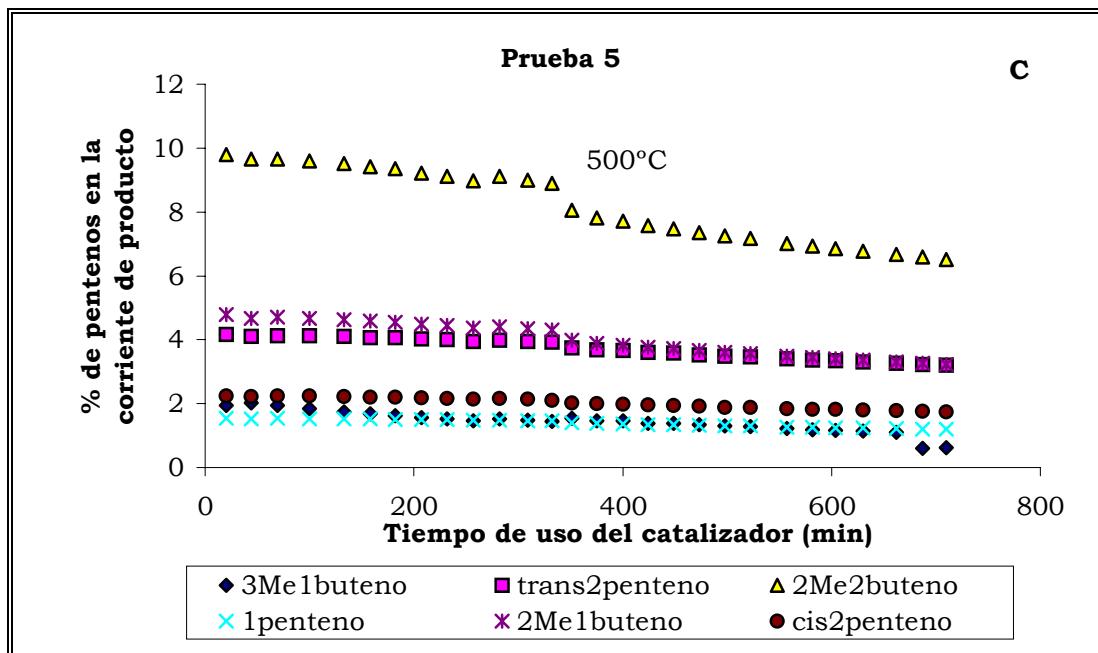
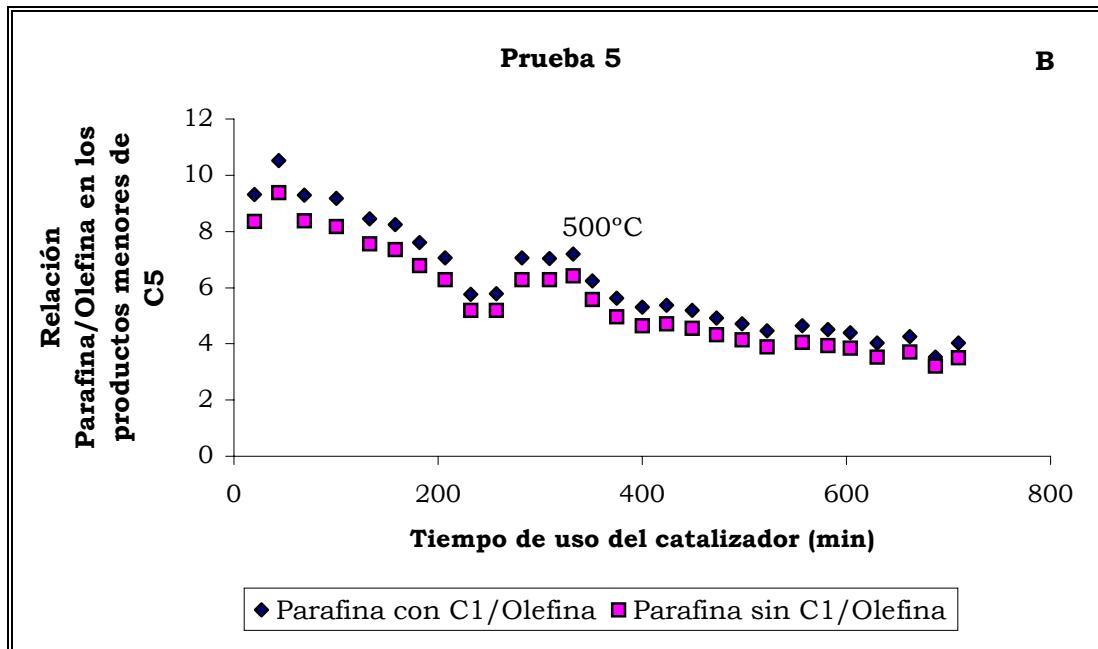


Fig. 37. Prueba catalítica o corrida corta con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 5 de la Tabla 4).



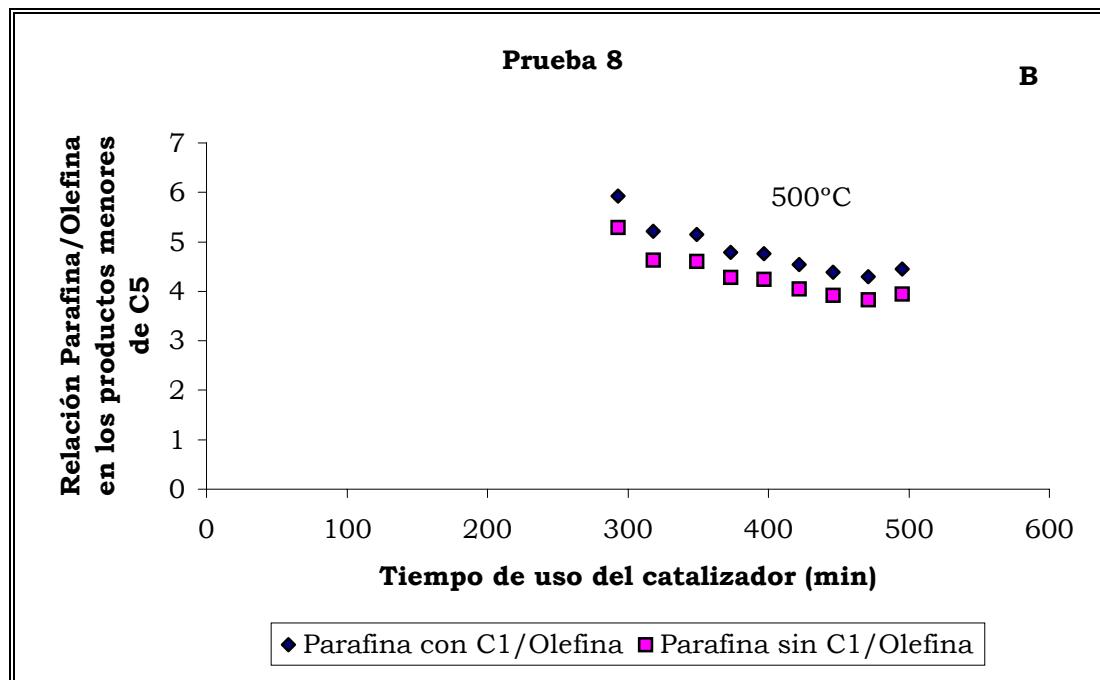
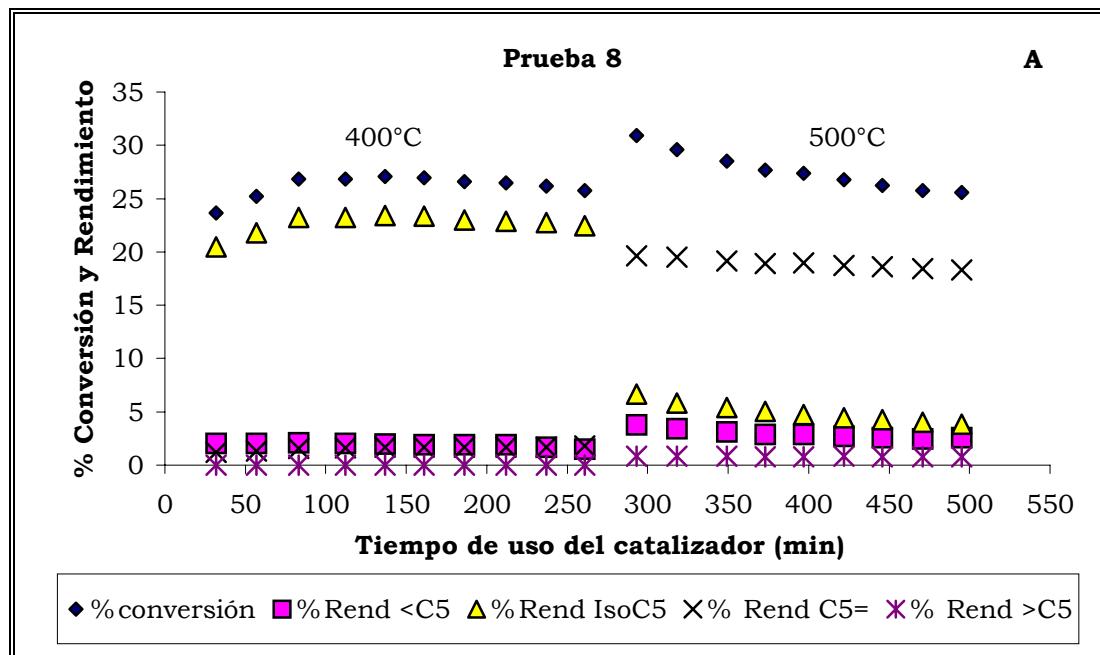
La prueba 8 realizada bajo corriente de H_2 , se realizó durante los primeros 250min de uso del catalizador a 400°C, a partir de éste tiempo la temperatura se incrementó a 500°C manteniéndola hasta 500min de uso del catalizador.

Como se puede observar al comparar con la Fig. 37A, el catalizador parece tener mayor estabilidad catalítica al aumentar la presión parcial de H_2 .

A 400°C se obtiene un mayor rendimiento a iso-pentano, con mayor estabilidad comparado con el obtenido en la Prueba 3 a 400°C (Fig 35A). A ésta temperatura, la mayor presión parcial de H_2 favorece la hidrogenación de los pentenos para dar iso-pentano, aumentando de esta forma el rendimiento hacia este producto. Para 500°C, el rendimiento hacia pentenos disminuye ligeramente (hasta un 20%), en comparación con el obtenido en la Prueba 5 con relación H_2/N_2 de 1.5 donde se lograba hasta 25% de rendimiento a pentenos.

La relación parafina/olefina en los productos menores de C_5 sigue siendo alta (Fig. 38B) en la prueba 8 (con solo H_2), indicando de nuevo una contribución notable de la hidrogenólisis para la formación de estos productos.

La distribución de pentenos en la corriente de productos sigue siendo una mezcla en equilibrio termodinámico (Fig. 38C).



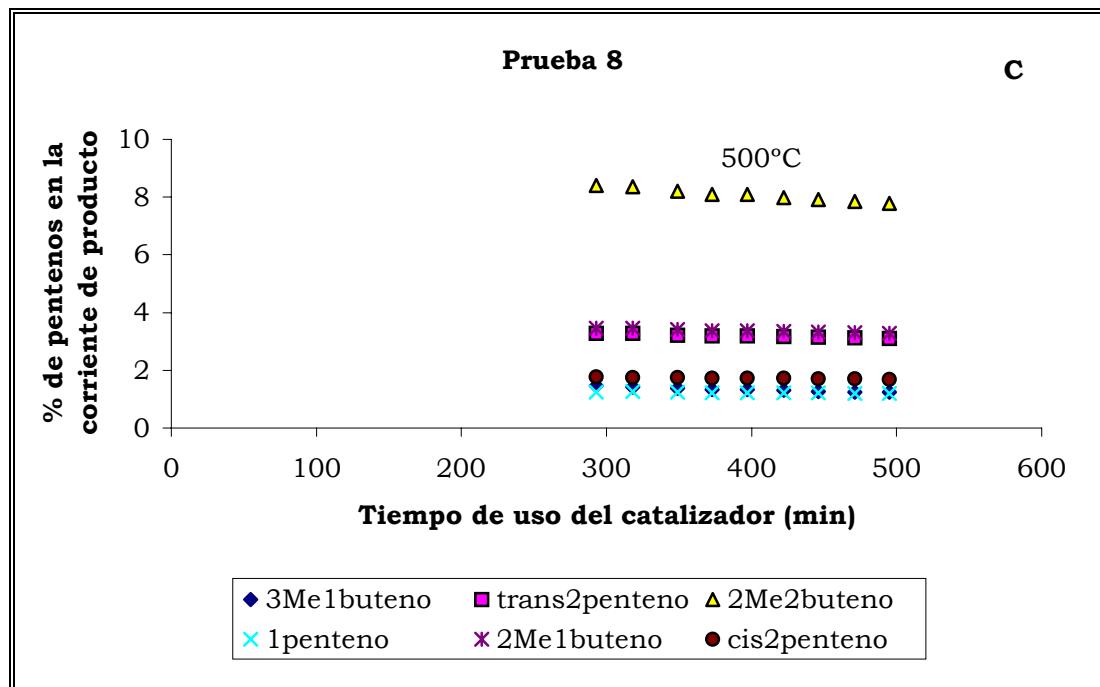


Fig. 38. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador con un flujo de solo H₂ A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C)Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 8 de la Tabla 4).

La Prueba 9 con solo N₂ se realizó de igual forma que la Prueba 8 con solo H₂. Como se puede observar en la Fig. 39A, ocurre una rápida desactivación del catalizador a 400°C, lo cual hace que al subir la temperatura a 500°C (a los 250min de uso) la desactivación del catalizador impide un aumento en la conversión. Este comportamiento confirma que la presencia de H₂ es necesaria para evitar la rápida desactivación del catalizador.

Ya que no hay H₂ presente, la relación parafina/olefina es baja (Fig. 39B), debido a que no ocurre hidrogenólisis. La formación de productos menores de C₅, se debe probablemente a craqueo. Debido a los bajos niveles de conversión observados es probable que ocurra craqueo térmico con algo de deshidrogenación, ya que se obtiene una relación parafina/olefina menor de 1 (entre 0.5 y 0.3).

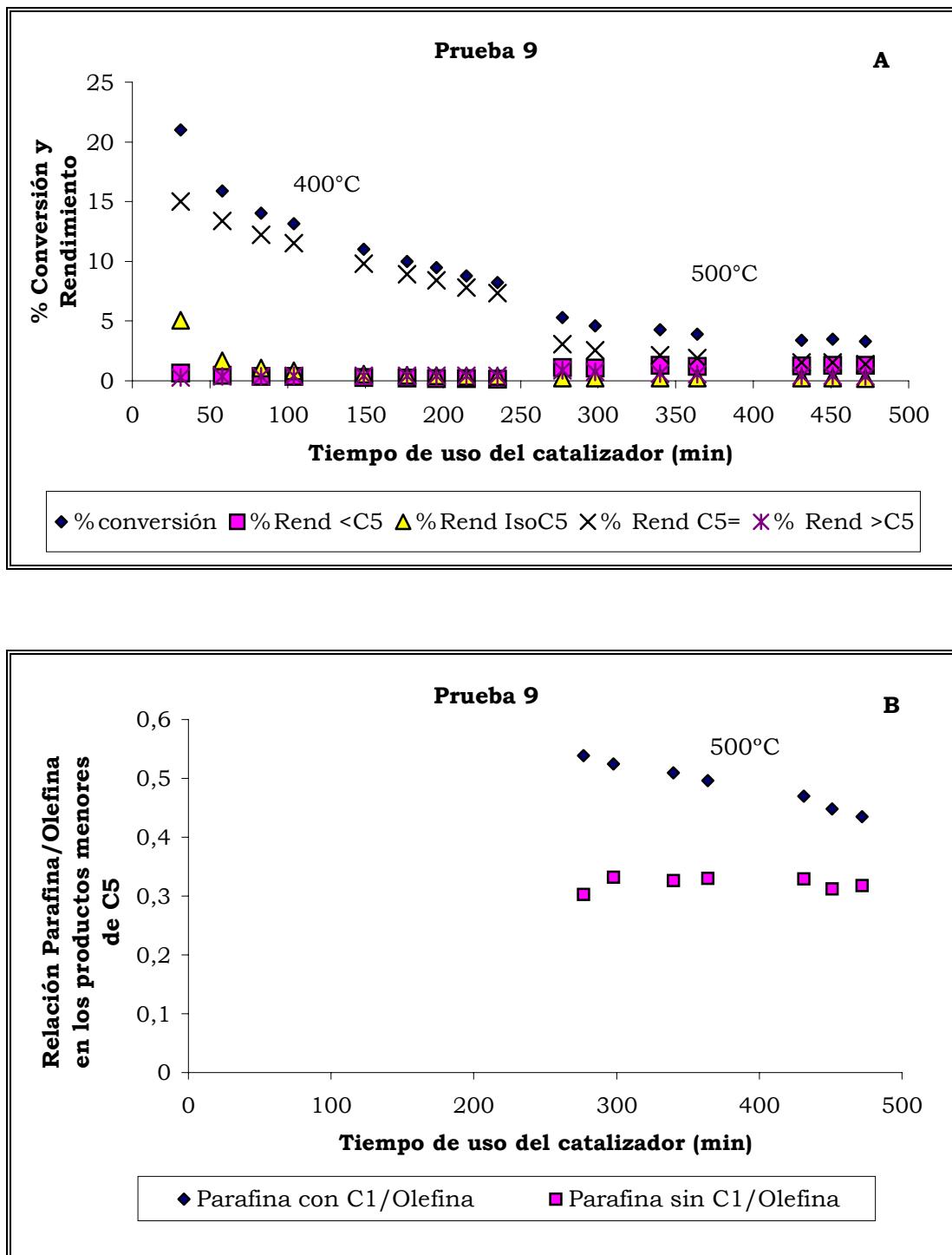


Fig. 39. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador con un flujo de solo N₂ A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina (Prueba 9 de la Tabla 4).

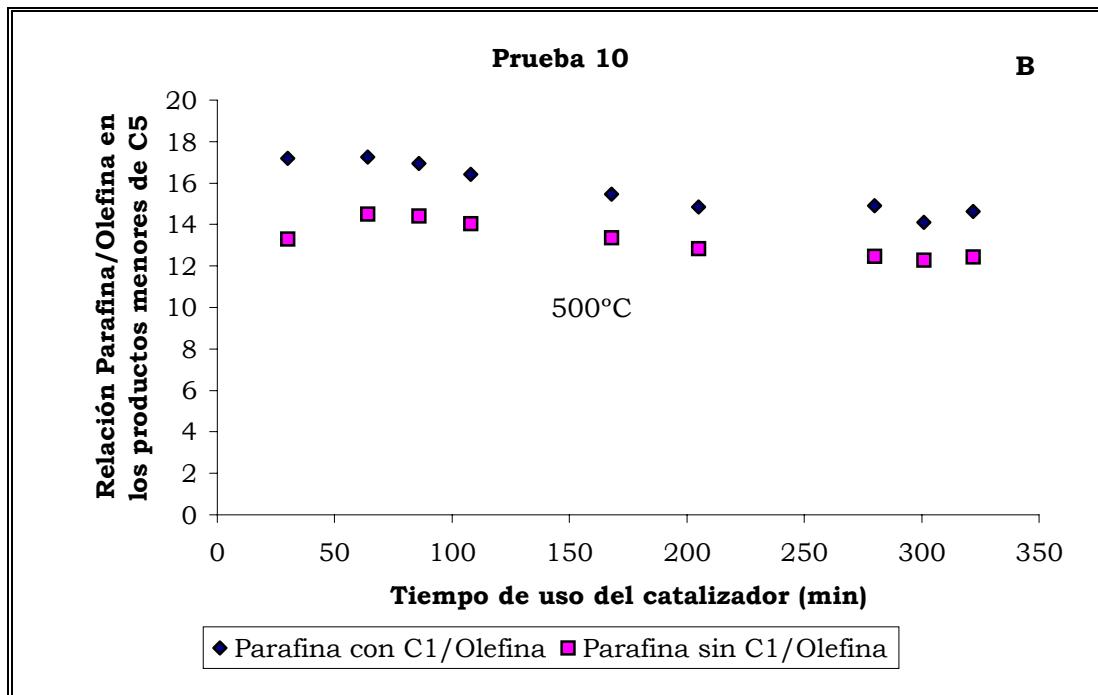
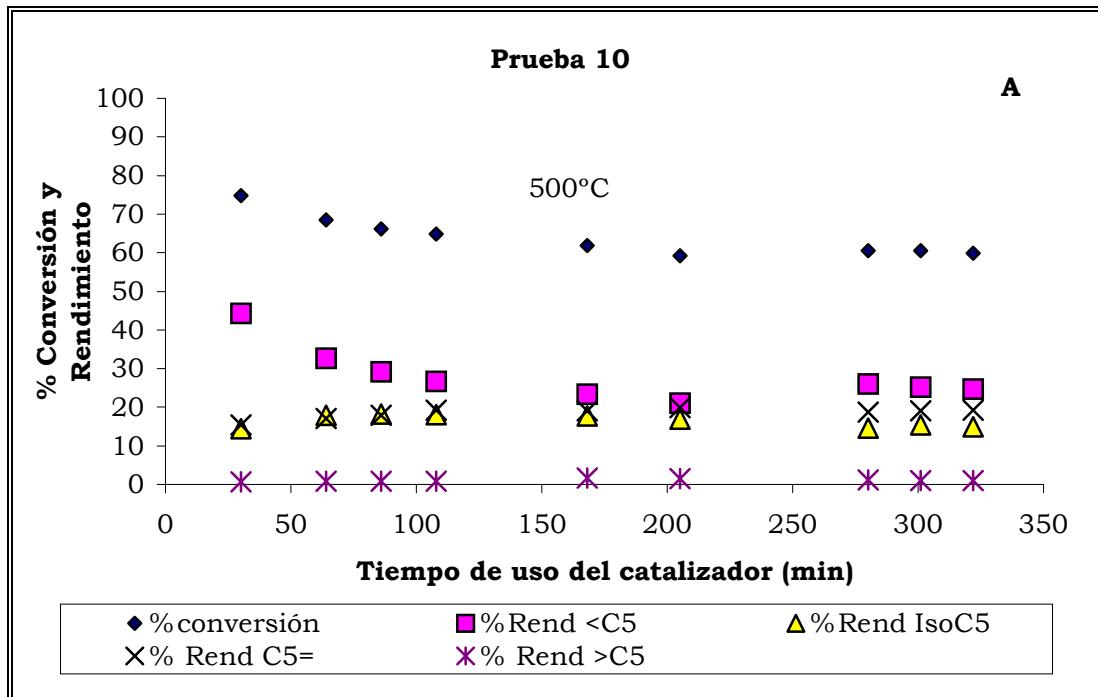


5.2.2.2 Efecto de la Presión Parcial n-pentano

Para el estudio del efecto de la presión parcial de hidrocarburo, se realizó una variación en la presión parcial de n-pentano de 200 a 100mmHg para el catalizador Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt, manteniendo la temperatura en 500°C y la relación H₂/N₂ en 1.5. Estas condiciones corresponden a las Pruebas 5 y 10 de la Tabla 4.

Si se comparan los resultados mostrados en la Fig. 37 para la mayor presión parcial de n-pentano, con los mostrados en la Fig. 40A para la menor presión parcial de n-pentano, se puede observar un aumento en la conversión total inicial de n-pentano, debida principalmente a una mayor producción de productos menores de C₅. La deshidrogenación a pentenos disminuye a 19%, mientras que el rendimiento a isopentano aumenta a 20%, en relación a los valores obtenidos para la mayor presión parcial de n-pentano. Los productos menores de C₅ son formados principalmente por hidrogenólisis ya que se obtiene una alta relación parafina/olefina (Fig. 40B). La disminución de la presión parcial de n-pentano no afecta la composición de pentenos en la corriente de productos, ya que se sigue obteniendo una mezcla de composición similar a la mezcla en equilibrio (Fig 40C).

En resumen, la menor presión parcial de n-pentano favorece la hidrogenólisis sugiriendo así una cinética de orden negativo con respecto a n-pentano. Es posible que una menor concentración de n-pentano aumente la relación metal/n-pentano haciendo más favorable la reacción de hidrogenólisis.



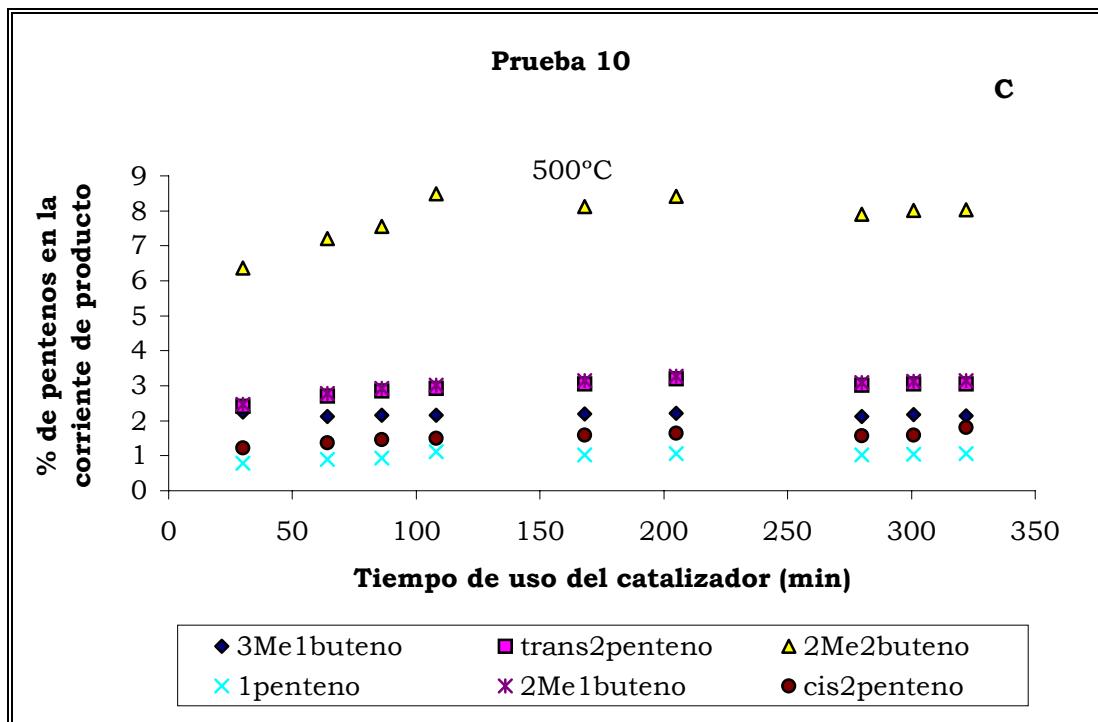


Fig. 40. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador usando un saturador con hielo y sal A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 10 de la Tabla 4).

5.2.2.3 Efecto de la Velocidad Espacial

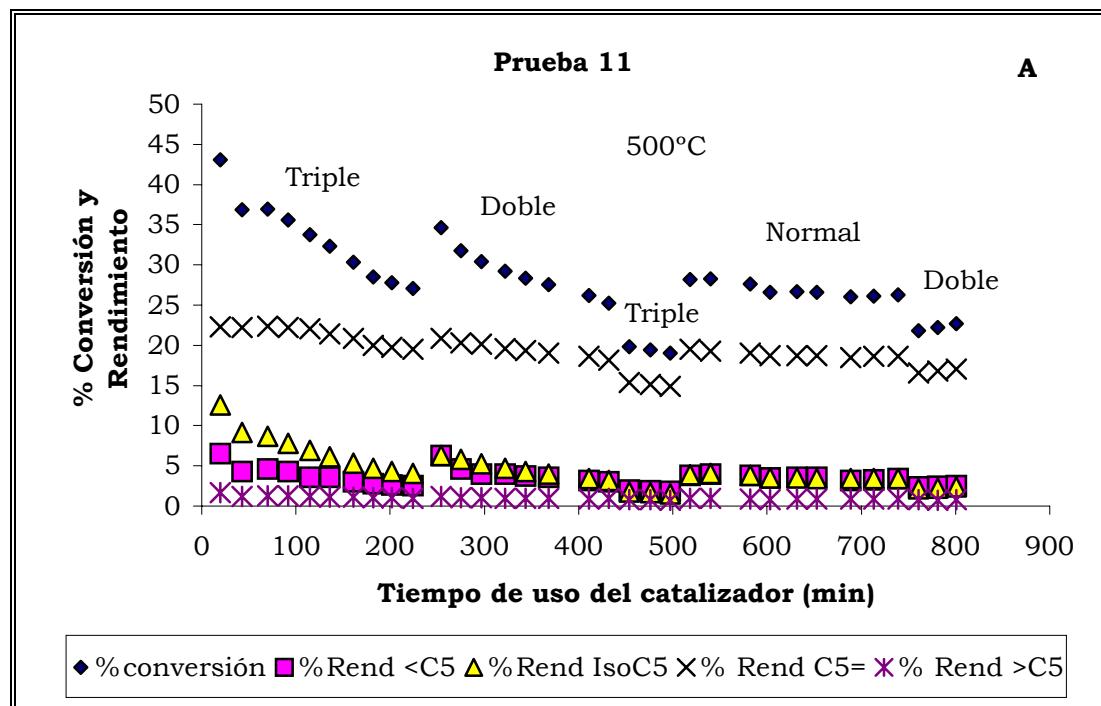
En la Fig. 41, se observa los resultados obtenidos para las pruebas catalíticas del sólido Pt/SAPO-11 con 0.5% en peso de Pt a 500°C y presión parcial de n-pentano de 200mmHg, manteniendo constante la relación H₂/N₂ de 1.5, a diferentes valores de velocidad espacial. Estas condiciones corresponden a la Prueba 11 de la Tabla 4.

Si se comparan los resultados de la Prueba 11 mostrados en la Fig. 41A, con los de la Prueba 5 mostrados en la Fig. 37A, realizada a la menor velocidad espacial (1.84h⁻¹), se puede decir que la conversión total de n-pentano no se ve afectada al triplicar la velocidad espacial (5.54h⁻¹). A los 210min de uso del catalizador al



disminuir la velocidad espacial a 3.70h^{-1} , se obtiene un ligero aumento en la conversión, producto del aumento en el tiempo de contacto. A los 500min de tiempo de uso con la velocidad espacial de 1.84h^{-1} se obtiene una conversión similar a la obtenida en la Prueba 5 (Fig. 37A) para el mismo tiempo de uso del catalizador. Al realizar los puntos de retorno a las velocidades con flujo triple y doble, los valores de conversión obtenidos indican que el catalizador vuelve a sus condiciones de partida.

La relación parafina/olefina en los productos menores de C₅ es alta, indicando que la reacción de hidrogenólisis es predominante (Fig. 41B). La distribución de pentenos en la corriente de productos, corresponde a la composición en el equilibrio termodinámico (Fig. 41C).



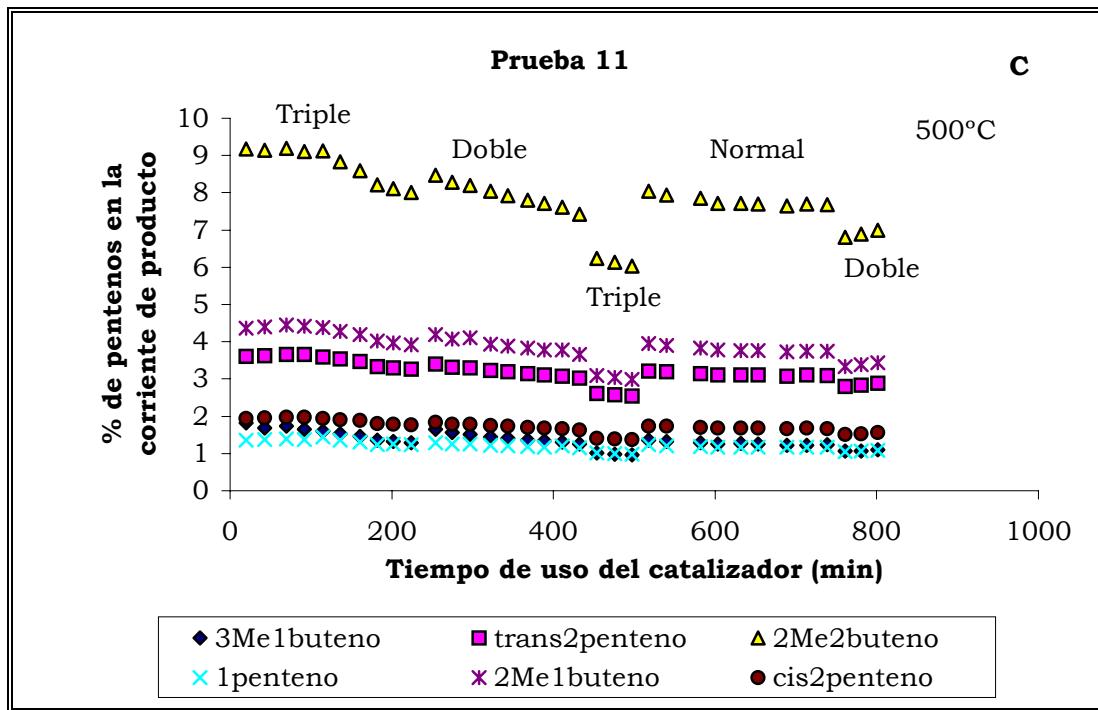
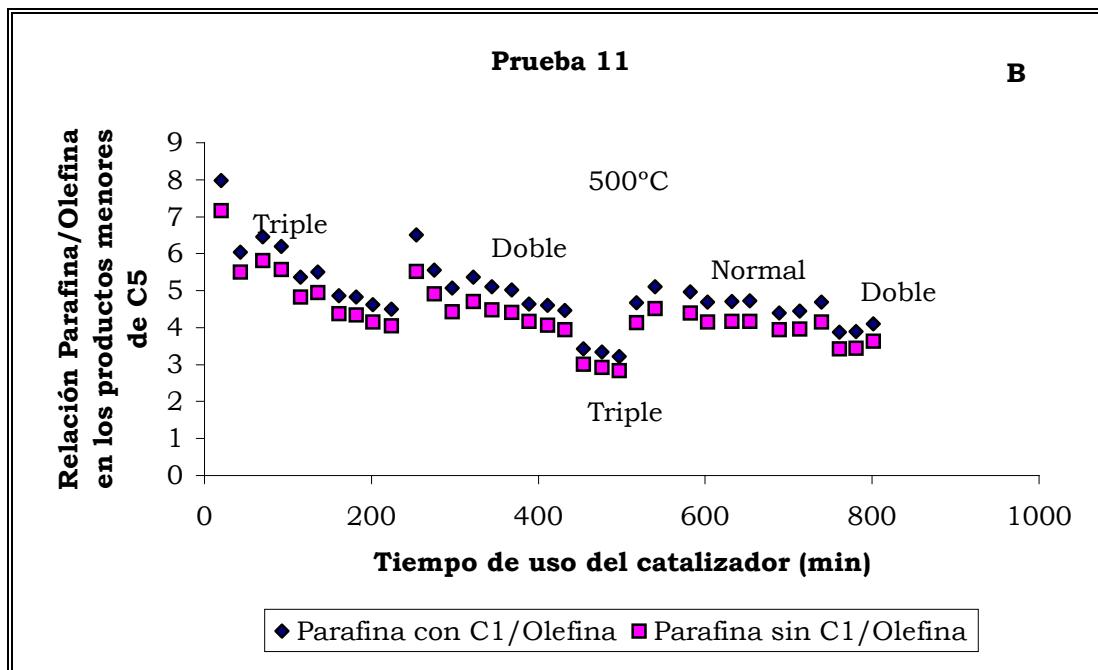


Fig. 41. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador variando la velocidad espacial A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 11 de la Tabla 4).



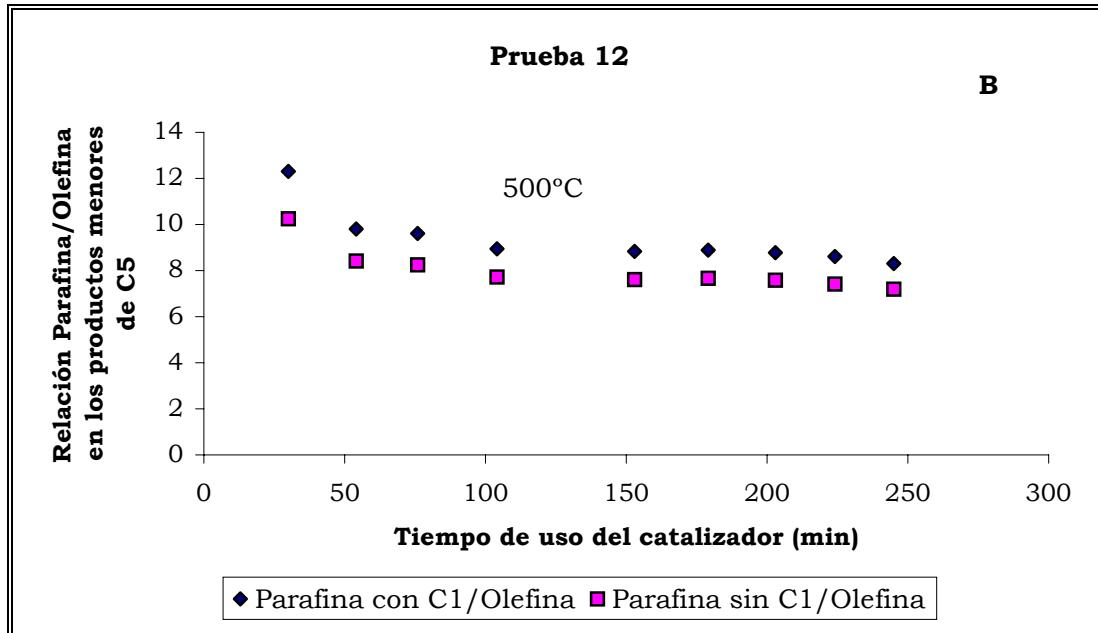
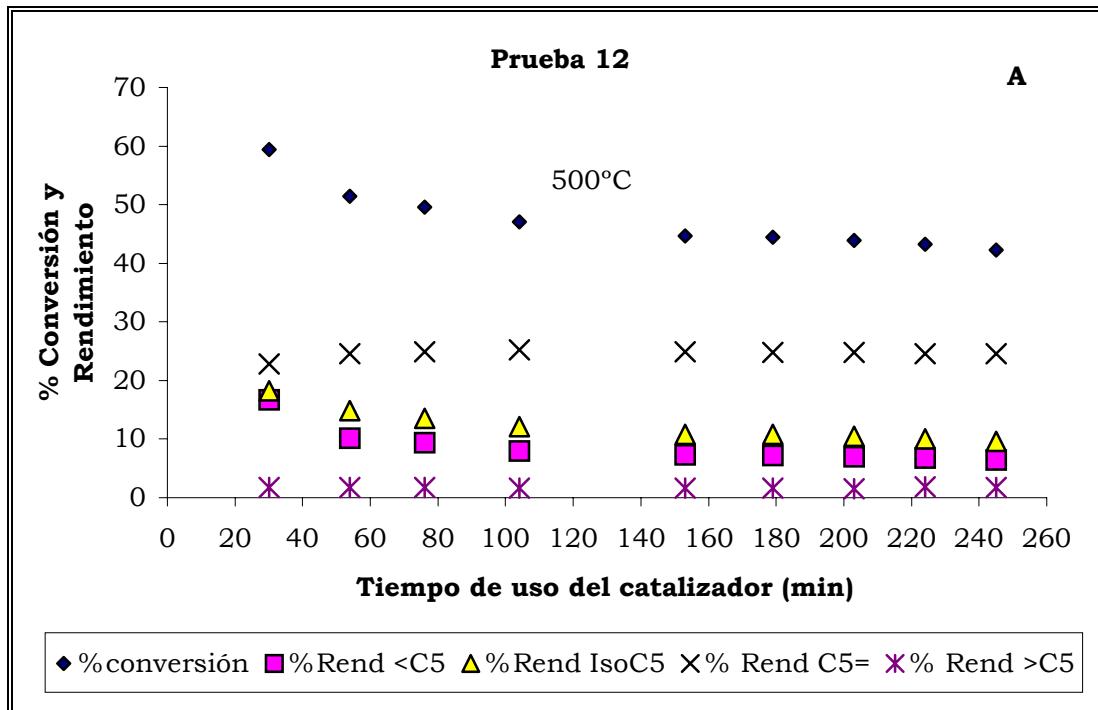
5.2.3 Efecto de la Temperatura de Reducción del Catalizador

Para el estudio del efecto de la reducción del metal en este caso el Pt, se compararon las Pruebas 5 y 12, las cuales se realizaron a la temperatura de reducción de 500 y 400°C respectivamente. Los resultados de la Prueba 12 se muestran en la Fig. 42.

Para ambos casos la selectividad se ve favorecida hacia la hidroisomerización (pentenos) (ver Fig. 37 y 42), presentando un valor más elevado y un aumento progresivo a 500°C. La selectividad hacia iso-pentenos decrece lentamente en ambas pruebas.

El porcentaje de productos menores de C₅ es mayor para 400°C con aproximadamente 18%, mientras que a 500°C se estabiliza en aproximadamente 10%. Los productos menores de C₅, pueden ser resultado de la reacción de hidrogenólisis, ya que la relación parafina/olefina es igual a 10, con bajo contenido de metano. El comportamiento en el equilibrio para 500°C, es similar al reportado en la bibliografía.

La Prueba 12 indica que a la temperatura de reducción de 400°C, el catalizador no presenta un comportamiento adecuado, ya que probablemente no ha ocurrido la reducción completa del metal, tal como lo indica el TPR mostrado en la sección 7.1.4, obteniéndose productos no deseados.



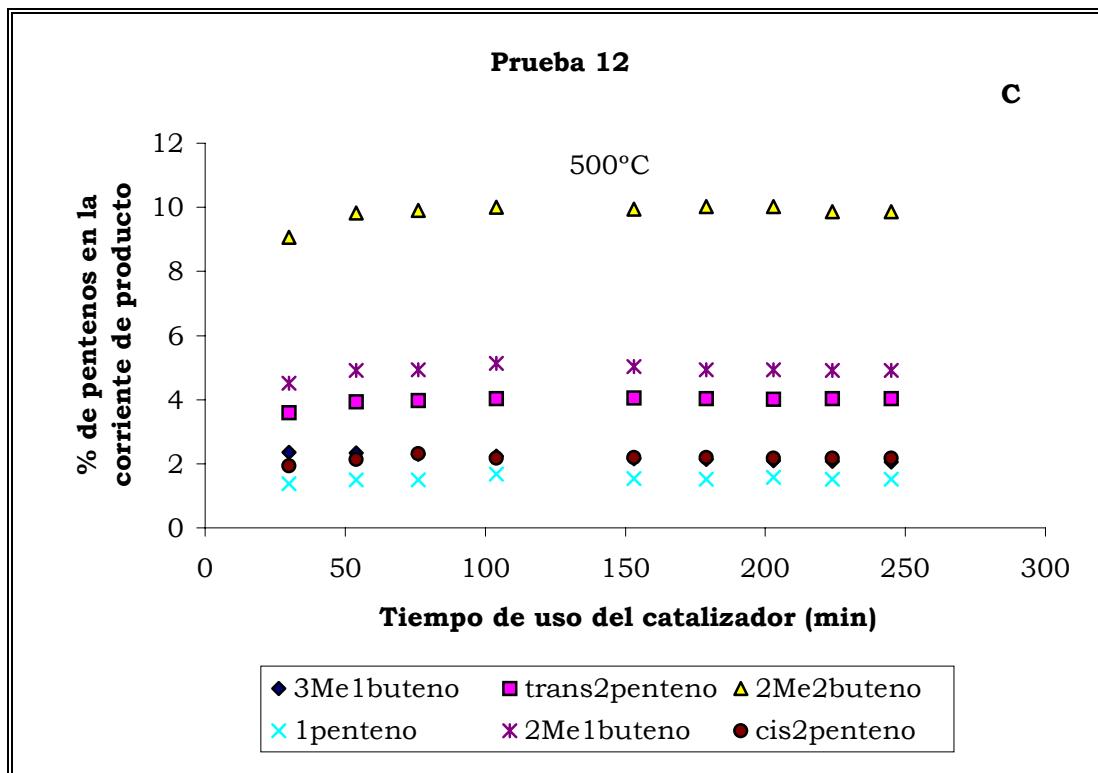


Fig. 42. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador reduciendo el metal a 400°C A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 12 de la Tabla 4).

5.2.4 Efecto del Contenido de Platino en el Catalizador

El efecto del contenido de Pt en la transformación de n-pentano se puede observar comparando los resultados de las pruebas 5 y 7, cuyos resultados se muestran en las Fig. 37 y 43 respectivamente.

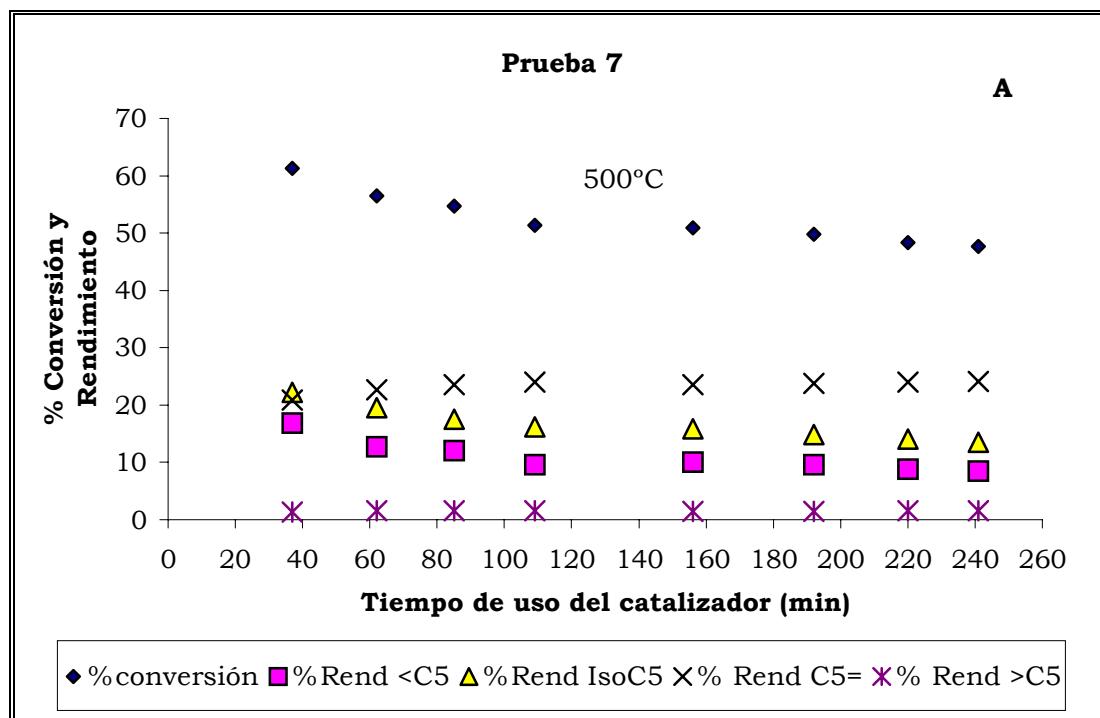
A partir de los resultados mostrados en la Fig. 43A, se puede observar que al disminuir el contenido de Pt en el catalizador se obtiene un aumento en la conversión total de n-pentano, producido por un aumento en la conversión a productos menores de C₅ y en la conversión a iso-pentano. El rendimiento o conversión a pentenos (C₅⁺) no se ve prácticamente afectada. Es posible que al disminuir el contenido de Pt en el sólido, la dispersión metálica y el tamaño de partícula del Pt sean los adecuados para



favorecer la adsorción de H_2 , aumentando de esta forma la hidrogenólisis y la hidrogenación de los pentenos formados, para producir mayor proporción de productos menores de C_5 y de iso-pentano.

La relación parafina/olefina en los productos menores de C_5 (Fig. 43B) es alta indicando la importancia de la hidrogenólisis. La distribución de pentenos en la corriente de producto sigue siendo similar a la composición del equilibrio (Fig. 43C).

La mayor conversión obtenida al disminuir la P_p de $n\text{-}C_5$ y el contenido metálico, originada por la mayor extensión lograda para la reacción de hidrogenólisis, sin afectar prácticamente la reacción de deshidrogenación a pentenos, es un comportamiento esperado, ya que la reacción de hidrogenólisis de $n\text{-}C_5$ para producir por ejemplo etano + propano ó metano + butano, no está limitada termodinámicamente ($K_{eq}=22000$ y $K_{eq}=3540$ respectivamente, para 500°C). Por el contrario la reacción de deshidrogenación a pentenos (C_5^-) es una reacción endotérmica reversible, limitada termodinámicamente con $K_{eq}(500^\circ\text{C})=4.8\times 10^{-7}$, de acuerdo a los valores calculados a partir de los ΔG°_f reportados por el Stull.^[25]



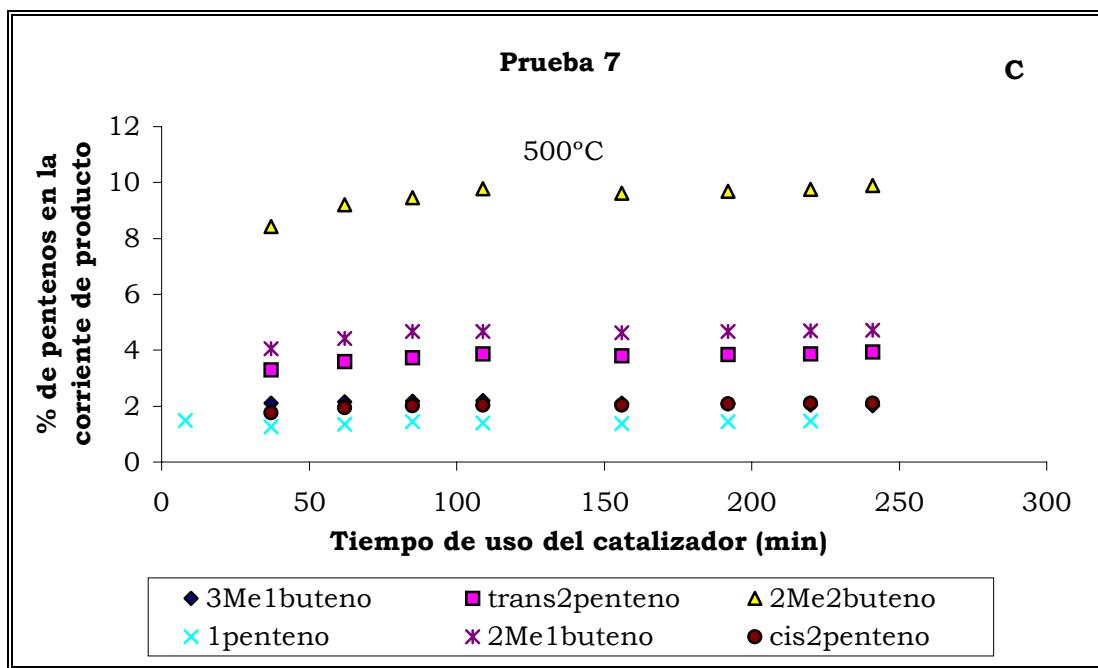
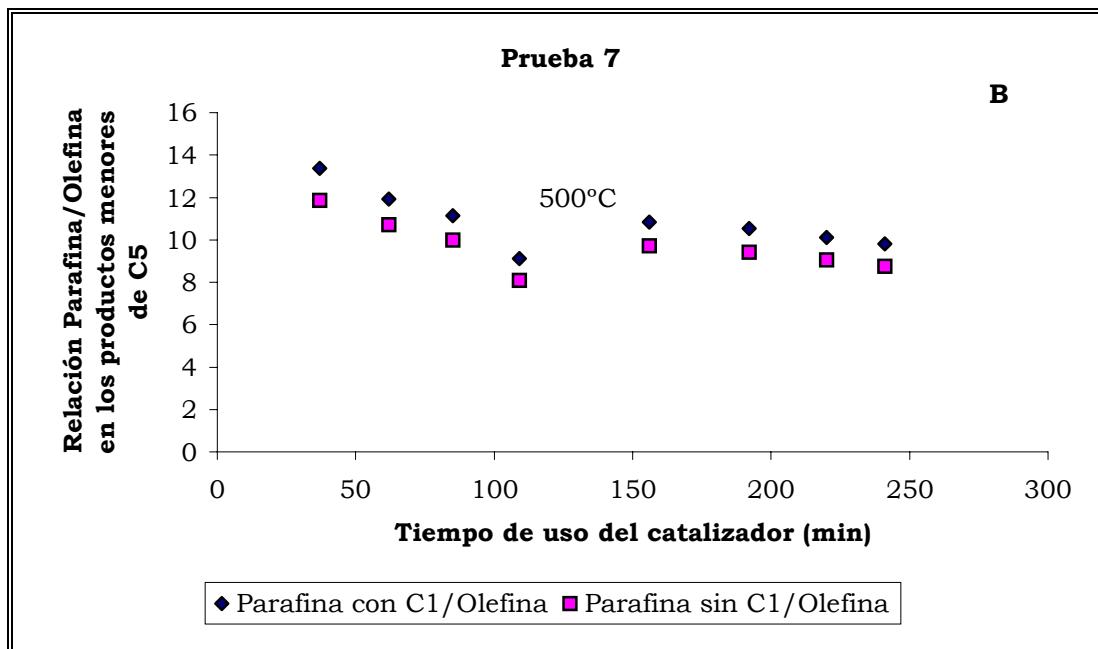


Fig. 43. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.25%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 7 de la Tabla 4).

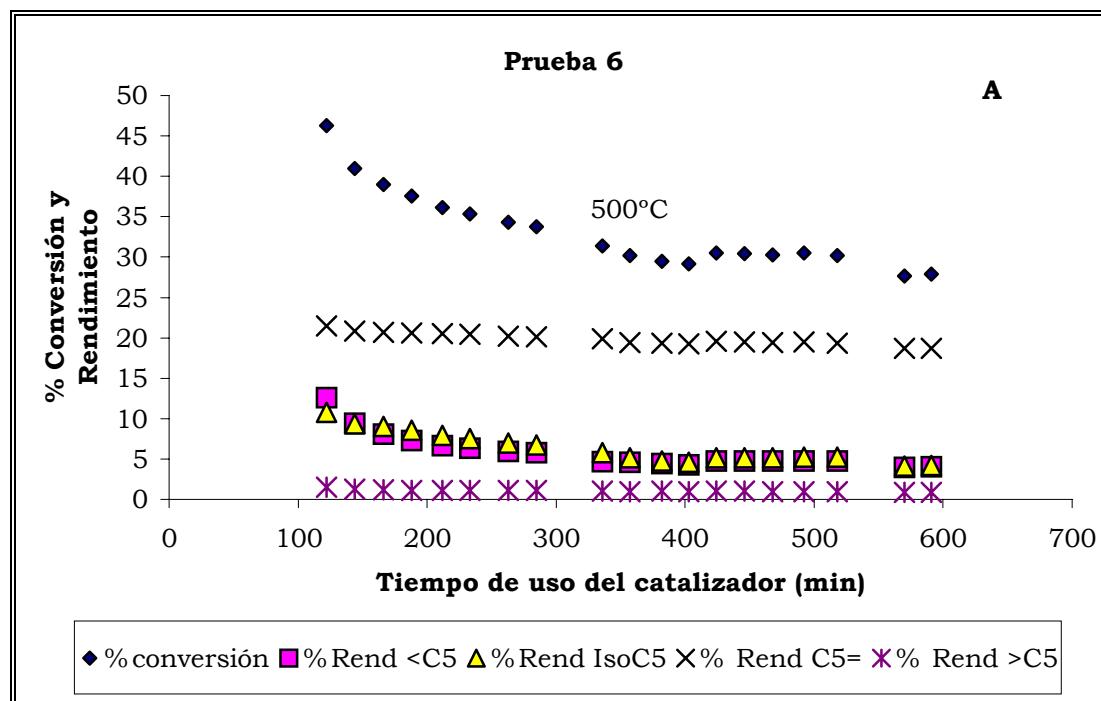


5.2.5 Efecto del Tiempo de uso del Catalizador y la Regeneración del mismo

Para estudiar dicho efecto se realizó la Prueba 6, con el catalizador regenerado después de usarlo en la Prueba 5.

Los resultados de la Prueba 6 se muestran en la Fig. 44.

Los resultados de la Prueba 6 (Fig. 44A, B, C) comparados con los obtenidos con el catalizador nuevo (Prueba 5, Fig. 37), indican que la regeneración del catalizador no afecta el comportamiento catalítico del sólido Pt/SAPO-11.



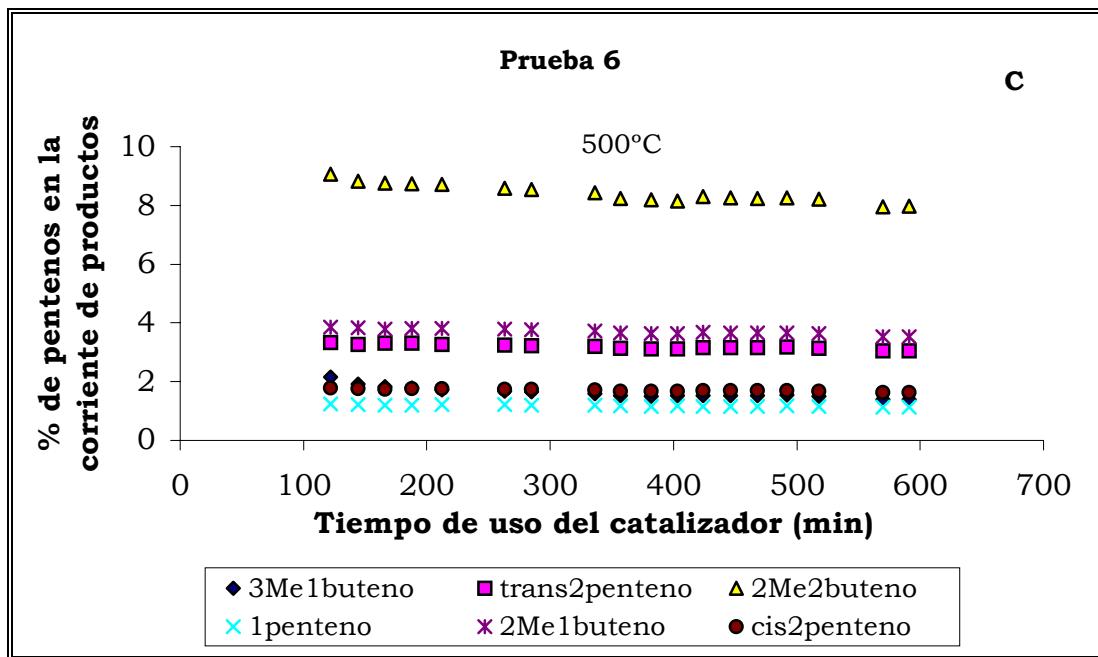
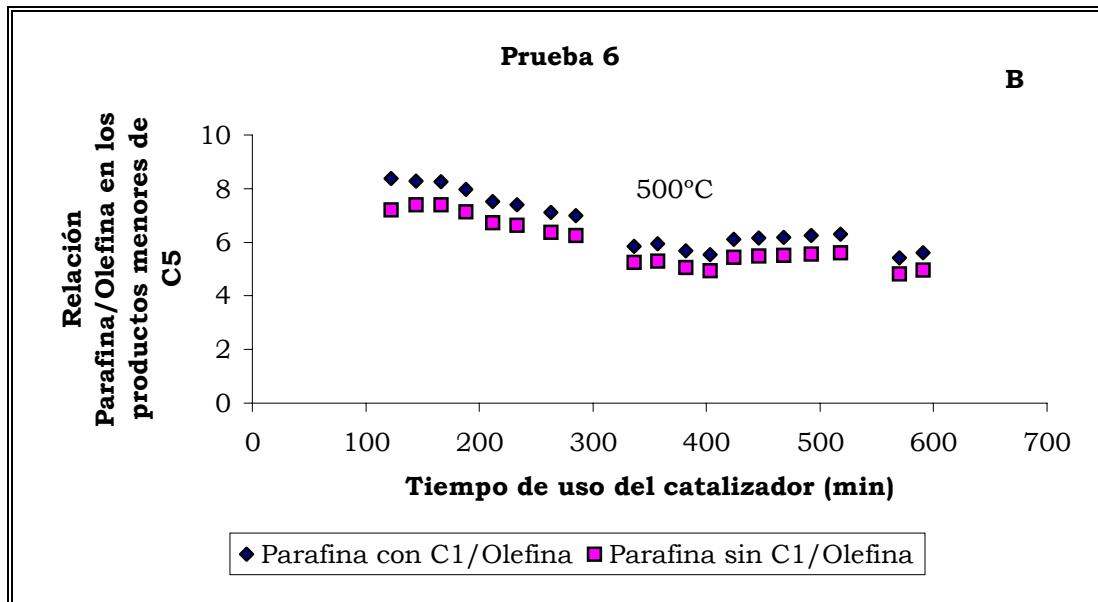


Fig. 44. Prueba catalítica con el sólido Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt en función del tiempo de uso del catalizador con regeneración del mismo A) Evolución de la Conversión y Rendimiento, B) Evolución de la relación Parafina/Olefina, C) Evolución de pentenos en la corriente de producto (Prueba 6 de la Tabla 4).



5.2.6 Distribución de Pentenos

En la Fig. 45, se presentan los resultados de los pentenos normalizados obtenidos en la reacción de transformación de n-pentano para los catalizadores estudiados a 500°C, además de los valores en el equilibrio reportados por Mäurer^[22]. Los valores resultantes involucran a un sistema controlado termodinámicamente cuando se varía la temperatura, ratificando lo descrito por Mäurer^[22]. A altas temperaturas se llega al equilibrio termodinámico con la formación de todos los isómeros del pentano, involucrando tanto a los de la isomerización esqueletal como a los de doble enlace. Lo descrito anteriormente puede ser observado en la gráfica, ya que para los distintos catalizadores estudiados a esa temperatura y 4h de reacción la composición de los pentenos normalizados corresponde al equilibrio termodinámico.

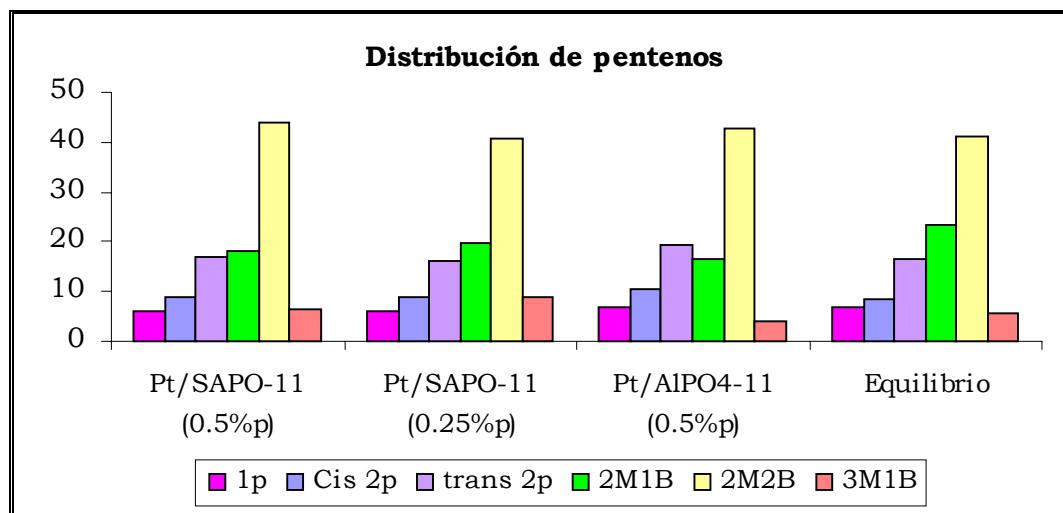


Fig. 45. Distribución de pentenos normalizados y en el equilibrio a 500°C.

En la Tabla 7, se presentan los porcentajes de Eficiencia de Isomerización Esqueletal (E.I.E) para 4h de reacción en las pruebas catalíticas. Estos valores expresan una aproximación al equilibrio termodinámico, tomando en cuenta los isómeros 2metil-1buteno, 2metil-2buteno, y 3metil-1buteno normalizados con



respecto a los obtenidos en el equilibrio. La E.I.E fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$E.I.E = \frac{\sum \text{Pentenos ramificados normalizados}}{\sum \text{Pentenos ramificados en el equilibrio}} \times 100 \quad (\text{ec. 4})$$

Todos los valores reportados superan al 90%, por lo que se puede decir que su aproximación al equilibrio es buena. Los menores valores se obtienen para la Prueba 4 con Pt/AlPO₄-11 y para la Prueba 9 con solo N₂.

En el caso de la Prueba 4 la baja acidez del soporte AlPO₄-11 sería la causa de este menor valor. En efecto la acidez Bronsted de éste soporte es débil por lo cual la isomerización de pentenos no está favorecida. Sin embargo, el alto valor de E.I.E obtenido, indica que la isomerización de pentenos no requiere de acidez fuerte. En efecto se ha reportado que la isomerización de pentenos posee una energía de activación menor que la isomerización de butenos, siendo por lo tanto una reacción menos demandante^[31]. En la Prueba 9 con solo N₂ se observó una notable desactivación del catalizador, lo cual puede influir en el bajo valor de E.I.E obtenido.

Tabla 7. Eficiencia de isomerización esqueletal a 500°C y 4h de reacción.

Prueba	%E.I.E
1	98
3	94
4	91
5	94
6	99
7	98
8	96
9	91
10	100
11	Flujo triple
	97
	Flujo doble
	97
	Flujo Normal
12	98



6.- CONCLUSIONES

- 1) Se prepararon y caracterizaron catalizadores bifuncionales Pt/SAPO-11, los cuales resultaron activos para la transformación de n-pentano bajo las condiciones de reacción usadas. La selectividad de la reacción depende principalmente de la temperatura usada (350°C y 400°C) la reacción resulta selectiva hacia la obtención de iso-pentano. Temperaturas mayores de 400°C, favorecen la formación de pentenos, obteniendo el mayor rendimiento a pentenos a 500°C. Una mayor temperatura (550°C) produce principalmente mayor rendimiento hacia productos menores de C₅. A ésta temperatura el craqueo térmico es importante, lo cual afecta el comportamiento del catalizador.
- 2) El estudio realizado en el presente trabajo, permite tener una visión general de la deshidroisomerización de n-pentano, sobre la cual existe poca información en la bibliografía. A partir de las variaciones realizadas en las condiciones de reacción, se puede concluir las siguientes afirmaciones:
 - ◆ La presencia de H₂ en la mezcla de reacción previene la desactivación del catalizador, aunque desfavorece ligeramente la deshidroisomerización.
 - ◆ El aumento de la velocidad espacial y la regeneración del catalizador, no afecta el comportamiento catalítico del sólido Pt/SAPO-11 con 0.5% en peso de Pt. Este sólido a 500°C como temperatura de reacción, resulta un catalizador adecuado para la deshidroisomerización de n-pentano, obteniéndose un valor de rendimiento a pentenos y una distribución de los mismos correspondiente al esperado según el equilibrio termodinámico.
 - ◆ La reducción del catalizador a 500°C y un contenido de Pt de 0.5% en peso en el catalizador, resultan valores adecuados, ya que una disminución de estos valores, produce un menor rendimiento hacia pentenos, favoreciendo la formación de productos menores de C₅.



- La disminución de la presión parcial de n-pentano en la corriente de alimentación, favorece la formación de productos menores de C₅, disminuyendo un poco el rendimiento a pentenos, ya que varía la relación H₂/n-C₅.
- Sobre los catalizadores Pt/SAPO-11 en condiciones donde ocurre la deshidroisomerización (500°C) la principal reacción es la hidrogenólisis sobre el metal para producir productos menores de C₅. Tanto la hidroisomerización para dar iso-pentano, como la deshidroisomerización para dar pentenos ocurre principalmente por catálisis bifuncional, donde participan los sitios metálicos y los sitios ácidos.



7.- RECOMENDACIONES

- ➔ Realizar estudios de determinación de tamaño de partícula metálica y de dispersión del Pt sobre los catalizadores usados.
- ➔ Utilizar un sistema de alimentación de n-pentano con bomba perfusora, a fin de estudiar un mayor intervalo de presión parcial de n-pentano, y de relación H_2/N_2 .
- ➔ Realizar un estudio similar al presente, usando otro tipo de soporte con acidez similar al SAPO-11, y de síntesis más fácil.



8.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. www.imiq.org.com.
2. A. Moreno, Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (2001).
3. A. Bolívar, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias (2001).
4. D. Escalante, L. Giraldo, M. Pinto, C. Pfaff, V. Sazo, M. Matjushin, B. Méndez, C. M. López, F. Machado, J. Goldwasser and M. M. Ramírez de Agudelo, J. Catal. **169** (1997)176.
5. A. Vieira, M. A. Tovar, C. Pfaff, B. Méndez, C. M. López, F. J. Machado, J. Goldwasser and M. M. Ramírez de Agudelo, J. Catal. **177** (1998) 60.
6. A. A. Elguézabal, G. Herrera , D. Lardizábal and C. Martínez, Catal. Lett. **76** (2001) 161.
7. F. Machado, Tamices Moleculares: 1er Curso Iberoamericano, Ediciones Técnicas INTEVEP (1993) 1.
8. G. Giannetto, A. Montes, G. Rodríguez, “ZEOLITAS características, Propiedades y Aplicaciones Industriales”, Facultad de Ingeniería, Universidad central de Venezuela, Editorial Innovación Tecnológica (2da Edición), Marzo 2000.



9. M. A. Tovar, Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (1997).
10. C. M. López, Tamices Moleculares: 1er Curso Iberoamericano, Ediciones Técnicas INTEVEP (1993) 87.
11. G. A. Orozco T. y Y. Del C. Romero R., Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela (1999).
12. www.izastructure.org.com
13. F. Machado e F. Imbert, Taller de caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes (ULA) Mérida, Venezuela, (2000).
14. R. Cid, Tamices Moleculares: 1er Curso Iberoamericano, Ediciones Técnicas INTEVEP (1993) 237.
15. G. Giannetto, Tamices Moleculares: 1er Curso Iberoamericano, Ediciones Técnicas INTEVEP (1993) 257.
16. G. D. Pirngruber, K. Seshan and J. A. Lercher, *J. Catal.* **186** (1999) 188.
17. J. A. Rabo, “Zeolite Chemistry and Catalysis”, American Chemical Society, Washington D.C (1976).
18. B. Gate and J. Katza, “Chemistry of Catalytic Processes”, Editorial Mc Graw Hill (1979).



19. F. E. Yáñez G., Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela (1999).
20. A. Chica and A. Corma, *J. Catal.* **187** (1999) 167.
21. A. K. Sinha and S. Sivasanker, *Catal. Today* **49** (1999) 293.
22. T. Mäurer and B. Kraushaar-Czarnetzki B, *J. Catal.* **187** (1999) 202.
23. F. J. Machado, C. M. López, Y. Campos, A. Bolívar and S. Yunes, *Appl. Catal.* **226** (2002) 251.
24. A. Vieira, Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (1997).
25. D. R. Stull, E. F. Westrum and G. C. Sinke, “The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds”, Editorial John Wiley & Sons, Inc. (1969).
26. C. M. López, F. J. Machado, B. Méndez, M. Pinto, V. Sazo, J. Goldwasser and M. M. Ramírez, *Topics in Catal.* **00** (1999) 1.
27. E. L. Jablonski, A. A. Castro, O.A. Scelza and S. R. de Miguel, *Appl. Catal.: General* **183** (1999) 189.
28. J. W. Jenkins, B. D. McNicol and S. D. Robertson, *Chem. Technol.* **7** (1997) 316.
29. S. B. Derouane-ABD Hamid, D. Lambert and E. G. Derouane, *Catal. Today* **63** (2000) 237.
30. B. M. Weckhuysen and R. A. Rchoonheydt, *Catal. Today* **51** (1999) 223.

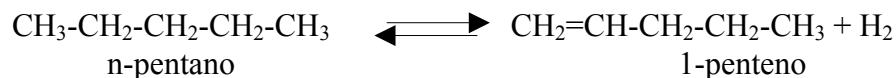


31. J. Armor, ACS Symposium Series 552. Cap. 21, p270, ACS, Washington DC (1994).

9.- ANEXO I

9.1 Cálculo de la constante de equilibrio

Para el cálculo de la constante de equilibrio se consideró la siguiente reacción:



$$K = e^{-\left(\frac{(\Delta G_{\text{total}}^{\circ})}{R \times T}\right)} \quad (\text{ec. 5})$$

$$\Delta G_{\text{total}}^{\circ} = \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{Productos}) - \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{Reactantes}) \quad (\text{ec. 6})$$

De la bibliografía^[25] para T=298°K:

$$\Delta G_f^\circ(\text{n-pentano}) = -2 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ(1\text{-penteno}) = 18.91 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{total}}^{\circ} = (18.91 - (-2)) \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \times \frac{1000 \text{cal}}{1 \text{Kcal}} = 20910 \text{cal/mol}$$

$$K = e^{-\left(\frac{20910 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \times (298 \text{ K})}\right)} = 5 \times 10^{-6}$$



9.2 Cálculo de las condiciones de reacción

Las variaciones en los flujos de N₂ e H₂, y de la temperatura del saturador en las pruebas catalíticas, implican cambios en los valores de velocidad espacial, presión parcial de n-pentano, H₂ y N₂ y por ende en las composiciones de las mismas. A continuación se presentan las ecuaciones usadas para determinar dichos valores, los cuales son reportados en la Tabla 8.

$$\text{Flujo (H}_2 + \text{N}_2) \frac{\text{ml de gas}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ mol de gas}}{22400 \text{ ml de gas}} \times \frac{0.26 \text{ mol n-C}_5}{0.74 \text{ mol de gas (H}_2 + \text{N}_2)} \times \frac{72 \text{ g de n-C}_5}{\text{mol n-C}_5} \times \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \times \frac{1}{1 \text{ g cat}} \times \frac{298}{273}$$

$$\text{WHSR} = h^{-1} \left(\frac{g \text{ de n-C}_5}{h \times g_{\text{cat}}} \right) \quad (\text{ec. 7})$$

$$P_{H_2} = \frac{\text{Flujo de H}_2}{\text{Flujo (H}_2 + \text{N}_2)} \times (560 \text{ mmHg}) = \text{mmHg} \quad (\text{ec. 8})$$

$$y_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{760 \text{ mmHg}} \quad (\text{ec. 9})$$

$$P_{N_2} = \frac{\text{Flujo de N}_2}{\text{Flujo (H}_2 + \text{N}_2)} \times (560 \text{ mmHg}) = \text{mmHg} \quad (\text{ec. 10})$$

$$y_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{760 \text{ mmHg}} \quad (\text{ec. 11})$$

$$\frac{H_2}{N_2} = \frac{y_{H_2}}{y_{N_2}} \quad (\text{ec. 12})$$

$$\frac{H_2}{n\text{-pentano}} = \frac{y_{H_2}}{y_{n-p}} \quad (\text{ec. 13})$$



Tabla 8. Condiciones de reacción cuando hay variación de flujo.

	Flujo de H_2+N_2	Flujo de H_2 solo	Flujo de N_2 solo	Saturador con hielo y sal
Flujo de H_2(ml/min)	15	25	0	15
Flujo de N_2(ml/min)	10	0	25	10
Flujo total(ml/min)	25	25	25	25
WHSV (h⁻¹)	1.25	1.25	1.25	1.25
P_{n-p} (mmHg)	200	200	200	100
Y_{n-p}	0.26	0.26	0.26	0.11
P_{H_2} (mmHg)	336	560	560	396
Y_{H_2}	0.44	0.74	0.74	0.52
P_{N_2} (mmHg)	224	---	---	264
Y_{N_2}	0.29	---	---	0.35
H_2/N_2	1.51	---	0	1.49
$H_2/n-p$	1.69	2.84	0	4.72

9.3 Parámetros empleados en la evaluación catalítica

Los resultados de las pruebas catalíticas se obtienen por medios de registros cromatográficos. En la Fig. 46, se muestra un cromatograma obtenido para la transformación de n-pentano con el catalizador Pt/SAPO-11, el cual reporta los tiempos de retención correspondientes a cada producto de reacción. A cada tiempo le corresponde un área, la cual nos permite calcular la conversión, selectividad y rendimiento de los productos de reacción y de la alimentación. Las ecuaciones usadas son las siguientes:

- Porcentaje de Conversión: Fracción de reactante consumido para generar todos los productos de reacción.

El cálculo se realizó para los productos $<C_5$, iso-pentano, para cada uno de los pentenos, y para los $>C_5$.



$$\%Conv = \frac{\sum \text{Productos Totales}}{\sum \text{Área Total}} \times 100 \quad (\text{ec. 14})$$

► Conversión Total:

$$\%Conv_{\text{Total}} = 100 - \%C_5 \quad (\text{ec. 15})$$

► Selectividad hacia un producto i: Proporción en porcentaje de un determinado producto en relación a otro producto de reacción.

El cálculo se realizó para los productos $<C_5$, iso-pentano, para cada uno de los pentenos, los $>C_5$, y para los pentenos normalizados.

$$S_i = \frac{\sum \text{Área del producto } i}{\sum \text{Área de productos Total}} \times 100 \quad (\text{ec. 16})$$

► Rendimiento hacia un producto i: Cantidad de producto determinado por cierta cantidad de reactivo.

El cálculo se realizó para los productos $<C_5$, iso-pentano, para la sumatoria de los pentenos, y los $>C_5$.

$$R_i = \frac{\sum \text{Área del producto } i}{\sum \text{Área Total}} \times 100 \quad (\text{ec. 17})$$

► Rendimiento Total:

$$\%R_{\text{Total}} = \sum R_i \quad (\text{ec. 18})$$

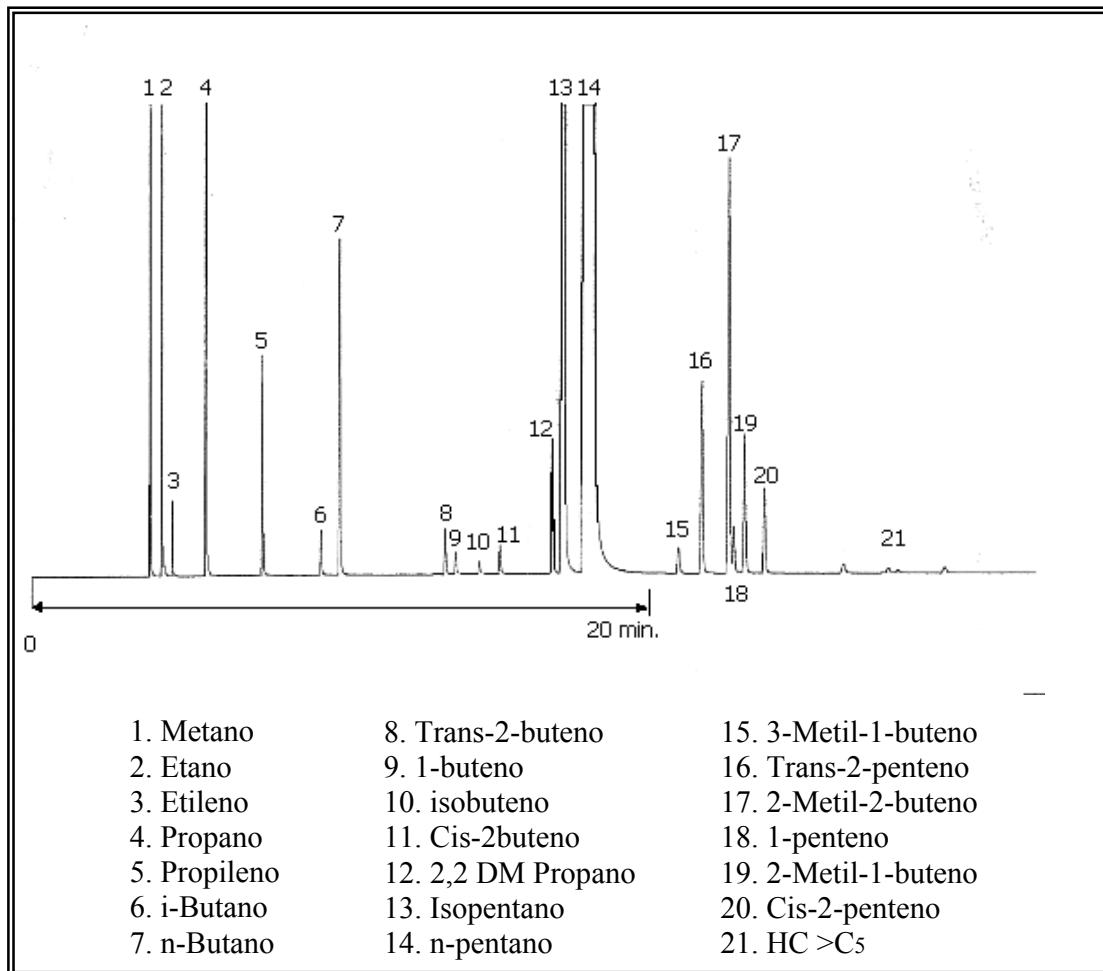


Fig. 46. Registro cromatográfico.

► Eficiencia de Isomerización Esqueletal: Expresa la aproximación al equilibrio termodinámico del rendimiento a isopenteno.

El cálculo se realizó para los pentenos normalizados y en el equilibrio. (Ver ec. 4, sección 5.2.6)

Los pentenos ramificados en el equilibrio fueron calculados a partir de lo descrito por Mäurer^[22] Fig. 47. Para obtener el valor correspondiente a cada penteno, se traza una recta perpendicular al eje x en la temperatura deseada, en éste caso



500°C, luego se midió la distancia en cm entre las dos rectas para cada penteno, el valor se multiplica por cien y se dividió entre la distancia total (entre 0 y 1).

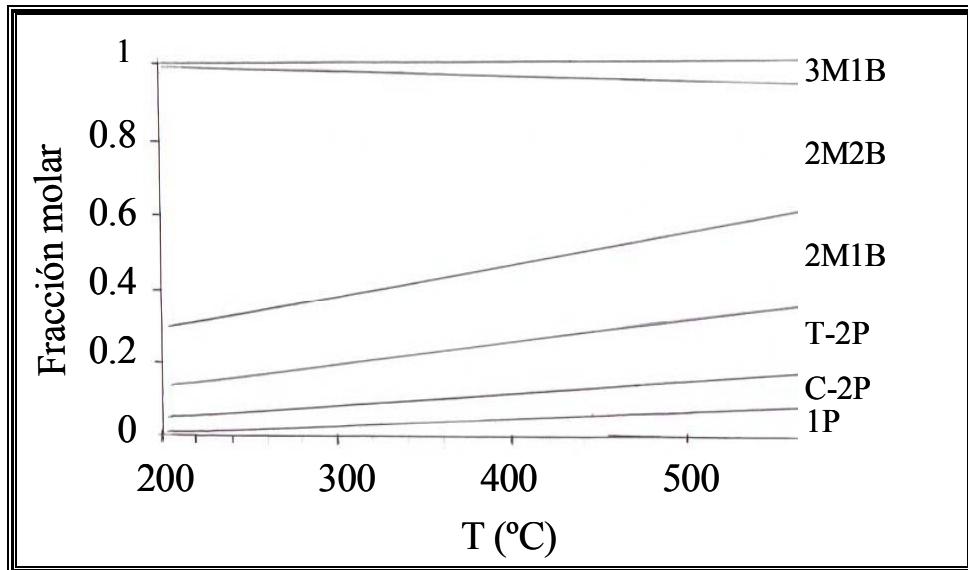


Fig. 47. Equilibrio termodinámico para la distribución de pentenos a diferentes temperaturas.^[22]



10.- ANEXO II

10.1 Distribución de productos

A continuación se presentan las tablas de distribución de productos correspondiente a las pruebas catalíticas realizadas para la transformación de n-pentano.

Tabla 9. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 1).

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
20	7,85	7	91	2	0,36	0,54	7,10	0,18	0,03
45	8,02	2	94	3	0,41	0,19	7,56	0,24	0,03
69	9,18	2	92	3	2,21	0,20	8,48	0,30	0,20
96	9,10	2	94	3	0,36	0,19	8,56	0,32	0,03
104	9,42	2	94	3	0,34	0,19	8,87	0,32	0,03
128	9,59	2	94	4	0,40	0,19	9,01	0,35	0,04
155	9,66	2	94	4	0,45	0,19	9,07	0,36	0,04
180	9,62	2	94	4	0,45	0,18	9,05	0,35	0,04
199	8,47	2	94	4	0,55	0,15	7,98	0,30	0,05
255	18,76	4	84	12	0,15	0,82	15,68	2,24	0,03
280	17,20	4	81	15	0,18	0,70	13,96	2,51	0,03
304	18,11	4	84	13	0,00	0,71	15,14	2,26	0,00
329	17,33	4	85	11	0,14	0,68	14,72	1,91	0,02
353	16,22	4	82	14	0,00	0,58	13,34	2,30	0,00
378	15,66	4	81	15	0,15	0,58	12,68	2,37	0,02
402	15,14	4	80	16	0,16	0,56	12,14	2,41	0,02
422	14,73	4	80	17	0,14	0,55	11,71	2,45	0,02
454	21,59	10	52	38	0,28	2,09	11,23	8,22	0,06
479	16,60	8	41	51	0,37	1,31	6,83	8,40	0,06
512	15,43	8	36	56	0,41	1,22	5,57	8,58	0,06
537	14,57	8	35	57	0,44	1,11	5,05	8,35	0,06
561	13,96	7	33	60	0,23	0,99	4,61	8,33	0,03
595	13,42	8	31	61	0,63	1,03	4,13	8,18	0,09
622	12,87	8	29	63	0,47	0,98	3,76	8,06	0,06
646	12,13	6	29	65	0,00	0,68	3,52	7,94	0,00
669	11,98	8	27	65	0,51	0,92	3,25	7,75	0,06
689	17,23	16	10	70	3,11	2,83	1,73	12,14	0,54
713	14,80	18	9	70	3,71	2,60	1,37	10,29	0,55
738	13,77	19	9	69	3,56	2,57	1,20	9,50	0,49
762	13,05	19	8	69	3,64	2,47	1,10	9,01	0,47
787	12,09	16	8	72	3,39	1,97	1,01	8,70	0,41



Continuación Tabla 9.

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
811	31,45	19	8	69	3,48	6,08	2,45	21,82	1,09
836	11,45	19	8	70	3,63	2,17	0,89	7,97	0,42
861	11,26	19	7	70	3,23	2,16	0,84	7,89	0,36
886	11,03	19	7	70	3,64	2,08	0,81	7,74	0,40
905	18,26	43	3	47	6,84	7,85	0,61	8,55	1,25
930	41,08	48	3	42	7,06	19,71	1,28	17,19	2,90
959	15,62	53	3	38	6,09	8,20	0,46	6,01	0,95
986	14,53	52	3	39	5,60	7,62	0,42	5,68	0,81
1011	36,22	52	3	40	5,60	18,67	1,04	14,49	2,03
1036	12,97	52	3	39	5,54	6,80	0,37	5,08	0,72
1061	41,25	56	2	36	5,10	23,28	1,02	14,84	2,10
1086	13,25	58	2	35	4,98	7,63	0,31	4,65	0,66
1108	13,31	59	2	34	4,82	7,83	0,29	4,55	0,64

Tabla 10. Distribución de productos para la transformación de n-pentano sin catalizador (Prueba 2).

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
30	5,24	89	10	0	0,36	4,68	0,54	0,00	0,02
54	5,27	83	10	0	6,51	4,40	0,53	0,00	0,34
75	5,01	90	10	0	0,00	4,49	0,52	0,00	0,00
130	4,33	61	39	0	0,00	2,62	1,70	0,00	0,00
150	1,47	63	35	0	1,88	0,92	0,51	0,00	0,03
181	0,81	35	62	0	2,73	0,29	0,50	0,00	0,02
199	0,73	33	67	0	0,00	0,24	0,49	0,00	0,00
226	0,62	23	77	0	0,00	0,15	0,48	0,00	0,00
242	0,60	21	79	0	0,00	0,12	0,47	0,00	0,00
266	0,45	0	100	0	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00
366	0,48	1	99	0	0,00	0,01	0,48	0,00	0,00

Tabla 11. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%pt de Pt (Prueba 3).

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
74	0,43	0	65	35	0,00	0,00	0,28	0,15	0,00
116	0,44	2	62	36	0,00	0,01	0,28	0,16	0,00
136	0,42	0	65	35	0,00	0,00	0,27	0,15	0,00
166	0,98	2	63	35	0,00	0,02	0,62	0,34	0,00
188	0,43	0	64	36	0,00	0,00	0,27	0,16	0,00
223	0,44	1	62	37	0,00	0,00	0,27	0,16	0,00



Continuación Tabla 11.

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
269	1,26	54	19	27	0,00	0,69	0,24	0,34	0,00
307	3,53	76	7	17	0,00	2,69	0,25	0,59	0,00
354	3,82	76	6	17	0,00	2,92	0,23	0,67	0,00
398	8,13	78	7	15	0,00	6,35	0,54	1,24	0,00
454	7,50	75	7	17	0,00	5,66	0,54	1,30	0,00

Tabla 12. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/AlPO₄-11 con 0.5%pt de Pt (Prueba 4).

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
29	1,30	2	93	4	0,00	0,03	1,21	0,06	0,00
52	1,89	2	88	5	5,25	0,03	1,66	0,09	0,10
74	1,96	2	87	7	4,54	0,03	1,71	0,13	0,09
96	1,98	1	87	7	4,22	0,03	1,73	0,14	0,08
122	2,24	1	77	7	14,07	0,03	1,73	0,16	0,31
147	2,11	2	82	8	8,13	0,03	1,73	0,18	0,17
198	1,82	1	88	10	0,00	0,03	1,61	0,19	0,00
222	1,77	1	88	11	0,00	0,02	1,57	0,19	0,00
244	1,82	1	86	13	0,00	0,02	1,56	0,23	0,00
272	1,79	2	87	11	0,00	0,03	1,56	0,20	0,00
302	5,23	6	54	40	0,54	0,30	2,83	2,08	0,03
352	4,95	5	51	44	0,00	0,23	2,53	2,19	0,00
376	4,84	4	50	45	0,73	0,21	2,40	2,20	0,04
403	4,74	4	49	47	0,00	0,18	2,33	2,23	0,00
427	4,63	3	48	49	0,00	0,16	2,22	2,25	0,00
451	4,58	3	47	50	0,00	0,15	2,14	2,29	0,00
492	4,46	3	46	51	0,00	0,14	2,06	2,27	0,00
554	8,37	4	20	76	0,00	0,34	1,65	6,37	0,00
577	7,67	4	18	79	0,00	0,28	1,36	6,02	0,00
601	7,23	4	17	80	0,00	0,26	1,21	5,76	0,00
625	6,94	3	16	81	0,00	0,24	1,08	5,62	0,00
675	6,18	3	14	83	0,00	0,20	0,88	5,10	0,00
700	6,00	4	14	83	0,00	0,22	0,82	4,96	0,00
739	7,85	6	16	79	0,00	0,44	1,23	6,18	0,00
774	7,49	12	5	82	1,30	0,86	0,41	6,12	0,10
799	6,61	13	5	81	0,54	0,84	0,36	5,37	0,04
823	6,09	15	5	79	1,08	0,91	0,32	4,80	0,07
851	5,32	15	5	79	0,75	0,81	0,29	4,18	0,04
880	5,04	16	5	79	0,00	0,81	0,27	3,96	0,00
904	4,87	17	5	78	0,00	0,82	0,26	3,79	0,00
951	4,56	17	5	77	0,00	0,79	0,24	3,52	0,00
976	4,46	18	5	77	0,00	0,81	0,24	3,42	0,00
1055	10,38	72	2	23	2,81	7,49	0,20	2,39	0,29
1080	10,07	74	2	22	2,70	7,40	0,20	2,19	0,27



Continuación Tabla 12.

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
1111	9,65	75	2	21	2,22	7,21	0,20	2,03	0,21
1136	9,85	76	2	20	2,32	7,47	0,20	1,96	0,23
1162	9,64	74	2	22	2,17	7,14	0,20	2,09	0,21
1186	9,99	76	2	20	2,06	7,62	0,20	1,97	0,21
1213	10,27	77	2	19	2,28	7,88	0,19	1,96	0,23
1235	9,59	76	2	20	2,14	7,26	0,20	1,92	0,20

Tabla 13. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%pt de Pt (Prueba 5).

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
20	42,45	11	28	58	3,33	4,53	12,01	24,50	1,41
44	44,37	13	29	55	3,19	5,82	12,95	24,19	1,42
69	41,78	11	28	58	3,16	4,72	11,53	24,22	1,32
100	39,22	11	24	61	3,25	4,38	9,55	24,02	1,28
133	37,09	10	23	64	3,47	3,66	8,41	23,72	1,29
158	35,82	10	21	66	3,29	3,48	7,67	23,50	1,18
182	34,47	9	20	68	3,28	3,18	6,84	23,32	1,13
207	33,19	9	19	69	3,42	2,87	6,23	22,96	1,14
232	31,65	7	18	72	3,37	2,19	5,66	22,74	1,07
257	30,80	7	17	73	3,32	2,18	5,22	22,37	1,02
282	32,53	8	19	70	3,22	2,75	6,04	22,70	1,05
309	31,83	9	18	70	3,29	2,72	5,68	22,39	1,05
332	31,10	8	17	71	3,38	2,56	5,36	22,13	1,05
351	28,82	8	14	72	5,37	2,40	4,10	20,78	1,55
375	26,98	8	13	75	4,10	2,04	3,60	20,23	1,10
400	26,63	8	12	75	4,38	2,17	3,29	20,00	1,17
424	25,81	8	12	76	4,13	1,99	3,12	19,64	1,07
449	25,48	8	12	76	4,38	1,99	2,94	19,44	1,12
473	24,76	7	11	77	4,32	1,77	2,79	19,13	1,07
498	24,15	7	11	78	4,15	1,64	2,65	18,86	1,00
522	23,84	7	11	78	4,29	1,67	2,52	18,64	1,02
557	23,31	7	10	78	4,30	1,68	2,37	18,25	1,00
582	22,87	7	10	79	4,33	1,62	2,26	18,00	0,99
604	22,51	7	10	79	4,28	1,52	2,18	17,84	0,96
630	22,11	7	9	80	4,33	1,45	2,09	17,62	0,96
662	21,71	7	9	80	4,17	1,48	1,99	17,33	0,91
687	20,65	6	9	81	4,33	1,21	1,89	16,65	0,89
710	20,66	7	9	80	4,45	1,46	1,79	16,49	0,92



Tabla 14. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 6).

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
122	46,29	27	23	46	3,24	12,60	10,75	21,45	1,50
144	40,93	23	23	51	3,10	9,46	9,37	20,83	1,27
166	38,96	21	23	53	3,00	8,09	9,06	20,65	1,17
188	37,59	19	23	55	3,01	7,27	8,59	20,61	1,13
212	36,15	18	22	57	3,10	6,63	7,90	20,51	1,12
233	35,36	18	21	58	3,06	6,31	7,55	20,42	1,08
263	34,28	17	20	59	3,16	5,95	7,01	20,24	1,08
285	33,73	17	20	60	3,20	5,77	6,74	20,14	1,08
336	31,35	15	18	63	3,34	4,64	5,79	19,87	1,05
357	30,21	15	17	64	3,27	4,61	5,18	19,44	0,99
382	29,47	15	16	65	3,38	4,42	4,75	19,30	1,00
403	29,14	15	16	66	3,38	4,31	4,57	19,27	0,99
424	30,49	16	17	64	3,26	4,76	5,18	19,55	1,00
446	30,39	16	17	64	3,26	4,76	5,17	19,48	0,99
468	30,28	16	17	64	3,21	4,76	5,12	19,43	0,97
492	30,47	16	17	64	3,15	4,77	5,23	19,52	0,96
518	30,23	16	17	64	3,12	4,75	5,20	19,34	0,94
570	27,68	14	15	68	3,23	3,98	4,11	18,69	0,90
591	27,86	15	15	67	3,07	4,07	4,20	18,73	0,86

Tabla 15. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.25%p de Pt (Prueba 7).

T (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
37	61,30	27	36	34	2,25	16,81	22,22	20,89	1,38
62	56,44	23	35	40	2,74	12,73	19,49	22,67	1,55
85	54,65	22	32	43	2,94	12,03	17,50	23,52	1,61
109	51,39	19	32	47	3,10	9,60	16,24	23,96	1,59
156	50,94	20	31	46	2,93	10,07	15,80	23,57	1,49
192	49,78	19	30	48	2,98	9,60	14,89	23,81	1,48
220	48,35	18	29	50	3,16	8,78	14,09	23,96	1,53
241	47,67	18	28	51	3,24	8,50	13,46	24,16	1,54



Tabla 16. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%pt de Pt (Prueba 8).

t (min)	%Conv v	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
32	23,66	9	86	5	0,00	2,01	20,45	1,19	0,00
57	25,19	8	86	5	0,00	2,07	21,77	1,35	0,00
83	26,86	8	86	6	0,00	2,11	23,21	1,54	0,00
112	26,86	8	86	6	0,00	2,04	23,22	1,60	0,00
137	27,06	7	86	6	0,00	1,99	23,39	1,67	0,00
161	26,98	7	87	6	0,00	1,94	23,37	1,66	0,00
186	26,58	7	86	6	0,00	1,94	22,99	1,66	0,00
212	26,50	7	86	6	0,00	1,94	22,89	1,68	0,00
237	26,15	6	87	7	0,00	1,69	22,75	1,70	0,00
261	25,73	6	87	7	0,00	1,49	22,46	1,79	0,00
293	30,91	12	22	63	2,73	3,77	6,69	19,60	0,84
318	29,60	12	20	66	2,85	3,41	5,82	19,53	0,84
349	28,51	11	19	67	2,85	3,11	5,41	19,18	0,81
373	27,66	10	18	68	2,90	2,87	5,05	18,94	0,80
397	27,37	11	17	69	2,93	2,90	4,74	18,94	0,80
422	26,77	10	17	70	3,23	2,71	4,45	18,75	0,86
446	26,22	10	16	71	3,04	2,57	4,27	18,59	0,80
471	25,73	10	16	72	3,08	2,46	4,03	18,44	0,79
495	25,55	10	15	72	3,13	2,61	3,85	18,29	0,80

Tabla 17. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%pt de Pt (Prueba 9).

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
31	21,00	3	24	71	1,23	0,66	5,07	15,01	0,26
58	15,89	3	10	84	2,21	0,49	1,66	13,39	0,35
83	14,05	3	7	87	2,79	0,38	1,05	12,23	0,39
104	13,14	3	6	88	3,19	0,37	0,82	11,53	0,42
149	11,01	2	5	89	3,77	0,26	0,54	9,79	0,42
177	10,01	2	5	89	4,15	0,22	0,46	8,91	0,42
196	9,46	2	4	89	4,45	0,20	0,42	8,42	0,42
215	8,79	2	4	89	4,74	0,17	0,38	7,82	0,42
235	8,24	2	4	89	4,80	0,16	0,35	7,33	0,40
277	5,29	21	5	58	16,81	1,10	0,25	3,06	0,89
298	4,61	23	5	55	16,15	1,08	0,24	2,55	0,75
340	4,28	30	5	50	14,50	1,30	0,23	2,13	0,62
364	3,91	31	6	49	13,81	1,22	0,23	1,93	0,54
431	3,41	36	6	46	11,67	1,24	0,22	1,55	0,40
451	3,47	37	6	44	12,00	1,29	0,22	1,54	0,42
472	3,28	39	6	43	11,62	1,29	0,21	1,40	0,38



Tabla 18. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 10).

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
30	74,86	59	19	21	0,91	44,29	14,38	15,50	0,68
64	68,50	48	26	25	1,21	32,66	17,90	17,12	0,83
86	66,17	44	28	27	1,30	29,14	18,28	17,90	0,86
108	64,82	41	28	30	1,36	26,62	18,11	19,20	0,88
168	61,80	38	29	31	2,73	23,30	17,69	19,12	1,68
205	59,28	35	29	33	2,52	21,03	16,93	19,83	1,49
280	60,50	43	24	31	1,78	26,07	14,62	18,73	1,08
301	60,55	42	25	31	1,69	25,14	15,37	19,01	1,02
322	59,85	41	25	32	1,73	24,68	14,89	19,25	1,03

Tabla 19. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%p de Pt (Prueba 11).

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
20	43,10	15	29	52	3,96	6,57	12,54	22,28	1,71
43	36,83	12	25	60	3,24	4,29	9,17	22,18	1,19
70	36,98	13	23	61	3,45	4,65	8,65	22,40	1,28
92	35,55	12	22	62	3,49	4,31	7,83	22,17	1,24
115	33,74	11	21	65	3,47	3,58	6,93	22,06	1,17
136	32,34	11	19	66	3,56	3,59	6,17	21,43	1,15
161	30,34	10	18	69	3,68	3,02	5,32	20,89	1,12
182	28,50	10	16	70	3,64	2,79	4,69	19,98	1,04
202	27,76	10	16	71	3,68	2,67	4,32	19,75	1,02
224	27,05	9	15	72	3,63	2,56	4,04	19,47	0,98
254	34,60	18	18	60	3,49	6,28	6,26	20,85	1,21
275	31,79	15	18	64	3,35	4,64	5,81	20,28	1,07
297	30,39	13	17	66	3,40	3,97	5,24	20,15	1,03
322	29,23	14	16	67	3,37	3,98	4,66	19,60	0,99
344	28,36	13	15	68	3,43	3,76	4,30	19,33	0,97
368	27,58	13	14	69	3,58	3,62	3,95	19,02	0,99
411	26,19	12	13	71	3,48	3,20	3,46	18,62	0,91
432	25,25	12	13	72	3,65	3,04	3,16	18,13	0,92
454	19,85	10	9	77	3,88	1,98	1,73	15,38	0,77
476	19,43	10	8	78	4,00	1,92	1,64	15,10	0,78
497	19,00	10	8	78	3,97	1,82	1,55	14,88	0,75
518	28,19	14	14	69	3,37	3,84	3,86	19,53	0,95
540	28,30	14	14	68	3,34	4,01	4,06	19,28	0,95
582	27,59	14	14	69	3,30	3,83	3,83	19,03	0,91
603	26,57	13	13	70	3,10	3,52	3,54	18,69	0,82
632	26,65	13	13	70	3,27	3,57	3,48	18,73	0,87
653	26,56	13	13	70	3,35	3,54	3,45	18,67	0,89
689	26,01	12	13	71	3,29	3,22	3,42	18,51	0,86



Continuación Tabla 19.

t (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
713	26,15	13	13	71	3,23	3,27	3,40	18,64	0,84
739	26,30	13	13	71	3,29	3,46	3,39	18,59	0,86
761	21,85	11	10	76	3,54	2,39	2,13	16,56	0,77
781	22,21	11	10	76	3,39	2,47	2,21	16,78	0,75
801	22,72	11	10	75	3,50	2,52	2,35	17,05	0,80

Tabla 20. Distribución de productos para la transformación de n-pentano utilizando un catalizador monometálico de Pt/SAPO-11 con 0.5%pt de Pt (Prueba 12).

T (min)	%Conv	%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅	%R <C ₅	%R i-C ₅	%R C ₅ =	%R >C ₅
30	59,46	28	31	38	2,92	16,67	18,22	22,84	1,74
54	51,45	20	29	48	3,47	10,14	14,90	24,62	1,79
76	49,57	19	27	50	3,60	9,35	13,50	24,94	1,78
104	47,04	17	26	54	3,57	8,02	12,10	25,24	1,68
153	44,65	16	24	56	3,62	7,27	10,86	24,91	1,62
179	44,45	16	24	56	3,57	7,24	10,80	24,82	1,59
203	43,88	16	24	57	3,52	7,02	10,48	24,84	1,55
224	43,24	16	23	57	4,24	6,80	10,03	24,58	1,83
245	42,30	15	23	58	4,14	6,41	9,58	24,56	1,75



11.- ANEXOS III

11.1 Modelo de hoja de calculo

Ejemplo de la hoja de cálculo realizada para la obtención de resultados, a partir de los datos reportados en los cromatogramas.

- Fecha: 31 de Julio de 2002
- Catalizador: Pt/SAPO-11 (1gr)
- Temperatura: 500°C
- Flujo de N₂: 6 ml/min
- Flujo de H₂: 5 ml/min
- Temperatura del saturador: 0°C
- P_p de n-pentano: 200 mmHg
- Reducción de Pt a 400°C

Tabla 21. Áreas (Datos del cromatograma)

tiempo (min)	30	54	76	104	128
Metano	73688	37081	38948	27649	24457
Etano	110906	67879	72797	53523	48023
Etileno	766	608	702	517	509
Propano	149391	89517	97793	71267	62589
Propileno	9080	6671	7378	5769	5409
iso-butano	27059	14854	14721	10299	8748
n-butano	81583	52102	54191	39791	35589
Butenos	26100	19348	20916	16356	15058
iso-pentano	522972	423109	444097	339902	308085
Pentano	1163691	1378980	1658943	1487657	1503840
3metil-1-buteno	67621	66271	75487	62672	60651
trans-2 penteno	103107	111659	130863	113270	111418
2metil-2buteno	259944	279200	325821	280766	282583
1penteno	39363	42349	49506	47001	42635
2metil-1-buteno	129754	139253	162252	144163	137248



Continuación Tabla 21.

tiempo (min)	30	54	76	104	128
cis-2 penteno	55704	60445	76359	61088	60520
>C₅	49805	50722	58677	47192	46567
Área total	2870534	2840048	3289451	2808882	2753929

tiempo (min)	153	179	203	224	245
Metano	32945	30690	28696	29339	24045
Etano	64483	59929	56719	58078	49953
Etileno	729	662	642	665	539
Propano	84358	77741	72693	74753	64124
Propileno	6876	6472	6149	6406	5642
Iso-butano	11281	10320	9495	9623	8080
n-butano	45676	41954	39272	39834	34282
Butenos	19432	17668	16744	17539	15558
iso-pentano	396792	365864	343647	348802	302294
Pentano	2022890	1882585	1840691	1972946	1820812
3metil-1buteno	78718	72407	68936	72176	64733
trans-2 penteno	147882	136461	131938	139956	127160
2metil-2buteno	363725	339494	328641	342784	311049
1-penteno	56121	51739	51938	52847	47980
2metil-1buteno	183976	167075	161701	170840	155047
cis-2 penteno	79968	74107	71491	75817	68942
>C₅	59039	53773	50729	63687	55231
Área total	3654891	3388941	3280122	3476092	3155471

Tabla 22. Porcentaje de Conversión

% <C ₅	% i-C ₅	% n-C ₅	3metil-1buteno	trans-2penteno	2metil-2buteno
17	18	41	2,36	3,59	9,06
10	15	49	2,33	3,93	9,83
9	14	50	2,29	3,98	9,91
8	12	53	2,23	4,03	10,00
7	11	55	2,15	4,05	9,95
7	11	56	2,14	4,03	10,02
7	10	56	2,10	4,02	10,02
7	10	57	2,08	4,03	9,86
6	10	58	2,05	4,03	9,86



Continuación Tabla 22.

1-penteno	2metil-1buteno	cis-2penteno	>C ₅	%Conversión
1,37	4,52	1,94	1,74	59,46
1,49	4,90	2,13	1,79	51,45
1,50	4,93	2,32	1,78	49,57
1,67	5,13	2,17	1,68	47,04
1,54	5,03	2,19	1,62	44,65
1,53	4,93	2,19	1,59	44,45
1,58	4,93	2,18	1,55	43,88
1,52	4,91	2,18	1,83	43,24
1,52	4,91	2,18	1,75	42,30

Tabla 23. Porcentaje de Selectividad

%S <C ₅	%S i-C ₅	% S C ₅ =	%S >C ₅
28	31	38	2,92
20	29	48	3,47
19	27	50	3,60
17	26	54	3,57
16	24	56	3,62
16	24	56	3,57
16	24	57	3,52
16	23	57	4,24
15	23	58	4,14

Tabla 24. Pentenos Normalizados

3metil-1buteno	trans-2penteno	2metil-2buteno	1-penteno	2metil-1buteno	cis-2penteno
10,32	15,73	39,66	6,01	19,79	8,50
9,48	15,97	39,93	6,06	19,92	8,65
9,20	15,95	39,72	6,04	19,78	9,31
8,84	15,98	39,60	6,63	20,33	8,62
8,65	16,24	39,95	6,16	20,21	8,78
8,61	16,22	40,35	6,15	19,86	8,81
8,46	16,20	40,34	6,38	19,85	8,78
8,45	16,38	40,12	6,19	19,99	8,87
8,35	16,41	40,14	6,19	20,01	8,90



Continuación Tabla 24.

Tiempo	245 min	500 °C
Distribución de pentenos	% medido	% equilibrio
1-penteno	6,19	6,67
cis-2penteno	8,90	8,33
trans-2penteno	16,41	16,67
2metil-1buteno	20,01	23,33
2metil-2buteno	40,14	41,11
3metil-1buteno	8,35	5,55

Tabla 25. Porcentaje de Rendimiento

%R <C ₅	%R i-C ₅	% R C ₅ =	% R >C ₅	% R total
16,67	18,22	22,84	1,74	59,46
10,14	14,90	24,62	1,79	51,45
9,35	13,50	24,94	1,78	49,57
8,02	12,10	25,24	1,68	47,04
7,27	10,86	24,91	1,62	44,65
7,24	10,80	24,82	1,59	44,45
7,02	10,48	24,84	1,55	43,88
6,80	10,03	24,58	1,83	43,24
6,41	9,58	24,56	1,75	42,30