

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS CON DIFERENTES SOPORTES PARA LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS

Tutores Académicos:

Prof. Samir Marzuka

Prof. Josefina Trujillo

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título de
Ingeniero Químico
por las Brs. Cano Carballeido, Kallinka
Teixeira Mendonca, María Lucía

Caracas, Junio de 2002

Caracas, Junio 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 las Bachilleres Kallinka Cano C. y María Lucía Teixeira M.

“Síntesis y caracterización de catalizadores metálicos con diferentes soportes para las reacciones de hidrogenación de aromáticos”

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 los autores, lo declaran APROBADO.

Prof. Luis García

Jurado

Prof. Johnny Vásquez

Jurado

Prof. Josefina Trujillo

Tutor

Prof. Samir Marzuka

Tutor

A mi madre, por ser mi luz y guía en los momentos de angustia y desesperanza. Gracias a ti, aprendí que la vida hay que afrontarla con entereza y optimismo; a pesar de los momentos negativos que puedan existir. Espero que te sientas orgullosa de mí, estés donde estés...

Kallinka

A mis padres: por su apoyo en todo momento, su paciencia y por haberme brindado la oportunidad de estudiar.

Lucía

Agradecimientos

A la Universidad Central de Venezuela, por concederme el honor de ser UCEVISTA y darme la oportunidad de formarme como profesional con criterio y de altos estándares de excelencia.

A los Profesores Samir Marzuka y Josefina Trujillo, por su confianza, paciencia y tolerancia. Gracias por la oportunidad de haber realizado este trabajo con su ayuda y apoyo.

Al Ing. Marco Colmenares, por sus valiosos consejos, colaboración y amistad.

Al Prof. Luis García, por su ayuda incondicional en todo momento.

A mi Quica, por cuidarme y haber estado a mi lado en todos estos años.

A mi Papá, Camelia y Katiuska; por saber que cuento con ustedes en las buenas y en las malas.

A Jorge, por todos los momentos felices que compartimos cuando éramos niños y por haber estado pendiente y presente en los momentos importantes de mi vida.

A Ana María, por ser la alegría de mi vida, y a Carla por su constante preocupación.

A la Sra. Rosario y el Sr. José, por haberme abierto las puertas de su casa y permitirme formar parte temporalmente de la familia.

A Marlene y Adriana, por su amistad y apoyo invaluable.

A Lucía, por su amistad incondicional, paciencia y apoyo. Eres la persona de sentimientos más nobles que he conocido; por ello te doy las gracias por ser mi amiga en el transcurso de estos años y por soportar mi mal carácter durante este tiempo en que hemos trabajado juntas.

Kallinka

Deseo agradar de forma expresa las colaboraciones de diferentes personas e instituciones que han hecho posible este trabajo:

Nuestros tutores, los profesores Josefina Trujillo y Samir Marzuka, por el apoyo y colaboración prestada en todo momento. Gracias por brindar la enseñanza y el estímulo para ser cada día mejor.

Prof. Luis García , por estar siempre dispuesto a prestarnos asesoría .

Kallinka, ya que más que compañera has sido una verdadera amiga en los buenos y en los malos ratos. Por tu perseverancia, solidaridad y compañía, Sin ti, este trabajo no sería posible.

Ing. Marco Colmenares, por toda la ayuda prestada. Por la asesoría en el manejo de los equipos. Gracias por cada sugerencia, colaboración, felicitación, critica, compañía y amistad, que me dieron fuerzas para de superarme y mejorar.

Prof. Luis Melo, por permitir el empleo de los equipos.

José David Schwarz, por todo el cariño, apoyo moral, consejos, comprensión y solidaridad en todo momento. Gracias por todo, estés donde estés.

Silvia, por tu apoyo incondicional, invaluable amistad y excelente calidad humana, por los momentos compartidos y por hacerme reír. Gracias por ser como eres.

Adriana y Marlene, por la amistad, colaboración y paciencia.

A Renee, Lenys y Yessica, por su amistad y solidaridad durante todos estos años.

Alicia y Miguel, por su apoyo, tolerancia, colaboración y amistad en todo momento.

Doña Quica, Sr. Mariano, Sra. Camelia y Katy (Nikita). Gracias por todo.

Ricardo Morales, por ser un excelente compañero de trabajo.

Iraida, por la colaboración prestada con los difractogramas.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.) y en especial a la licenciada Mary Labady, por toda la colaboración prestada en la realización de los análisis.

A la Universidad Central de Venezuela (U.C.V.), por ser una de las instituciones más reconocidas a nivel nacional y por brindarme la oportunidad de formarme profesionalmente.

Lucía

Cano C., Kallinka
Teixeira M., María L.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS CON DIFERENTES SOPORTES PARA LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS

Tutores Académicos: Prof. Samir Marzuka y Prof. Josefina Trujillo
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería.
Escuela de Ingeniería Química. Año 2002.

Palabras Claves: Hidrogenación, Catalizadores Monometálicos, Catalizadores Bimetálicos, Benceno, Alúmina, Zeolita HZSM-5

Resumen. En los últimos años, se han desarrollado nuevas técnicas para la formulación de gasolinas, con el objeto de obtener productos de mejor calidad. Por esta razón, la industria de refinación y petroquímica intensifica el desarrollo de nuevos catalizadores cuyas estructuras presenten selectividades a compuestos de bajo impacto ambiental y además muestren resistencia al envenenamiento.

El objetivo principal de este trabajo fue preparar y evaluar catalizadores bifuncionales del tipo Pd/soporte HZSM-5 y alúmina y catalizadores bimetálicos del tipo Pd-Pt/soporte HZSM-5 y alúmina para ser empleados en procesos de hidrogenación de compuestos aromáticos. Para ello se prepararon y evaluaron cuatro catalizadores monometálicos del tipo Pd y Pt y tres catalizadores bimetálicos Pd-Pt soportados con zeolita HZSM-5 y con alúmina. La preparación de los mismos se basó en los estudios realizados por Artola y colaboradores y Yasuda y colaboradores.

Se procedió a evaluar los catalizadores mediante técnicas de caracterización como la difracción de rayos X, área superficial específica y análisis químico. Los difractogramas obtenidos para la zeolita HZSM-5 presentaron estabilidad en su línea base, evidenciando su alto grado de cristalinidad, y para la alúmina se obtuvo una línea base inestable y presencia de picos escasamente definidos, lo cual revela su carácter amorfó. La segunda prueba fue aplicada tanto a los soportes como a los catalizadores, observándose una disminución en el área superficial entre 3-34% para el soporte impregnado con respecto al sin impregnar, donde esta variación podría ser debida a presencia de aglomeraciones de metal en el sólido. Empleando la espectroscopía de absorción atómica, se realizó el análisis químico a los catalizadores preparados con la finalidad de verificar la cantidad de metal impregnado, obteniendo desviaciones hasta 61% por debajo de los valores teóricos esperados, por el contenido de humedad en las sales empleadas que, al ser pesadas, no contenían la cantidad de metal necesaria para la impregnación.

Otra prueba de caracterización realizada a estos catalizadores fue la hidrogenación de tolueno, la cual se llevó a cabo en un reactor dinámico de lecho fijo, a presión atmosférica, $P_{H_2}/P_{TOLUENO} = 4$, a un velocidad espacial $17,4 \text{ h}^{-1}$ y a 110°C para los catalizadores monometálicos y a 180°C para los bimetálicos. Se encontró que a mayor porcentaje de alúmina en el soporte se producía una menor desactivación del catalizador.

Se efectuó posteriormente la reacción de hidrocracking de n-heptano, la cual se llevó a cabo a las mismas condiciones descritas anteriormente variando el velocidad espacial a $13,7 \text{ h}^{-1}$. Los resultados reflejan que a medida que se incrementa el porcentaje de alúmina en el soporte del catalizador, aumenta la producción de compuestos isoméricos.

Finalmente, se realizó un estudio del efecto de la temperatura sobre la reacción de hidrogenación de benceno, a presión atmosférica, $P_{H_2}/P_{n-C_7} = 4$ y una

velocidad espacial igual a $17,5 \text{ h}^{-1}$. Para ello se efectuó un barrido de temperaturas desde 120 °C hasta 180 °C para los catalizadores monometálicos y desde 160 °C hasta 240 °C para los bimetálicos. Se obtuvo una mayor conversión (50%) a 160 °C con el catalizador 5% Pd/Al₂O₃ y el soporte que favoreció esta reacción fue la alúmina, debido a que no presenta dificultad en la difusión del aromático a través de sus poros. Por último, se observa que las curvas características de conversión en función de la temperatura de reacción exhiben un máximo, lo cual es común en las reacciones reversibles exotérmicas como en el caso de la hidrogenación de aromáticos.

Índice General

	Pág.
Introducción	1
Objetivos	3

Capítulo I

Revisión Bibliográfica

1.- Catálisis	5
1.1.- Mecanismo de la catálisis	8
1.2.- Características básicas de la catálisis	10
1.3.- Catálisis homogénea y heterogénea	11
1.4.- Mecanismo de la catálisis heterogénea	14
1.5.- Adsorción de hidrógeno y benceno	14
2.- Generalidades sobre zeolitas	17
2.1.- Características generales	20
2.2.- Clasificación de las zeolitas	21
2.3.- Propiedades catalíticas de la zeolitas	22
2.3.1.- Selectividad en zeolitas	23
2.3.1.1.- Selectividad de naturaleza electrostática	23
2.3.1.2.- Selectividad geométrica o de forma	24
2.3.2.- Actividad en zeolitas	26
2.3.3.- Estabilidad en zeolitas	27
2.4.- Ácidos de Brönsted	28
2.5.- Ácidos de Lewis	29
2.6.- Zeolitas en forma ácida o protónica	30
2.7.- Aplicaciones industriales de las zeolitas	33
3.- Zeolita ZSM-5	34
3.1.- Estructura y composición	35

3.2.-	Influencia de la relación Si/Al sobre las propiedades de la zeolita ZSM-5	37
3.2.1.-	Intercambio iónico	37
3.2.2.-	Propiedades catalíticas	38
3.2.3.-	Hidrofobicidad	38
3.3.-	Importancia industrial de la zeolita ZSM-5	38
4.-	Generalidades sobre alúmina	40
4.1.-	Estructura de la alúmina	42
4.2.-	Acidez	43
5.-	Catalizadores bifuncionales	44
6.-	Preparación de catalizadores bifuncionales	48
6.1.-	Técnicas de introducción del ión precursor	48
6.1.1.-	Impregnación	49
6.1.2.-	Intercambio iónico	50
6.1.3.-	Intercambio iónico por competición	50
6.1.4.-	Precipitación	51
6.2.-	Secado	52
6.3.-	Calcinación	52
6.4.-	Reducción	52
7.-	Catalizadores bimétálicos	53
7.1.-	Actividad en catalizadores bimétálicos	55
7.2.-	Selectividad en catalizadores bimétálicos	55
7.3.-	Síntesis de catalizadores bimétálicos	56
7.4.-	Desactivación de catalizadores bimétálicos	57
8.-	Técnicas de caracterización de catalizadores bifuncionales	58
8.1.-	Difracción de rayos X	59
8.2.-	Área superficial específica	60
8.3.-	Microscopía electrónica de transmisión	61
8.4.-	Espectroscopía de absorción atómica	62
8.5.-	Termodesorción programada	63
8.5.1.-	Termodesorción programada de amoníaco	68

8.5.2.- Termodesorción programada de piridina	70
8.6.- Reacciones modelo	72
8.6.1.- Hidrogenación de tolueno	72
8.6.2.- Hidrocreo de n-heptano	72
9.- Hidrogenación de aromáticos	76
9.1.- Aspectos termodinámicos	78
9.2.- Condiciones de reacción	80
9.2.1.- Temperatura	81
9.2.2.- Presión	82
9.2.3.- Cantidad de catalizador	82
9.2.4.- Agitación	83
9.2.6.- Solventes	83
10.- Antecedentes sobre la hidrogenación de aromáticos	84
10.1.- Hidrogenación sobre catalizadores monometálicos	84
10.2.- Hidrogenación sobre catalizadores bimetálicos	87

Capítulo II

Metodología Experimental

11.- Preparación del soporte zeolítico	91
11.1.- Calcinación	91
11.2.- Intercambio iónico.....	93
11.3.- Filtrado y secado	93
11.4.- Calcinación	93
12.- Preparación de los catalizadores monometálicos	94
12.1.- Impregnación	94
12.2.- Activación	95
12.2.1.- Calcinación	96
12.2.2.- Reducción	97
13.- Preparación de catalizadores bimetálicos	97

13.1.- Impregnación	98
13.2.- Activación	98
14.- Caracterización de los catalizadores	99
14.1.- Difracción de rayos X	99
14.2.- Área superficial específica	99
14.3.- Análisis químico	100
14.4.- Hidrogenación de tolueno.....	100
14.5.- Hidrocraqueo de n-heptano	103
15.- Hidrogenación de benceno	104

Capítulo III

Presentación y Discusión de Resultados

16.- Evaluación de las muestras	106
16.1.- Difracción de rayos X	106
16.2.- Área superficial específica	110
17.- Caracterización de los catalizadores	112
17.1.- Área superficial específica	112
17.2.- Análisis químico	113
17.3.- Hidrogenación de tolueno	117
17.4.- Hidrocraqueo de n-heptano	121
18.- Hidrogenación de benceno	127

Capítulo IV

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones	133
Recomendaciones	136

Bibliografía	137
Apéndice A: Procedimiento para el uso del cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890	143
Apéndice B: Cálculo de sitios ácidos y fórmula de malla	145
Apéndice C: Hidrogenación de tolueno para los diferentes catalizadores preparados	147
Apéndice D: Hidrocraqueo de n-heptano para los diferentes catalizadores preparados	156
Apéndice E: Hidrogenación de benceno	168

Índice de Tablas

	Pág.
Tabla No. 1: Diferencias entre la adsorción física y adsorción química	13
Tabla No. 2: Propiedades de las zeolitas	21
Tabla No. 3: Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros .	22
Tabla No. 4: Aplicación industrial de las zeolitas	33
Tabla No. 5: Procesos industriales basados en la selectividad de forma de la zeolita ZSM-5	39
Tabla No. 6: Posición de las bandas de absorción infrarroja para el amoníaco y la piridina	66
Tabla No. 7: Influencia de la relación nPt/nA sobre la actividad, estabilidad y selectividad en la transformación de nC ₇ sobre catalizadores Pt/HZSM-5	75
Tabla No. 8: Reacciones de hidrogenación de aromáticos que se llevan a cabo en las refinerías	76
Tabla No. 9: Catalizadores preparados	90
Tabla No. 10: Área superficial específica para las muestras de zeolita HZSM-5 empleadas	110
Tabla No. 11: Área superficial específica para los distintos catalizadores preparados	113
Tabla No. 12: Contenido de Platino y/o Paladio en los distintos catalizadores preparados	114
Tabla No. 13: Relación Si/Al para los diferentes soportes empleados, utilizando 100 mg de muestra	115
Tabla No. 14: Número de sitios ácidos para los soportes y fórmula de malla de la zeolita HZSM-5	116
Tabla No. 15: Conversión y actividad hidrogenante inicial de cada uno de los catalizadores preparados	119
Tabla No. 16: Relación de productos Isómeros/Craqueo para cada uno de los catalizadores preparados	125

Índice de Figuras

	Pág.
Figura No. 1: Disminución de la energía de activación de una reacción en presencia de un catalizador	9
Figura No. 2: Formación de productos de reacción estables termodinámicamente en presencia de un catalizador	10
Figura No. 3: Interacción sustrato-catalizador-H ₂	15
Figura No. 4: Representación del benceno: (a) hexágono regular, (b) complejo π	16
Figura No. 5: Etapas de la adición de hidrógeno a la molécula de benceno	16
Figura No. 6: Diagrama esquemático de la selectividad hacia los reactivos	24
Figura No. 7: Diagrama esquemático de la selectividad hacia los productos	25
Figura No. 8: Diagrama esquemático de la selectividad hacia los estados de transición.....	25
Figura No. 9: Reacciones vía ión carbonio en zeolitas	27
Figura No. 10: Sitio ácido de Brönsted	29
Figura No. 11: Sitio ácido de Lewis	30
Figura No. 12: Intercambio catiónico en la zeolita sódica para la obtención de zeolitas ácidas.....	32
Figura No. 13: Configuración característica: (a) unión en cadenas, (b) zeolita ZSM-5	35
Figura No. 14: Diagrama esqueletal de la celda unitaria de la zeolita ZSM-5	36
Figura No. 15: Estructura de canales de la ZSM-5	37
Figura No. 16: Representación esquemática de caminos de conversión de alúminas	41
Figura No. 17: Estructura tipo espinela (átomos de aluminio en posición octaédrica y tetraédrica).....	43
Figura No. 18: Tipos de acidez	44

Figura No. 19: Transformación de n-parafinas sobre catalizadores bifuncionales	46
Figura No. 20: Ión piridinium	71
Figura No. 21: Evolución de la actividad inicial (A_0 , mm/g.h) en función de la relación de nPt/nA , para catalizadores del tipo Pt/HZSM-5, con diferentes porcentajes de platino disperso	74
Figura No. 22: Constantes de equilibrio para la hidrogenación de compuestos aromáticos homólogos al benceno	80
Figura No. 23: Perfil de temperaturas para la calcinación de la zeolita ZSM-5	91
Figura No. 24: Esquema del equipo de calcinación	92
Figura No. 25: Perfil de temperaturas para la calcinación de los catalizadores impregnados con platino	96
Figura No. 26: Perfil de temperaturas para la calcinación de los catalizadores impregnados con paladio	97
Figura No. 27: Equipo empleado para la hidrogenación de tolueno	100
Figura No. 28: Diagrama para el equipo de hidrogenación de tolueno	101
Figura No. 29: Difractograma patrón de la zeolita HZSM-5	107
Figura No. 30: Difractogramas de las cinco muestras de la zeolita HZSM-5	108
Figura No. 31: Difractograma de la alúmina (Al_2O_3) empleada	109
Figura No. 32: Difractograma de la mezcla HZSM-5 - Al_2O_3 (50-50 p/p)	109
Figura No. 33: Efecto de la proporción de la zeolita HZSM-5 en el valor de área superficial específica	111
Figura No. 34: Variación de la relación Si/Al en los soportes empleados	116
Figura No. 35: Efecto de contenido de Al_2O_3 en el número de sitios ácidos	117
Figura No. 36: Actividad residual para los catalizadores monometálicos	118
Figura No. 37: Actividad residual para los catalizadores bimetálicos	119
Figura No. 38: Distribución de productos en el hidrocraqueo del n-heptano para los catalizadores monometálicos: (A) 5% Pd/ Al_2O_3 , (B) 5% Pd/HZSM-5, (C) 5% Pd/ Al_2O_3 -HZSM-5 y (D) 0,5% Pt/ Al_2O_3 -HZSM-5	122

Figura No. 39: Distribución de productos en el hidrocraqueo del n-heptano para los catalizadores bimetálicos: (A) 1,25% Pd-Pt/HZSM-5 (B) 1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ y (C) 1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (2)	123
Figura No. 40: Porcentajes de selectividades obtenidos en la reacción de hidrocraqueo de n-heptano empleando catalizadores monometálicos	126
Figura No. 41: Porcentajes de selectividades obtenidos en la reacción de hidrocraqueo de n-heptano empleando catalizadores bimetálicos	127
Figura No. 42: Variación de la conversión con respecto a la temperatura para un tiempo de reacción de 120 minutos para los catalizadores monometálicos	128
Figura No. 43: Variación de la conversión con respecto a la temperatura para un tiempo de reacción de 120 minutos para los catalizadores bimetálicos	130
Figura No. 44: Cromatograma correspondiente a la reacción de Hidrogenación de tolueno	149
Figura No. 45: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 5% Pd/Al ₂ O ₃	150
Figura No. 46: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 5% Pd/ Al ₂ O ₃ -HZSM-5	151
Figura No. 47: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 0,5% Pt/ Al ₂ O ₃ -HZSM-5	152
Figura No. 48: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 1,25% Pd-Pt/ HZSM-5	153
Figura No. 49: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 1,25% Pd-Pt/ Al ₂ O ₃	154
Figura No. 50: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 1,25% Pd-Pt/ Al ₂ O ₃ (2)	155
Figura No. 51: Cromatograma correspondiente a la reacción de Hidrocraqueo de n-heptano	158
Figura No. 52: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 5% Pd/Al ₂ O ₃	159

Figura No. 53: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 5% Pd/HZSM-5	160
Figura No. 54: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 5% Pd/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	161
Figura No. 55: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 0,5% Pt/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	162
Figura No. 56: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 1,25% Pd-Pt/HZSM-5	163
Figura No. 57: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃	164
Figura No. 58: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (2)	165
Figura No. 59: Variación de la relación I/C para los catalizadores monometálicos: (A) 5% Pd/Al ₂ O ₃ , (B) 5% Pd/HZSM-5, (C) 5% Pd/Al ₂ O ₃ -HZSM-5 y (D) 0,5% Pt/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	166
Figura No. 60: Variación de la relación I/C para los catalizadores bimetálicos: (A) 1,25% Pd-Pt/HZSM-5 (B) 1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ y (C) 1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (2)	167
Figura No. 61: Cromatograma correspondiente a la reacción de Hidrogenación de benceno	170
Figura No. 62: Hidrogenación de benceno para el catalizador 5% Pd/Al ₂ O ₃	171
Figura No. 63: Hidrogenación de benceno para el catalizador 5% Pd/HZSM-5	172
Figura No. 64: Hidrogenación de benceno para el catalizador 5% Pd/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	173
Figura No. 65: Hidrogenación de benceno para el catalizador 0,5 Pt/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	174
Figura No. 66: Hidrogenación de benceno para el catalizador 1,55 Pd-Pt/HZSM-5	175
Figura No. 67: Hidrogenación de benceno para el catalizador 1,25 Pd-Pt/Al ₂ O ₃	176

Figura No. 68: Hidrogenación de benceno para el catalizador 1,25 Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (2)	177
--	-----

Introducción

La catálisis juega un rol vital en la producción de combustibles, químicos y en sus transformaciones. Las reacciones catalíticas que predominan en la transformación del crudo son: craqueo catalítico, alquilación, isomerización, hidrocraqueo, hidrodesulfurización, reformación, polimerización, hidrogenación e hidrotratamiento. Éstas son usadas para manufacturar gasolinas, combustibles para aviación, kerosen, etc., y se ven favorecidas cuando se involucran en ellas catalizadores soportados.

El estudio sobre la hidrogenación de aromáticos es de gran interés, no solamente por el uso comercial de esta reacción, sino también por su empleo en la evaluación la actividad de los catalizadores y en la determinación de los mecanismos de reacción. Los catalizadores más utilizados son los de Pt, Pd y Ni soportados, debido a que presentan un alto grado de actividad a bajas temperaturas.

El objetivo principal de este trabajo fue preparar y evaluar catalizadores bifuncionales del tipo Pd/soporte HZSM-5 y alúmina y catalizadores bimetálicos del tipo Pd-Pt/soporte HZSM-5 y alúmina para ser empleados en procesos de hidrogenación de compuestos aromáticos. Para ello se prepararon y evaluaron cuatro catalizadores monometálicos del tipo Pd y Pt y tres catalizadores bimetálicos Pd-Pt soportados con zeolita HZSM-5 y con alúmina.

Se emplearon diversas técnicas para caracterizar a los catalizadores, las cuales fueron: difracción de rayos X, área superficial específica, espectroscopía de absorción atómica, y dos reacciones modelos como la hidrogenación de tolueno y el hidrocraqueo de n-heptano, con el objetivo de poseer toda la información físico-química y catalítica para poder discernir con absoluto criterio cual es el catalizador que favorece la hidrogenación del aromático en cuestión. Por último, se realiza un

estudio del efecto de la temperatura sobre la reacción de hidrogenación de benceno en fase gaseosa a presión atmosférica.

Este trabajo sirve como punto de partida para un estudio exhaustivo sobre la influencia del metal, su contenido y dispersión, y además del tipo de soporte a emplear para la preparación de los catalizadores que favorezcan la reacción de hidrogenación de aromáticos y también para realizar un análisis sobre la variación de las condiciones de operación que influyen a esta reacción.

Objetivos

Los objetivos de este trabajo pueden ser divididos en:

Objetivo general

Preparar y evaluar catalizadores bifuncionales del tipo Pd/soporte HZSM-5 y alúmina y catalizadores bimetálicos del tipo Pd-Pt/soporte HZSM-5 y alúmina para ser empleados en procesos de hidrogenación de compuestos aromáticos.

Objetivos específicos

- Preparar los catalizadores mometalicos: Pd/soporte (Al_2O_3 -HZSM-5), Pt/soporte (Al_2O_3 -HZSM-5) y los bimetálicos Pd-Pt/ Al_2O_3 , Pd-Pt/HZSM-5.
- Determinar el grado de cristalinidad de los soportes empleando la técnica de difracción de rayos X.
- Determinar el área superficial específica de los soportes y catalizadores preparados.
- Caracterizar la fase metálica de cada uno de los catalizadores preparados por medio de la aplicación de la Espectroscopía de Absorción Atómica.
- Caracterizar la función balance ($n\text{M}/n\text{A}$) de cada uno de los catalizadores por medio de la reacción de hidrocracking de n-heptano bajo condiciones estándar.

- Determinar la actividad hidrogenante para cada uno de los catalizadores preparados a través de la reacción modelo de hidrogenación de tolueno bajo condiciones estándar.

- Determinar la temperatura óptima para la reacción de hidrogenación de benceno en fase gaseosa.

Capítulo I

Revisión Bibliográfica

La ciencia de la catálisis ha encontrado su mayor desarrollo en los últimos cincuenta años. Durante este tiempo se ha determinado que la mayoría de las reacciones catalíticas se ven favorecidas cuando se involucran en estas reacciones catalizadores soportados. A su vez, el estudio de la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos es de gran interés, no solamente por el uso comercial de esta reacción, sino también por su utilización en la evaluación de la actividad de los catalizadores y en la determinación de los mecanismos de reacción. En este capítulo se presentan los aspectos más relevantes acerca de la catálisis, los soportes utilizados como la zeolita ZSM-5, la alúmina y el sílice inerte, catalizadores bifuncionales y su preparación, catalizadores bimetálicos, métodos de caracterización de catalizadores e hidrogenación de aromáticos.

1.- Catálisis

Desde hace varios siglos la humanidad ha empleado la catálisis, pero solo recientemente se la ha reconocido relativamente como un fenómeno.

Fue a finales del siglo diecisiete y a principios del siglo dieciocho cuando se informó científicamente del efecto de agentes externos en las reacciones químicas. El concepto de catálisis fue propuesto por primera vez por Berzelius durante los años 1835-1836, quien definió que la reactividad química en una reacción podría ser inducida por agentes externos sin que estos, al parecer, tomaran cualquier parte en la reacción.

En 1901, Ostwald midió la acción catalítica en función de la variación de la velocidad de reacción y propuso que toda sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin aparecer en los productos finales se denomina catalizador.

Todas estas investigaciones realizadas a finales del siglo XIX y a principios del siglo XX, han formado parte del desarrollo de la industria y han suministrado aportes trascendentales en el ámbito de la química y de la ingeniería.

Se define a la catálisis como la variación en la velocidad de una reacción química sujeta a la influencia de sustancias que pueden o no cambiar su naturaleza química durante la reacción. Esta sustancia se conoce con el nombre de catalizador [Perry, 1992].

Según menciona Breslow [Breslow, 1971], todas las sustancias que entran en los pasos del mecanismo de una reacción química pueden, y normalmente lo hacen, afectar las proporciones de esos pasos. Cuando las sustancias entran en los pasos de un mecanismo pero luego se regeneran en otros pasos tal que al final de la reacción ellos sean recuperados sin alteraciones, pero siguen afectando la velocidad de la reacción, son llamados catalizadores. El proceso en el que un catalizador acelera la proporción de una reacción es llamado catálisis. Cualquier sustancia que previene o inhibe el efecto de aceleración normal de un catalizador se denomina inhibidor del catalizador.

Un catalizador se puede definir de otras formas, a saber como: una sustancia capaz de acelerar una reacción sin sufrir cambios en el proceso total; una sustancia que disminuye la energía de activación de la reacción permitiendo que la reacción proceda de un modo distinto, es decir, por medio de un mecanismo diferente; una sustancia que ofrece a los reactantes una vía alterna de menor energía para su transformación en productos, sin alterar el resultado químico final de la reacción en la que interviene. La efectividad de un catalizador está determinada por la facilidad de conversión respecto al proceso no catalizado, y como una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto [Blanco, 1976].

Existen diferentes y variados tipos de catalizadores; pueden ser simples como un protón o complejos como una enzima; pueden ser inorgánicos, orgánicos o ambos a la vez; pueden estar en la misma fase que los reactantes (catalizadores homogéneos) o en diferentes fases (catalizadores heterogéneos). Se puede decir que en la actualidad no existe una base de conocimientos lo suficientemente amplia para predecir con exactitud el catalizador más adecuado para llevar a cabo una determinada reacción química. Sin embargo, existen teorías y correlaciones que pueden establecer, en ciertos casos, el tipo de catalizadores que debe utilizarse en procesos que presentan características comunes.

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Según menciona Droguett [Droguett, 1983], las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de sólido catalizador.

Naturalmente, la conversión de los reactivos está limitada por las características termodinámicas de las especies reaccionantes, definidas por la constante de equilibrio de la reacción. El catalizador acelera la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio.

La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta

selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador.

En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas: *envejecimiento*, el cual es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua. Esto ocurre principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento; el *ensuciamiento* que se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, como sería una oxidación en el caso del carbón y el *envenenamiento* que consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios del sólido. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse.

1.1.- Mecanismo de la catálisis

La catálisis ocurre cuando la presencia de un catalizador proporciona un camino alternativo de menor energía de activación por el cual los reactantes pueden proceder a la formación de productos. En otras palabras, un catalizador disminuye significativamente la energía del estado de transición, o complejo activo, mientras que las energías de los reactantes y los productos permanecen iguales [Chem, 2001]. Esto se muestra en la figura No. 1.

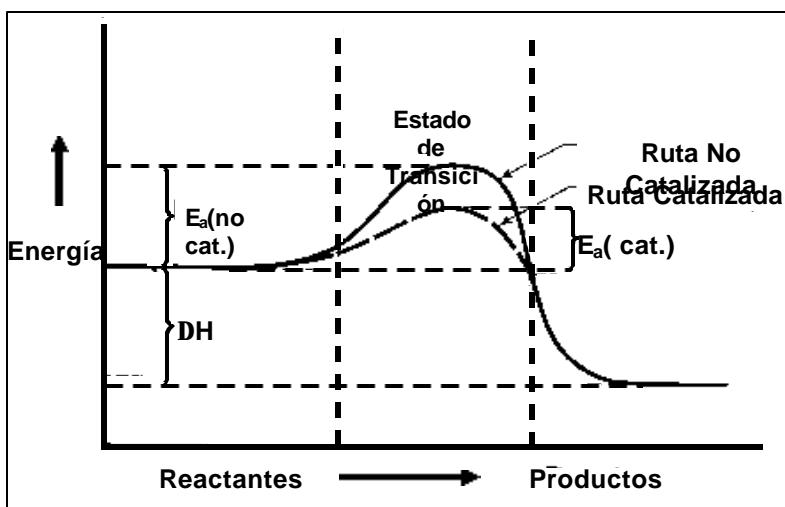


Figura No. 1: Disminución de la energía de activación de una reacción en presencia de un catalizador [Chem, 2001]

El estado de transición es un estado a través del cual se debe pasar para obtener los productos a partir de los reactantes. Si el estado de transición tiene realmente una importancia física, debería ser llamado intermediario en vez de estado de transición.

Puesto que un catalizador proporciona un camino que requiere una energía de activación más baja, una alta proporción del total de las moléculas tendrá suficiente energía para reaccionar eficazmente a lo largo del camino catalizado y de esta forma puede ser aumentada grandemente la proporción de la reacción por la presencia del catalizador. Sin embargo, no hay ningún cambio en la energía libre de la reacción por la presencia del catalizador; desde las energías de los reactantes hasta la de los productos. El aumento de la energía de activación por la presencia de un catalizador afecta de igual forma a la reacción directa como a la reacción inversa a lo largo del mismo camino, y la posición de equilibrio químico permanece inalterada [Chem, 2001].

La figura No. 2 muestra una diferencia en los resultados experimentales que pueden originarse como el resultado de la disponibilidad de una ruta catalizada, la

cual provee el producto termodinámicamente más estable de la reacción. Como un catalizador provee una trayectoria que requiere menor energía de activación, esto hace que una mayor proporción de las moléculas totales tengan la energía suficiente para reaccionar efectivamente a lo largo de la trayectoria catalizada, ya que su energía no hubiera sido la suficiente.

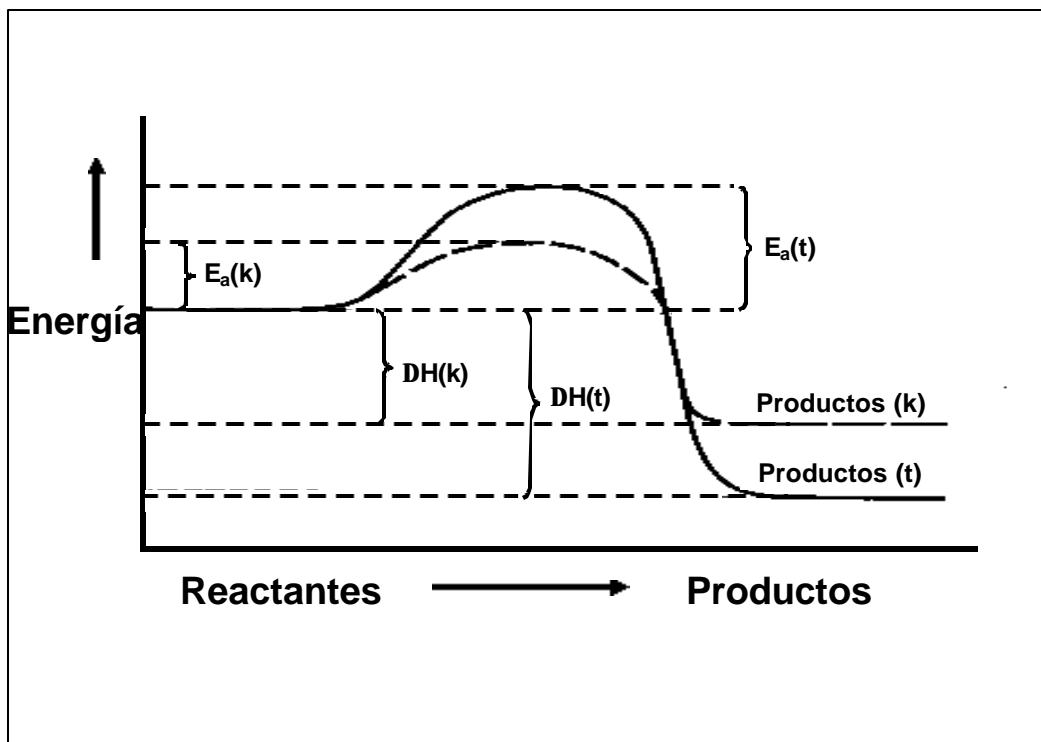


Figura No. 2: Formación de productos de reacción estables termodinámicamente en presencia de un catalizador [Chem, 2001]

1.2.- Características básicas de la catálisis

Las características básicas de la catálisis son:

En una reacción catalítica, el catalizador no sufre ningún cambio al finalizar la reacción, pero puede participar en las etapas intermedias para acelerar la velocidad de la reacción.

Cuando la reacción puede seguir más de un mecanismo, el catalizador manifiesta a veces cierta selectividad favoreciendo a uno de los mecanismos sobre los demás. Esta situación genera normalmente una distribución de productos diferentes a lo que se observa con otros mecanismos. La aplicación correcta de la selectividad de catalizadores permite acelerar la reacción deseada en tanto que demore las indeseables.

La velocidad de reacción es generalmente proporcional a la concentración del catalizador. En el caso de una reacción catalizada por un sólido, el área superficial del catalizador y la concentración de los llamados centros activos o sitios catalíticos adquieren una importancia preponderante.

En una reacción reversible, el catalizador acelera la reacción inversa al igual que la directa. Por ende, la composición en el equilibrio del sistema reaccionante será la misma que un sistema no catalizado.

1.3.- Catálisis homogénea y heterogénea

En catálisis se pueden diferenciar dos tipos de procesos, homogéneos y heterogéneos, dependiendo si el catalizador y los reactantes están en la misma fase ó en fases diferentes, respectivamente. Ambos tienen efectos y condiciones finales diferentes. Aunque en la actualidad la mayor parte de los procesos industriales corresponden a sistemas heterogéneos, el estudio de sistemas homogéneos puede ser una vía para esclarecer la naturaleza de las reacciones heterogéneas.

La catálisis homogénea, según Mc Ketta [McKetta, 1977], se caracteriza porque los catalizadores, los reactantes y los productos están en el mismo estado físico y permanecen en una sola fase; donde éstos están uniformemente distribuidos por todo el sistema y la movilidad de los catalizadores es igual a la del

resto de los componentes y también actúan sobre su coeficiente de masa y velocidad que es proporcional a la concentración de los catalizadores en el sistema.

Las reacciones catalíticas heterogéneas son aquellas en donde los catalizadores, los reactantes y los productos están en diferentes estados físicos o, si en el mismo estado físico, tienen diferentes fases separadas por una fase frontera; los catalizadores no están uniformemente distribuidos por todo el sistema y la movilidad de los catalizadores es diferente (generalmente baja) con relación al resto de los componentes y éstos actúan sobre su coeficiente de velocidad y de superficie que es proporcional al área expuesta de los catalizadores en la reacción, a la velocidad de difusión de los reactantes a la superficie y de los productos desde la superficie.

Kirk – Othmer [Kirk,1962] establece que en la catálisis heterogénea existen varias posibles combinaciones de fase de catalizador y reactante. Los sistemas más comunes son los siguientes: sólido y gas, sólido y líquido, líquido y gas, líquido y líquido (inmiscibles); en cada uno se menciona primero la fase del catalizador. Las dos primeras combinaciones se les da el nombre de catálisis por contacto.

El término de adsorción se define cuando dos fases inmiscibles se ponen en contacto, la concentración de cada fase es invariablemente mayor en la interfase que en el seno. En otras palabras, que hay un aumento de concentración de los reactantes en la superficie del sólido.

La mayoría de las superficies de los sólidos son bastante irregulares cuando son observadas a través de un microscopio, a pesar de ser cuidadosamente pulidas; éstas presentan picos y valles sobre su área. Las regiones que presentan estas irregularidades particularmente son susceptibles a campos de fuerzas residuales. En estos lugares, la superficie de los átomos del

sólido puede atraer a otros átomos o moléculas del gas o del líquido que se encuentra en los alrededores. En forma similar, las superficies de cristales poseen campos de fuerzas no uniformes; por la estructura atómica cristalina. Cada superficie puede tener sitios o centros activos en donde la adsorción aumente [Barrow, 1976].

El estudio de la adsorción se reduce generalmente a dos tipos de fenómenos principales. Estos dos tipos surgen según sean las fuerzas que fijan las moléculas del fluido al sólido, esencialmente físicas, o se formen auténticos enlaces químicos. De esta forma surgen las llamadas *Adsorción Física* y *Adsorción Química* (o *quimisorción*). Las características de cualquier proceso de adsorción permiten clasificarlas en uno o en otro tipo, tal como se muestra a continuación.

Tabla No. 1: Diferencias entre la adsorción física y química [Barrow, 1976]

Adsorción Física	Adsorción Química
La velocidad de adsorción es inversamente proporcional a la temperatura	En general, la adsorción tiene una temperatura máxima, la cual depende de las sustancias en contacto.
Los gases de fácil licuefacción son fácilmente adsorbidos	No existe relación entre el punto de licuefacción de un gas con respecto a su velocidad de adsorción
Los calores de adsorción física son de la misma magnitud de los de la licuefacción (1 a 10 Kcal)	Los calores de adsorción química son de la misma magnitud que los de reacción (10 a 100 Kcal)
Es esencialmente no específica con respecto al adsorbente y al adsorbato	Envuelve componentes con alto grado de especificidad
Se obtiene rápidamente el equilibrio y son fácilmente reversibles	Son lentas en la producción del equilibrio y difícilmente reversibles
La naturaleza de adsorción es generalmente no disociativa	La naturaleza de adsorción es generalmente disociativa
Los niveles de saturación sobre un catalizador están determinados por varias capas sobre su superficie	Los niveles de saturación están limitados a una monocapa sobre la superficie del catalizador

1.4.- Mecanismo de la catálisis heterogénea

Según menciona Froment y colaboradores [Froment, 1979], la hipótesis generalmente aceptada concerniente a las etapas involucradas en el mecanismo de las reacciones en fase fluida catalizadas con sólidos son las siguientes:

- Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida hacia la superficie y los poros o centros activos del catalizador.
- Adsorción de los reactivos en la superficie exterior e interior de los centros activos.
- Reacción de los reactivos adsorbidos en la superficie para formar los productos.
- Desorción de los productos hacia la fase fluida cercana a la superficie.
- Difusión de los productos desde los centros activos y la superficie exterior hacia el seno de la fase fluida.

Cabe destacar que cada uno de los cinco pasos del proceso citados anteriormente puede sufrir la influencia de uno o más factores, incluyendo los siguientes [Froment, 1979]: factores de dinámica de fluidos, como por ejemplo la velocidad mísica; la temperatura y presión a la cual se lleva a cabo la reacción; las propiedades del catalizador, por ejemplo: tamaño de partícula, porosidad, dimensiones del poro, características de la superficie; difusividad de los reactivos y productos fluidos, la energía de activación de la reacción superficial; y las energías de activación necesarias para la adsorción y desorción de reactivos y productos fluidos.

1.5.- Adsorción de hidrógeno y benceno

Sin el empleo de un catalizador, la adición del hidrógeno a un enlace doble o triple está prohibida simétricamente en el estado fundamental [Wecksler, 1991].

Los electrones no pueden pasar del hidrógeno al orbital vacío **p** del sustrato, porque no se produce una superposición neta de orbitales. Sin embargo los orbitales *d* de un metal de transición si tienen la simetría adecuada para reaccionar directamente con el hidrógeno, y el flujo de electrones desde los orbitales hacia los **s** del hidrógeno disocia el enlace H-H y permite la formación de enlaces M-H. Luego los átomos de hidrógeno si pueden ser transferidos a la instauración por el hidruro metálico.

Se han definido de varias maneras la interacción sustrato-catalizador-H₂ [Marcano, 1982], pero la mas aceptada es la que establece enlaces del tipo de transferencia de carga como el mostrado en la figura No. 3. La etapa III es la responsable de la isomerización de dobles enlaces, a menudo encontradas en las reacciones de hidrogenación de olefinas.

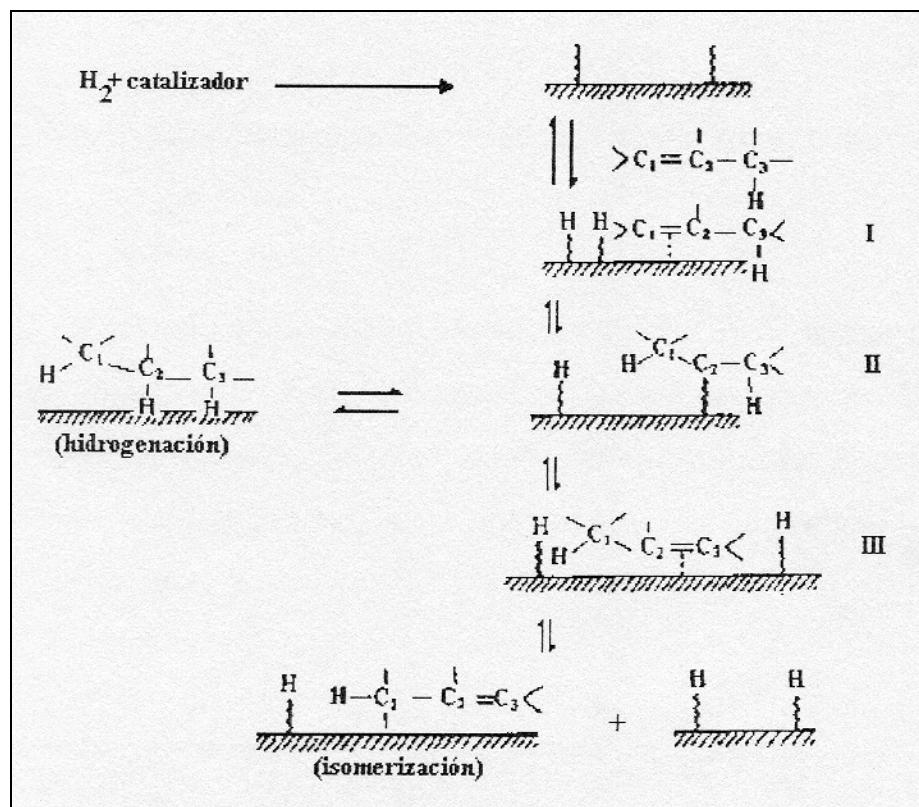


Figura No. 3: Interacción sustrato-catalizador-H₂ [Marcano, 1982]

Para la adsorción del benceno, podía haber sido representada de forma semejante a la adsorción asociativa de las olefinas; sin embargo, los seis centros activos que formaban un hexágono regular significó un requerimiento geométrico limitativo (forma A). Por tanto surge el descubrimiento del benceno **p**- ligado en algunos complejos, lo cual condujo a muchos autores a postular el complejo-**p** (forma B) como la más adecuada para la adsorción del benceno [Germain, 1980].

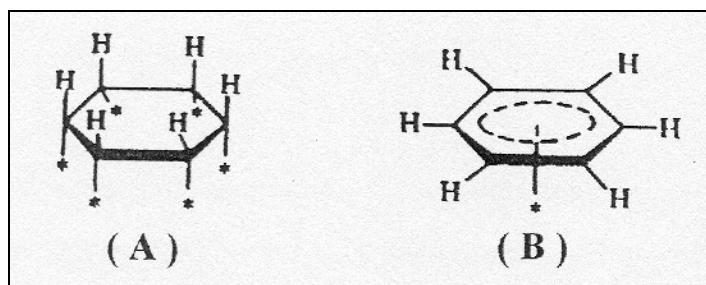


Figura No. 4: Representación del benceno (a) hexágono regular, (b) complejo π

[Marcano, 1982]

De igual forma, la adición por etapas de hidrógeno provenientes de la superficie del catalizador podría formar una serie de especies **p**- ligadas C_6H_7 , C_6H_8 , C_6H_9 y C_6H_{10} (ciclohexano adsorbido) podría ser **p**- o **s** - ligado, y C_6H_{11} (estado semihidrogenado del ciclohexano) sería una especie monoadsorbida [Germain, 1980]. En este sentido se tiene la figura No. 5.

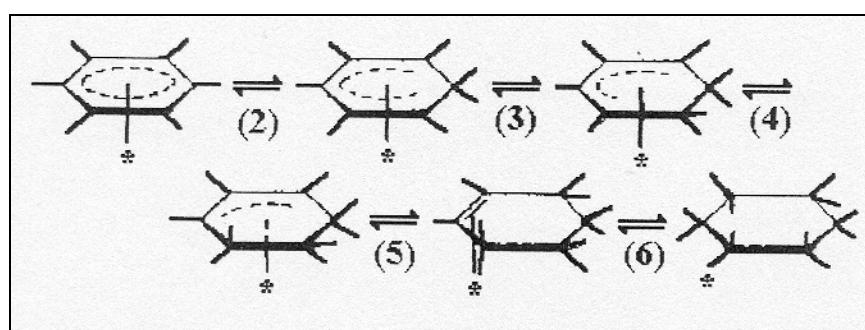


Figura No. 5: Etapas de la adición de hidrógeno a la molécula de benceno

[Marcano, 1982]

2.- Generalidades sobre zeolitas

La historia de las zeolitas se remonta a 1756 con el descubrimiento de la estilbita por el minerólogo sueco Crönstedt, quien observa que ésta presenta el fenómeno de instumencencia (parecía ebullir y fundirse a la vez) por lo cual denomina a este material como zeolita (proveniente de las palabras griegas zein: ebullir y lithos: piedra).

La síntesis moderna de las zeolitas se inicia en 1951, cuando Milton, investigador de Union Carbide, sintetiza las zeolitas A y X . En 1958, Barrer reportó la síntesis de la zeolita análoga a la zeolita natural mordenita. Barrer y Denny sintetizan la zeolita A . En este mismo año, Kerr y Kokotailo, investigadores de Mobil, reportaron la síntesis de una zeolita designada por ellos como ZK-4, isoestructural a la zeolita A; pero para su producción se utilizó un aditivo orgánico, el tetrametilamonio.

En 1967; Waldlinger, Kerr y Rosinski, patentaron una zeolita designada como beta (β), que fue sintetizada a partir de una mezcla de reacción rica en sílice que contenía óxido de aluminio, iones tetrametilamonio e iones sodio.

En 1972, Argauer y Landolt [Degnam, 2000], investigadores de Mobil, que publicaron una patente donde se describe la preparación de una nueva generación de zeolitas sintéticas, llamadas genéricamente ZSM (Zeolite Socony Mobil), caracterizadas por ser muy ricas en silicio y por la utilización de inductores orgánicos en la mezcla de síntesis. De esta serie, las denominadas ZSM-5 y ZSM-11, han sido las de mayor éxito académico e industrial. La incorporación sucesiva de silicio condujo en 1979 a la obtención de la silicalita, un material libre de aluminio con la topología de la ZSM-5.

En 1982, una nueva serie de tamices moleculares basados en el tipo AlPO₄ fueron descubiertos. Estos aluminofosfatos, silicoaluminofosfatos,

metalaluminofosfatos y metalsilicoaluminofosfatos se denotan como: AlPO₄-n, SAPO-n, MeAPO-n, MeAPSO-n.

Se considera a las zeolitas como una extensa familia de minerales, naturales y sintéticos, llamada tectosilicatos, de estructuras cristalinas formadas por la combinación tridimensional de tetraedros de TO₄, donde T puede ser: Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, Co; unidos entre sí por átomos de oxígeno, donde cada átomo de oxígeno es compartido por dos tetraedros. En las zeolitas más comunes T representa a los elementos silicio y aluminio. Los tetraedros, arreglados y combinados de esta manera, generan espacios vacíos (canales y cavidades), que incrementan de manera considerable la superficie de contacto entre el sólido cristalino y cualquier absorbato huésped que pudiera penetrar al acceso interior [Giannetto, 1980].

Siendo el aluminio trivalente, los tetraedros AlO₄ inducen cargas negativas en la estructura, las cuales son neutralizadas por los cationes de compensación intercambiables (por ejemplo: Na⁺, K⁺, NH₄⁺). Estos cationes se ubican en los intersticios de la estructura, lo cual les confiere una gran libertad de movimiento, hasta el punto de que pueden ser intercambiados sin que ello modifique la red cristalina.

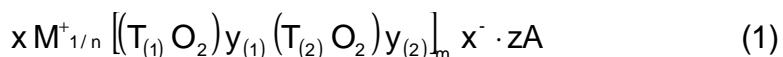
Con esta definición se excluye a los compuestos como silicalita y los ALPO, algunos de los cuales tienen estructuras similares a las de zeolitas conocidas sin presentar las mismas propiedades.

El tipo de catión presente no sólo influye en las propiedades de intercambio iónico de una zeolita, sino también es un factor fundamental en las propiedades catalíticas y de adsorción.

La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intercristalino y el medio que la rodea.

Esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intercristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra [Giannetto, 1980].

La fórmula empírica, de la celda unitaria de una zeolita puede escribirse de la siguiente manera [Giannetto, 1980]:



donde:

M: catión de valencia ($x > 0$)

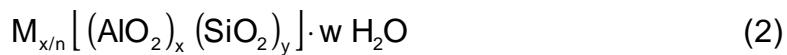
T: $T_{(1)}$, $T_{(2)}$...: elementos del esqueleto cristalino

A: agua, moléculas diversas, pares iónicos ($z > 0$)

Para muchas zeolitas, el agua contenida dentro de sus canales puede ser extraída sometiendo el sólido a altas temperaturas bajo vacío o bajo una purga de gas. Durante este tratamiento, la estructura de la zeolita permanece intacta y los canales intercristalinos son desocupados, excepto por los cationes orgánicos remanentes.

Después de la deshidratación completa de la zeolita, los canales pueden ser llenados nuevamente con una diversidad de sustancias, las cuales pueden adsorberse para posteriormente reaccionar catalíticamente.

Cuando $T_{(1)}$ y $T_{(2)}$ son aluminio y silicio, se obtienen los aluminosilicatos cristalinos. La fórmula estructural de una zeolita viene dada por [Bol, 2001]:



donde:

M: catión de valencia, que pueden ser monovalentes o bivalentes.

n: carga del catión

w: número de moléculas de agua

x + y: número total de tetraedros por celda unitaria.

[]: composición de la estructura de la zeolita.

x/n: número de cationes necesarios para preservar la electroneutralidad de la red cristalina.

y/x: factor que influye en las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas, que se encuentra entre los valores de 1 a ∞ .

En la actualidad existen aproximadamente 200 zeolitas diferenciadas por su estructura porosa, la cual determina en gran medida su posible aplicación industrial.

2.1.- Características generales

Las características generales de las zeolitas dependen básicamente de la estructura y de la composición química de cada sólido. Entre estas características se tiene que [Giannetto, 1980]:

- Son estructuras cristalinas bien definidas, con una disposición atómica ordenada, siguiendo un modelo geométrico regular.
- En cuanto al diámetro de poros, el tamaño está determinado por: el número de unidades tetraédricas, el número de átomos de oxígeno requeridos para la formación del poro y la naturaleza del catión presente en la entrada del poro.
- Alta capacidad de intercambio iónico, que permite la introducción de cationes que inducen a modificaciones de las propiedades catalíticas del sólido.

- Alta estabilidad térmica e hidrotérmica que permite resistir las condiciones de regeneración, que son realizadas a altas temperaturas.
- Gran superficie interna, debido a su alta microporosidad.

Tabla No. 2: Propiedades de las zeolitas [Giannetto, 1980]

Propiedad	Rango
Canales	2,2 – 8 Å
Cavidades	6,6 – 11,8 Å
Estabilidad Térmica	200º - 1000º C
Capacidad de Intercambio Iónico	Hasta 700 meq/100 g
Área Superficial	Hasta 900 m²/g
Cantidad de Agua	<1 hasta ~ 25 % p/p
Afinidad con respecto al Agua	Hidrofílico a hidrofóbico

2.2.- Clasificación de las zeolitas

Para Artola y colaboradores [Artola, 2000], la relación Si/Al conducente a diferentes tipos de zeolitas, dependiendo de la estructura, tal como:

- Zeolitas con un bajo contenido de sílice, Si/Al entre 1 – 1,5 (zeolitas A y X).
- Zeolitas con un contenido intermedio de sílice Si/Al entre 2 – 5 (zeolitas Y, L, Mordenita, Omega).
- Zeolitas altamente sílicas, Si/Al mayor que 5 (familia pentasil, ZSM-5, ZSM-11, etc.)
- Zeolitas sílicas, exentas de aluminio (Silicalita).

Entre muchas formas de clasificar las zeolitas, una de las cuales consiste en considerar el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intercristalino, entonces las zeolitas pueden clasificarse de acuerdo al tamaño de sus poros. Dicha clasificación se encuentra en la siguiente tabla:

Tabla No. 3: Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros [Artola, 2000]

Zeolita	Átomos de Oxígeno que forman la abertura	Diámetro de poro (\AA)	Ejemplos
Poro extragrande	18	$9 < \Theta$	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \Theta < 9$	Y, β , Ω
Poro mediano	10	$5 < \Theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \Theta < 5$	Erionita, A

2.3.- Propiedades catalíticas de las zeolitas

Las zeolitas presentan propiedades catalíticas que les confiere su uso en numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos de conversión de hidrocarburos es debido a las mejoras que se obtienen en cuanto a la actividad y selectividad, las cuales están determinadas por sus características químicas (concentración y distribución de Al) y físicas (tamaño de poro, tipo de canales) que en conjunto pueden definir el proceso catalítico.

2.3.1.- Selectividad en zeolitas

La selectividad es una propiedad de las zeolitas muy interesante, puesto que la misma permite seleccionar las moléculas que pueden acceder a su espacio interno, o salir, según sea el caso.

De una manera más formal, es definida como la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción.

Entre los factores que determinan la selectividad hacia una reacción se encuentran [Hernández, 1995]: las características de los centros activos, como lo son la naturaleza, fuerza y densidad de los sitios ácidos; las características geométricas del camino o recorrido de las moléculas de reactivo hacia el centro activo o de las moléculas de producto hacia el exterior del cristal; el tamaño y la forma del espacio disponible alrededor de los centros activos; y las impurezas de los reactantes utilizados.

2.3.1.1.- Selectividad de naturaleza electrostática

Tiene su origen en las fuerzas de interacción entre la estructura de la zeolita y las moléculas que penetran al espacio intracristalino. Esta selectividad es responsable de la adsorción selectiva tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas, siendo la misma la base de numerosos procesos industriales de purificación y separación. En catálisis, esta selectividad depende de la fuerza y la distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo magnético dentro de las cavidades de las zeolitas [Giannetto, 1980].

2.3.1.2.- Selectividad geométrica o de forma

Este tipo de selectividad, mencionada por primera vez en 1960 por Weisz y Frillete, controla el tamaño y forma de las moléculas que entran o salen de la estructura porosa de la zeolita.

En líneas generales se puede afirmar que la selectividad geométrica se manifiesta cuando la difusividad de una molécula en una zeolita dada es, al menos, de uno a dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia.

La selectividad de forma o geométrica se puede manifestar de las siguientes maneras [Scherzer, 1989]:

- Selectividad hacia los reactivos: resulta de la exclusión de moléculas muy grandes que no pueden difundir a través de los poros de la zeolita.

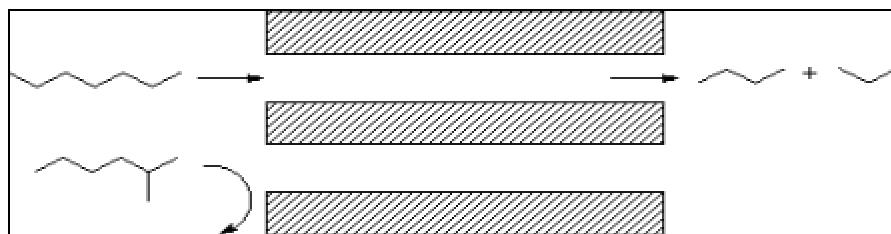


Figura No 6: Diagrama esquemático de la selectividad hacia los reactivos
[Giannetto, 1980]

- Selectividad hacia los productos: la cual permite a las pequeñas moléculas formadas durante la reacción difundir fuera de los poros de la zeolita.

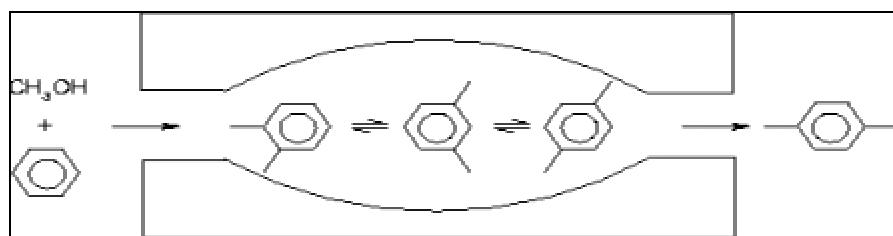


Figura No 7: Diagrama esquemático de la selectividad hacia los productos
[Giannetto, 1980]

- Selectividad hacia los estados de transición: esta ocurre cuando ciertas reacciones son impedidas, porque el correspondiente estado de transición podría requerir más espacio que el disponible en los poros.

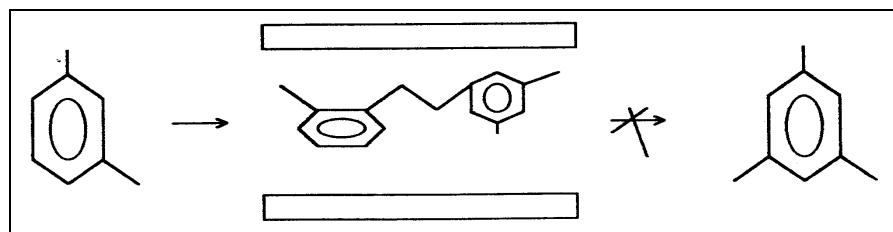


Figura No 8: Diagrama esquemático de la selectividad hacia los estados de transición [Giannetto, 1980]

- Control de tráfico molecular: el cual ocurre en zeolitas que tienen dos tipos de sistemas de canales; (por ejemplo ZSM-5). Al tener geometrías y aberturas de poro diferentes, las moléculas de reactantes entran a la zeolita, preferencialmente, por un tipo de canal; y debido a las limitaciones de tamaño y forma, los productos salen de la zeolita por el otro tipo de canal, minimizando así la contradifusión.
- La relación existente entre la longitud de la molécula y el tamaño de la estructura de la zeolita pueden ocurrir variaciones en las oscilaciones moleculares, las cuales pueden afectar la selectividad de forma o geométrica.

Esta selectividad puede ser modificada por intercambio iónico, desaluminación, cambios en el radio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ o por cualquier modificación que afecte al tamaño de poro o la geometría de la zeolita [Scherzer, 1989].

En resumen, se puede concluir que, la selectividad geométrica depende fundamentalmente de factores geométricos y efectos difusionales, mientras que la selectividad electrostática depende básicamente de las interacciones coulombianas, lo que está relacionado directamente con la composición química que exhibe la superficie accesible del sólido.

2.3.2.- Actividad en zeolitas

La actividad puede definirse como la propiedad del catalizador de aumentar la velocidad de reacción, con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de operación [Alarcón, 1997].

La actividad catalítica en zeolitas depende en gran extensión de su relación Si/Al. Se ha observado una relación proporcional entre el contenido estructural de aluminio y la actividad catalítica para varias conversiones orgánicas en materiales con alto contenido en silicio .

Los átomos de aluminio de la estructura, los cuales generan la acidez de los aluminosilicatos y por ende la actividad, pueden removese de manera variable según el tipo de zeolita, sin embargo, estas modificaciones no sólo afectan la acidez sino también la densidad de los sitios activos y el sistema poroso de estos materiales.

La naturaleza del catión de compensación puede inducir reactividad en moléculas reactantes, ya que éste es capaz de afectar la acidez de los grupos hidroxilos. Estos últimos son fuertemente acídicos por lo que pueden iniciar reacciones de iones carbonio [Hernández, 1995].

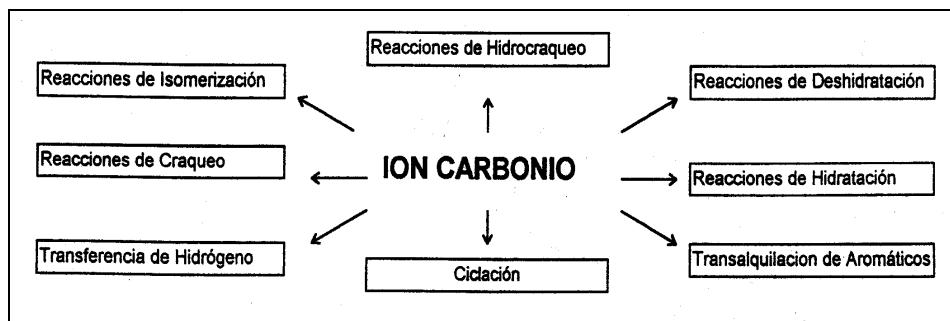


Figura No. 9: Reacciones vía ión carbonio en zeolitas [Alarcón, 1997]

Los cationes de compensación de los sólidos zeolíticos son móviles y pueden ser intercambiados por otros, mono, bi, o trivalentes. La mayor parte de las zeolitas por ser sintetizadas bajo la forma sódica son poco activas, de allí para poder ser utilizadas como catalizadores, es necesario transformarlas a la forma protónica (H-zeolita), lo cual incrementa de manera considerable su acidez.

2.3.3.- Estabilidad en zeolitas

La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial, la actividad y selectividad durante un tiempo de uso suficiente [Alarcón, 1997].

Las zeolitas acídicas se pueden desactivar debido a la formación de productos carbonáceos (coque). El coque depositado disminuye la actividad catalítica en las zeolitas ácidas por envenenamiento y eventualmente también por bloqueo de poros, los cuales impiden el acceso de moléculas de hidrocarburos a los sitios ácidos.

La desactivación está esencialmente determinada por la estructura de poro de la zeolita. Se ha demostrado en numerosos estudios que la mayor desactivación ocurre en zeolitas de poro grande y/o en zeolitas con estructura de canales tipo unidimensional. Otros estudios han demostrado que la presencia de

un metal noble soportado en una zeolita aumenta la estabilidad de la misma en la conversión de hidrocarburos, debido a la rápida hidrogenación de moléculas precursoras de coque.

De esta manera, se tiene que las propiedades catalíticas de las zeolitas están gobernadas por [Hernández, 1995]: la estructura y geometría de los poros; composición química del sólido (relación Si/Al), que implica el grado de acidez total y naturaleza del catión de compensación, tamaño y carga.

2.4.- Ácidos de Brönsted

Además, de la catálisis selectiva de forma y tamaño; la generación de sitios ácidos dentro de los poros de la zeolita, da lugar a una catálisis ácida del sólido muy eficaz, donde los ácidos de Brönsted juegan un rol fundamental. Según Wade [Wade, 1993], un ácido de Brönsted es cualquier especie capaz de donar un protón.

En el caso de las zeolitas, la sustitución del silicio con aluminio en un sitio “T” provee un aumento en las cargas no balanceadas, porque el aluminio tiene poca capacidad de coordinación con respecto al silicio y, el aluminio puede ser neutralizado. Este fenómeno es llevado a cabo por medio de dos maneras en las zeolitas: la longitud del enlace Al-O se hace ligeramente más larga y la formación de un sitio de coordinación que es obtenido debido a que un catión contrarresta el exceso de carga negativa de la molécula.

En las zeolitas, el exceso de carga negativa es balanceada por cualquier ión presente en el ambiente circundante, como por ejemplo: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . El tipo de contraión usado para balancear la carga juega un papel importante en el uso de la zeolita [Mchhpi, 2001].

Los sitios ácidos formados en la zeolita se comportan como un ácido de Brönsted clásico. La alta acidez de los sitios, combinada con una alta selectividad resultan de la selectividad geométrica y la gran área de superficie interna de ésta, lo cual hace que las zeolitas sean el catalizador industrial por excelencia. El significado de este protón “ácido” puede ser mostrado fácilmente por comparación de experimentos en donde existe intercambio de hidrógeno en la zeolita.

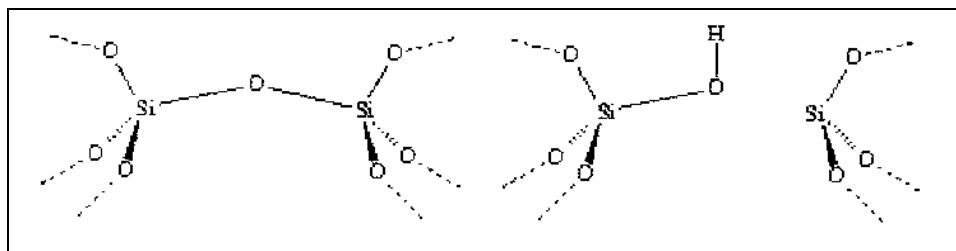


Figura No. 10: Sitio ácido de Brønsted [Mchhpi, 2001]

2.5.- Ácidos de Lewis

Las reacciones de transferencia de un protón implica un aceptor de protones (una base) que usa un par de electrones no compartidos para ligar al protón. G. N. Lewis dedujo que este tipo de reacción no necesita de un protón; una base podría usar su par aislado de electrones para enlazarse a algún otro tipo de especie deficiente en electrones. En efecto, se puede estudiar una reacción ácido-base desde el punto de vista de los enlaces que se forman y se rompen, más que al protón que se transfiere.

Lewis definió las bases como compuestos con electrones no compartidos que pueden donarse para formar nuevos enlaces. Los ácidos de Lewis son compuestos que pueden aceptar estos pares de electrones para formar nuevos enlaces [Wade, 1993].

La siguiente estructura funciona como un ácido de Lewis:

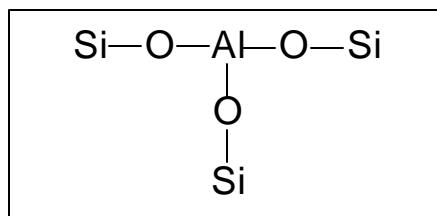


Figura No. 11: Sitio Acido de Lewis [Alarcón, 1997]

En la estructura anterior, el átomo de aluminio no está completamente coordinado, ya que está enlazado a tres átomos de oxígeno en vez de cuatro. Los átomos de aluminio de este modo tienen un total de seis electrones de valencia en vez del máximo de ocho. Por lo tanto, tiene el potencial de aceptar un par de electrones de otras especies (bases de Lewis) para completar el octeto.

2.6.- Zeolitas en forma ácida o protónica

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación, generalmente Na o K, por otros cationes. Dicho intercambio conduce a modificaciones muy importantes en la acidez.

Las zeolitas protónicas y las zeolitas intercambiadas con cationes multivalentes, presentan una gran actividad catalítica debido a la formación de sitios ácidos de Brönsted [García, 1999].

Siendo las estructuras de las zeolitas extremadamente abiertas, ellas permiten el ataque por ácido de sus átomos de aluminio. La estabilidad de las zeolitas en dicho medio estará limitada por la solubilidad del aluminio intrarreticular. Según Mc Daniel y Maher estos sólidos pueden clasificarse en tres grupos, dependiendo la estabilidad de su forma ácida [Giannetto, 1980]:

Grupo I: zeolitas que no pueden obtenerse en forma ácida sin colapso en la estructura cristalina, como por ejemplo: Cancrinita, Sodalita, A, X, L.

Grupo II: zeolitas que pueden prepararse en forma ácida por intercambio iónico con una solución ácida. Son ejemplos de este grupo las zeolitas: Mordenita, Clinoptilolita, Heroinita, Heulandita, Ferrierita, ZSM-5, ZSM-11, Beta.

Grupo III: zeolitas que pueden obtenerse en forma ácida solamente por métodos indirectos. Esto implica el intercambio de la zeolita con un ión, el cual por un calentamiento posterior conduce a la zeolita ácida. Pertencen a este grupo: Faujasita, Chabazita, Y, Gmelinita.

Normalmente se prefiere el método indirecto para la obtención de la H-zeolita. El intercambio con ácidos conduce a desaluminaciones, en la mayoría de los casos acompañadas de pérdidas de cristalinidad.

En la figura No. 12, se representa de modo esquemático la superficie de una zeolita en forma sódica. Explícitamente se muestran los átomos de silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O) y Sodio (Na). Las paredes de los canales que forman la superficie interna están tapizados de iones oxígeno. Estos canales contienen un arreglo regular de cationes, cuya carga depende de la coordinación local o del efecto pantalla, debido a los iones oxígeno en la red.

Al producirse un intercambio en la zeolita sódica con una solución 0,5 N de NH_4Cl o NH_4NO_3 , se produce la sustitución del ión amonio NH_4^+ por el catión Na^+ , el cual equilibra al igual que el sodio la carga generada por los grupos AlO_2^- [García, 1999].

Posteriormente por calentamiento, las moléculas NH_4^+ se descomponen en NH_3 y H^+ , produciéndose la desorción del amoníaco y la formación de los sitios ácidos de Brönsted.

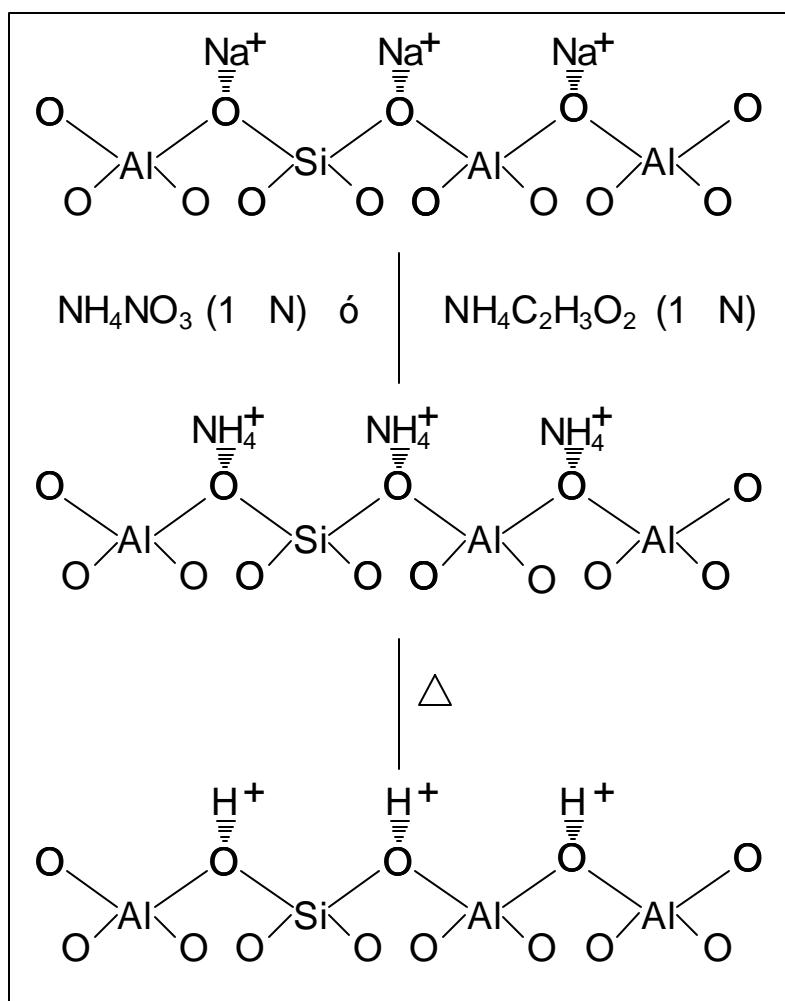


Figura No. 12: Intercambio catiónico en la zeolita sódica para la obtención de zeolitas ácidas [García, 1999]

Los sitios ácidos en la zeolita son responsables de la actividad catalítica y la mayor o menor proporción de éstos va a depender de la relación Si/Al, sin embargo se debe considerar que existe una relación entre estabilidad de la estructura y el contenido de aluminio intrarrreticular .

Además de la relación Si/Al presente en el sólido, la obtención de zeolitas ácidas depende de la naturaleza de las especies catiónicas, la temperatura, la concentración de las especies catiónicas en solución y las especies aniónicas asociadas al catión en solución [Giannetto, 1980].

2.7.- Aplicaciones industriales de las zeolitas

Los usos de las zeolitas son variados y en la siguiente tabla se observan usos más específicos en las áreas que se describen a continuación:

Tabla No. 4: Aplicación industrial de las zeolitas [Giannetto, 1980]

Adsorción - Purificación	Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural)
	Puifiricación de gases industriales (adsorción de NO_x y SO_x)
	Anticontaminantes ambientales (adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas)
Adsorción - Separación	Parafinas lineales ramificadas
	Xilenos
	Olefinas
Intercambio Iónico	Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca^{+2} y Mg^{+2})
	Eliminación de iones NH_4^+ de aguas servidas
	Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs^+ y Sr^{+2})
Catalizadores y Soporte de Catalizadores	Craqueo catalítico
	Hidrocraqueo
	Hidroisomerización
	Transformación de metanol en gasolina
	Alquilación
	Isomerización de aromáticos C_8
	Polimerización
	Síntesis orgánica
	Química inorgánica

3.- Zeolita ZSM-5

En 1972, Mobil Oil Corporation introdujo una zeolita designada como ZSM-5, la cual posee un alto contenido en sílice, donde ésta ha ganado una gran importancia como un catalizador de alto potencial en un número de reacciones comercialmente de mucha importancia como: conversión de metanol y etanol, conversión de gasolinas y aromáticos, isomerización de xilenos, desproporcionamiento de tolueno, alquilación de benceno y tolueno, aromatización de olefinas y otras.

La zeolita ZSM-5 es una zeolita sintética sin análogo natural, la cual es el miembro más representativo de la familia de zeolitas de tipo pentasil. También esta zeolita puede ser identificada como de tipología *MFI*, clasificación otorgada por International Zeolite Structure Commision.

Las características de la zeolita ZSM-5, desde el punto de vista catalítico son las siguientes [Sato, 1997]:

- El diámetro de sus microporos es alrededor de 5,4-5,6 Å, los cuales están cercanos a la molécula de benceno (5,29 Å). Sin embargo, las zeolitas tipo pentasil pueden distinguir los isómeros orto, meta y para de los derivados de este compuesto. Por esta razón, son llamadas “catalizadores con selectividad de forma”.
- La relación Si/Al puede variar entre 6 a ∞ . Sin embargo, su acidez y el balance de hidrofilidad/hidrofobicidad pueden ser controlados libremente.
- La resistencia al calor es alta alcanzando valores mayores de 700° C, por su estructura altamente silícea.
- Es posible la sustitución isomorfa de átomos que forman parte de la estructura por metales de transición como Ti, Zr, Fe y Co, formando metalosilicatos.

- Debido al intercambio iónico con los cationes de compensación, se puede controlar el balance ácido-base de la zeolita.
- Por su alta cristalinidad, puede ser objeto de caracterizaciones estructurales.

3.1.- Estructura y Composición

La estructura del cristal de la zeolita ZSM-5 fue descrita en Marzo de 1978. Esta zeolita se sintetiza, originalmente, incluyendo en la mezcla de reactantes, moléculas orgánicas nitrogenadas tales como bromuro de tetrapropilamonio. Las moléculas orgánicas son incorporadas dentro de la estructura de la zeolita ZSM-5 y pueden ser liberadas por tratamientos a altas temperaturas sin cambiar la topología de la estructura cristalina [Olson, 1980].

La estructura de la ZSM-5 [28] se fundamenta en una nueva configuración de tetraedros conectados como se muestra en la figura No. 13 (a), que consiste en ocho anillos de cinco miembros. Estas unidades se ensamblan a través de las caras para formar cadenas, como se muestra en la figura No. 13 (b).

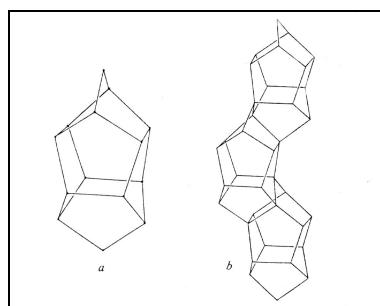


Figura No. 13: Configuración característica: (a) unión en cadenas, (b) zeolita ZSM-5 [Kokotailo, 1978]

Estas cadenas se unen para formar láminas y esta unión produce una estructura tridimensional (ver figuras No. 14).

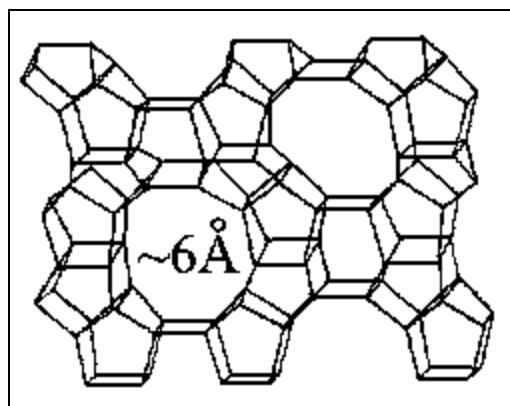


Figura No. 14: Diagrama esqueletal de la celda unitaria de la zeolita ZSM-5
[Mchhpi, 2001]

La zeolita ZSM-5 cristaliza en el sistema ortorrómbico idealizado, en un grupo espacial Pnma, con dimensiones por celda unitaria:

$$a = 20,1 \text{ \AA}$$

$$b = 19,9 \text{ \AA}$$

$$c = 13,4 \text{ \AA}$$

La fórmula química representativa de la celda unitaria cristalográfica se puede escribir como:



donde:

n: números de átomos de aluminio igual al número de cationes de compensación.

Dicha zeolita posee dos tipos de canales presentes en su estructura: rectos y sinuosoidales, cuyas dimensiones están controladas por anillos, cuyos sistemas están conformados por diez átomos oxígeno. Los canales rectos de forma circular ($0,54 \times 0,56 \text{ nm}^2$) son paralelos al plano [010]; que son interceptados por canales sinuosoidales elípticos ($0,51 \times 0,55 \text{ nm}^2$) paralelos al plano [100]. Éstos forman un sistema de canales tridimensionales. El espacio libre de interconexión de los

canales es de 9 Å y el espacio total vacío resultante es aproximadamente 33% del volumen del cristal.

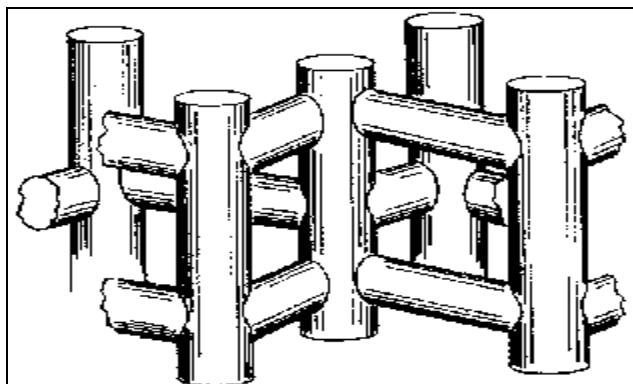


Figura No. 15: Estructura de canales de la ZSM-5 [Kokotailo, 1978]

3.2.- Influencia de la relación Si/Al sobre las propiedades de la zeolita ZSM-5

Según la bibliografía [Olson, 1980], existen propiedades de la zeolita ZSM-5 varían con la composición de ésta (relación Si/Al). Ejemplos de las propiedades dependientes de la composición son: la capacidad de intercambio iónico, actividad catalítica e hidrofobicidad.

También existen otras propiedades de esta zeolita que valen ser destacadas, pero son esencialmente invariables con respecto a la composición, como: el patrón de difracción de rayos X, tamaño y volumen de poro, densidad estructural e índice de refracción, donde estas propiedades dependen principalmente de la estructura de la zeolita.

3.2.1.- Intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico de una zeolita es equivalente al contenido de aluminio tetraédrico de la estructura, ya que a medida de que exista

más aluminio en la zeolita, es necesario que exista proporcionalmente cationes de compensación que mantengan la neutralidad de la estructura [Olson, 1980].

3.2.2.- Propiedades catalíticas

Es bien conocido que el hidrógeno presente en la zeolita promueve reacciones de catálisis ácida y que esta actividad ácida se origina con protones asociados con el aluminio tetraédrico cargado negativamente. Olson y colaboradores [Olson, 1980] demostraron que la actividad catalítica es una función lineal del contenido de aluminio, donde se concluye que la actividad por átomo de aluminio es constante.

3.2.3.- Hidrofobicidad

Se demostró que la hidrofobicidad es dependiente de la relación Si/Al, donde se evidencia que existe una dependencia lineal de la cantidad de agua adsorbida y el contenido de aluminio en la estructura. Olson y colaboradores concluyen que la zeolita ZSM-5 es altamente hidrofóbica, en donde el grado de hidrofobicidad se incrementa cuando el contenido de aluminio decrece [Olson, 1980].

3.3.- Importancia industrial de la zeolita ZSM-5

Según la bibliografía [Hernández, 1995], la inhibición de la formación de compuestos aromáticos polialquílicos condensados dentro del sistema de canales de la ZSM-5, lo hace más apropiado para la conversión de olefinas y parafinas livianas a hidrocarburos aromáticos y mezclas de olefinas, componentes claves en la temperatura de ebullición de las gasolinas. Por otra parte, el mejoramiento de octanaje en las gasolinas ocasionado por el uso de las ZSM-5, se basa en la

selectividad de forma deseable que este sólido presenta hacia reactantes y productos.

Además es utilizada en el área de química fina en procesos como la aquilación y acilación de fenol, rearreglos pinalónicos, rearreglos de Beckman, en la síntesis de Caprolactama. En la nitración de aromáticos, isomerización selectiva de dobles enlaces con grupos funcionales, preparación de cetonas, hidrólisis de clorobenceno para producir fenol, transformación de Limoneno en p-cimeno, condensación de cetonas asimétricas de mayor peso molecular.

En la tabla No. 5 se presenta un resumen de los procesos de refinación y petroquímica en los que participa la zeolita ZSM-5 como catalizador:

Tabla No. 5: Procesos industriales basados en la selectividad de forma de la zeolita ZSM-5 [Sato, 1997]

Proceso	Tipo de Selectividad	Objetivo	Principal Característica del Proceso
Selectoforming	Reactante	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Incremento del octanaje ▪ Producción de LPG 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Selectividad en el craqueo de las n-parafinas
M-forming	Reactante	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Altos rendimientos ▪ Aumento del octanaje de la gasolina 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Craqueo selectivo de parafinas lineales y monoramificadas ▪ Alquilación de aromáticos por fragmentos de craqueo
Dewaxing	Reactante	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Obtención de combustible livianos a partir de fracciones pesadas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Craqueo de n y monometil parafinas de alto peso molecular
Metanol a gasolina	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Restricción edo. transición ▪ Producto 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Conversión de metanol (obtenido a partir de carbón o gas natural) a gasolina de alto octanaje 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Síntesis de hidrocarburos restringida al rango de gasolina (C₄ a C₈), incluyendo aromáticos
Isomerización de xilenos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Restricción edo. transición ▪ Producto 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Producción selectiva de p-xileno 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alto rendimiento ▪ Largo ciclo de vida
Desproporciónación de tolueno, metilación	Producto	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fabricación de benceno y xileno a partir de tolueno 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Eliminación de reacciones colaterales

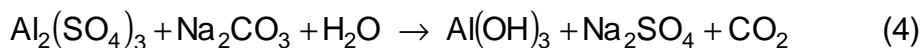
4.- Generalidades sobre alúmina

Desde el punto de vista estequiométrico, existe un solo óxido de aluminio, el Al_2O_3 . Sin embargo, este se presenta en diversas formas polimórficas, especies hidratadas, etc., cuya formación depende de las condiciones de preparación.

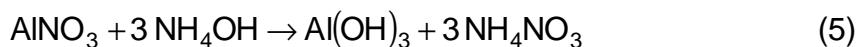
Las alúminas han sido usadas de manera extensiva como adsorbentes, catalizadores y soportes para catalizadores. En 1797, Sabatier descubrió las propiedades catalíticas de las alúminas en el proceso de deshidratación de etanol, donde se observa que, desde entonces, las aplicaciones de las alúminas en los procesos catalíticos se han incrementado de manera importante, entre las que se destacan: conversión de parafina a olefinas, alquilación de aromáticos, reformación catalítica, etc.

La alúmina se obtiene principalmente a partir de la bauxita por el método Bayer, el cual está basado en las propiedades anfotéricas del aluminio. La alúmina utilizada en catálisis, se obtiene por precipitación de una sal de aluminio en solución, como resultado de un cambio de pH, siendo los métodos más usados los siguientes:

- Mezcla de sulfato de aluminio y carbonato de sodio.



- Mezcla de nitrato de aluminio e hidróxido de amonio



donde el gel de aluminio es lavado con agua desmineralizada para eliminar los productos secundarios.

La estructura y composición de la alúmina resultante va a depender de la temperatura y del pH de la precipitación del gel, del tiempo y de la temperatura de calcinación de la alúmina precipitada [Cocke, 1984].

En la figura No. 16, se presenta un esquema de las transformaciones más importantes que sufren los diferentes tipos de alúminas, donde la η - y γ -alúmina son los productos de mayor interés en catálisis, por sus propiedades acídicas y altas áreas superficiales, por lo cual se emplean como soporte de catalizadores de craqueo.

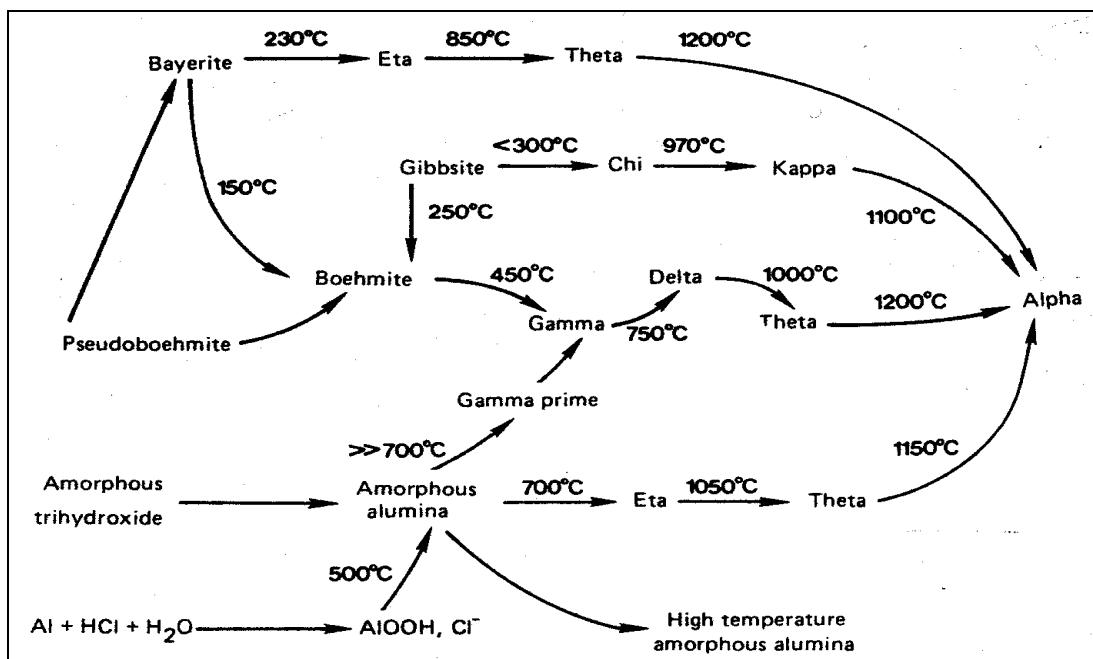


Figura No. 16: Representación esquemática de caminos de conversión de transformación de las alúminas [Cocke, 1984]

Las propiedades más importantes que debe de tener un soporte catalítico, específicamente la alúmina son: alta adsorptividad, es decir, área específica grande; alta pureza química; distribución porosa adecuada; acidez moderada y alta actividad catalítica y constante con el tiempo.

4.1.- Estructura de la alúmina

Las propiedades estructurales de las alúminas son extremadamente complejas. La estructura de una alúmina específica depende en gran medida de su estado de hidroxilación.

Knözinger y colaboradores [Knözinger, 1978] distinguieron cinco tipos de alúminas hidroxílicas, extendiéndose desde el terminal básico de OH, coordinando un solo catión Al^{+3} tetraédrico, al puente ácido y coordinando los OH a los tres cationes Al^{+3} en los intersticios octaédricos.

La alúmina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es formada a altas temperaturas. Los intermediarios, también llamadas alúminas de transición son: $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, que están formadas por varios oxihidróxidos a condiciones variadas.

Los cinco tipos diferentes de alúminas muestran cinco bandas en el espectro infrarrojo. Este hecho permite a los autores concluir que estas configuraciones de OH son una consecuencia de la coordinación natural de los iones de aluminio en todas las alúminas de transición. En otras palabras, las diferencias en las reactividades de las alúminas puede estar relacionado por la presencia relativa de las cinco configuraciones principales de OH [Gunter, 1997].

La alúmina presenta una estructura cristalina definida, la cual puede ser detectada por difracción de rayos X. Dicha estructura presenta un empaquetamiento compacto de sus átomos, mostrando un ordenamiento de esferas (sitios A), cuyos centros quedan en un solo plano acapando el menor volumen posible debido a su disposición triangular. Si se agrega una segunda capa de esferas, colocando dichas esferas en las depresiones o huecos de la primera capa, específicamente, existen dos posibilidades, ubicar en los huecos B o en los huecos C, lo que tiene como consecuencia que la tercera capa se puede ubicar en el hueco B o C, respectivamente. Cuando la secuencia abcabc...., etc., continúa indefinidamente, resulta una simetría cúbica centrada en las caras (fcc),

característica de una estructura tipo espinela, típica de la γ -alúmina [Knözinger, 1978].

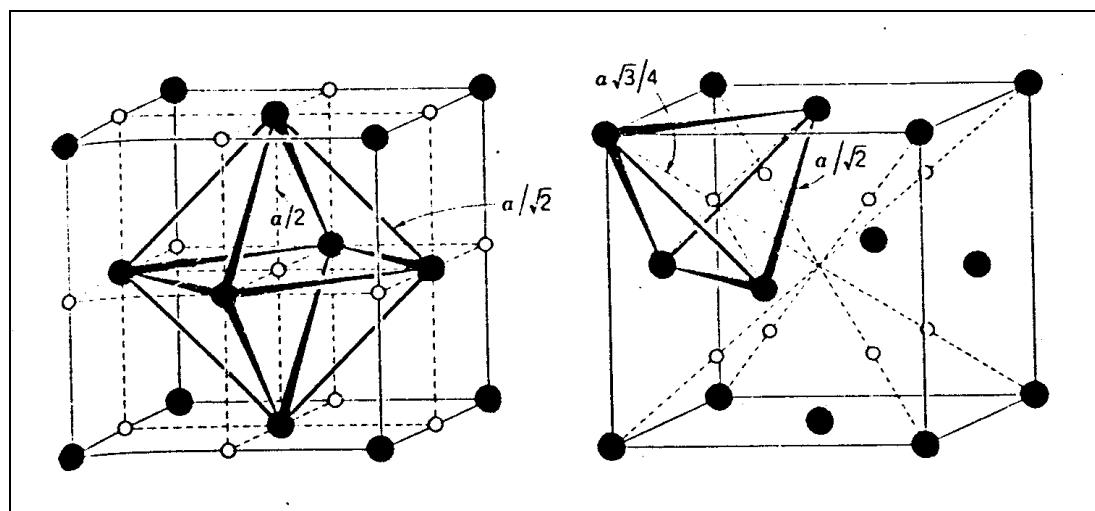


Figura No. 17: Estructura tipo Espinela (átomos de aluminio en posición octaédrica y tetraédricas) [Gunter, 1997]

Si las esferas de la tercera capa son colocadas en los sitios A, y la sucesión de capa continúa indefinidamente, según ababab..., etc., se obtiene un empaquetamiento hexagonal compacto (ehc), característico de una estructura corindón, que presenta la α -alúmina.

4.2.- Acidez

La acidez puede ser de tipo Brönsted, basada en la entrega de protones a las especies reaccionantes, o del tipo de Lewis, basa en la aceptación de un par de electrones de dichas especies. Este tipo de acidez se representa en la figura No. 18, para el caso específico de una alúmina, donde se observa que se genera un sitio ácido de Lewis como resultado de la interacción de los grupos OH superficiales que a su vez generan una molécula de agua. Entonces, un sitio ácido

de Brönsted es formado cuando un sitio ácido de Lewis acepta un par de electrones “específicamente del agua”.

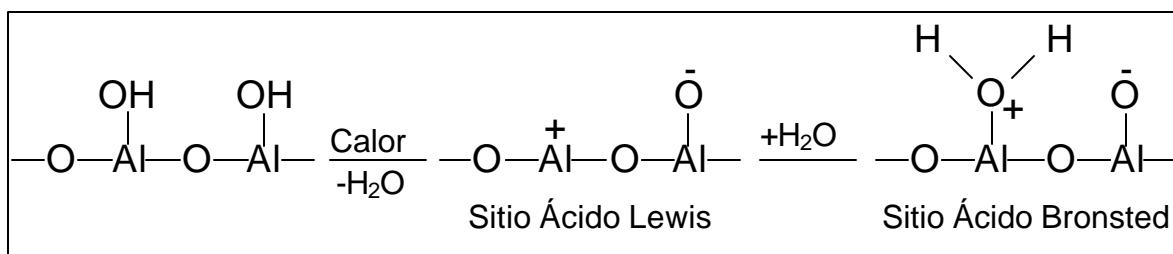


Figura No. 18: Tipos de acidez [Knözinger, 1978]

La acidez es una característica de extrema importancia en las alúminas, ya que está relacionada con la actividad catalítica de estos sólidos.

5.- Catalizadores bifuncionales

Un catalizador bifuncional es definido como un catalizador que contiene dos sitios activos o catalíticos: uno metálico y otro ácido, en donde se llevan a cabo las diferentes etapas de una reacción.

En el año de 1949 se logró una evolución tecnológica trascendente en el campo de la reformación catalítica al constituir catalizadores bifuncionales con óxidos de cromo o de molibdeno (función metálica) soportados en alúmina clorada (función ácida), por medio de los cuales se permitió transformar las fracciones de nafta de destilación en productos deseados [Lure, 2001]. En la actualidad estos catalizadores son de suma importancia para numerosos procesos de la industria petroquímica y en la refinación del petróleo, tales como hydrocracking, isomerization, reforming, y catalytic iso-dewaxing.

Los catalizadores típicos usados son de metales nobles como Pt o Pd y metales de transición, como Ni, Co, Mo y W, usualmente usados en su forma sulfidrica, soportados sobre zeolitas, sílice alúmina amorfa y alúmina.

La transformación sobre estos catalizadores bifuncionales se efectúa a través de una sucesión de etapas químicas que involucran los sitios ácidos y los sitios metálicos y las etapas de transporte entre los mismos. El mecanismo clásico de las reacciones bifuncionales de conversión de hidrocarburos consiste en una deshidrogenación de alkanos sobre los sitios metálicos seguidos por un rearreglo de los intermediarios sobre los sitios ácidos y una hidrogenación subsecuente sobre los sitios metálicos [Lungstein, 1998].

A continuación se muestra un esquema de reacción, clásico y simplificado, de la isomerización y del craqueo de una n-parafina [Melo, 1994]:

- Las n-parafinas (nP) son deshidrogenadas sobre los sitios metálicos 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 por intermedio de los carbocationes.
- Las iso-olefinas (iO) formadas y las olefinas provenientes del craqueo son transportadas hasta los sitios metálicos.
- Las iso-olefinas son hidrogenadas sobre los sitios metálicos para producir las iso-parafinas (iP) y los alkanos ligeros.

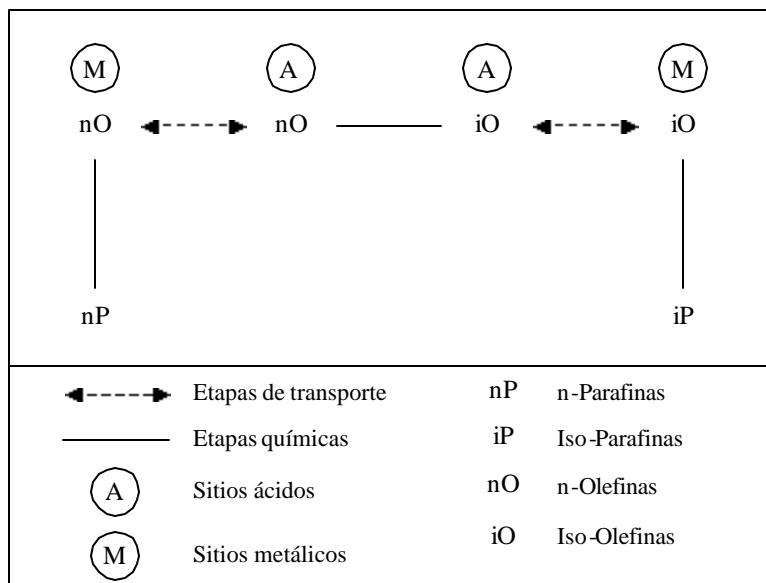


Figura No. 19: Transformación de n-parafinas sobre catalizadores bifuncionales
[Melo, 1994]

La existencia de este proceso bifuncional se ha demostrado claramente a través de las siguientes observaciones:

- Las olefinas intermedias se han detectado por pares. Su gran reactividad por la catálisis ácida ha sido puesta en evidencia.
- La existencia de un efecto de sinergia importante cuando se mezcla mecánicamente un soporte ácido y un metal (función hidrodeshidrogenante) depositado sobre un soporte inerte: las actividades de las mezclas son sumamente superiores a la suma de las actividades individuales de sus componentes. Mientras mayor sea el grado de intimidad de la mezcla, mayor será su actividad.
- La evolución de las actividades isomerizantes y craqueantes de los catalizadores bifuncionales en función de su actividad hidrogenante (o el número de átomos de metales accesibles): incremento gradual de las actividades a partir de un cierto valor de la actividad hidrogenante.

- La formación sucesiva de productos de craqueo sobre los catalizadores de mayor actividad hidrogenante y la mayor relación iso-alcanos/n-alcanos en los productos de craqueo.

En los últimos años las zeolitas han desplazado los sólidos amorfos, debido a que los catalizadores zeolíticos son más estables y más selectivos. La mayor actividad esta relacionada con: mayor densidad de los sitios ácidos, mayor concentración de reactivo en las cercanías de los centros activos y campos magnéticos importantes dentro de los canales y cavidades.

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

El Pt, Pd y Ni presentan una actividad hidrodeshidrogenante elevada y puede lograrse bajo condiciones bien definidas de activación, una fase metálica bien dispersa en la zeolita. Sin embargo, cuando la carga contiene azufre, los metales pierden su actividad hidrodeshidrogenante.

Se puede esperar que la actividad y la selectividad de un catalizador bifuncional podrá ser determinada por las características de los sitios hidrogenantes (metálicos) y de los sitios ácidos, particularmente por sus actividades relativas, también como por el camino de la difusión entre los dos tipos de sitios. Esto ha sido demostrado por un estudio de hidrocraqueo de n-alcanos sobre un catalizador bifuncional Pt/H Zeolita. Se encontró una relación de la actividad por sitio ácido, la selectividad y estabilidad del catalizador Pt/HY y la relación del número de sitios metálicos activos entre el número de sitios ácidos activos (nPt/nA). Además, el resultado obtenido con el platino sobre un catalizador con selectividad de forma, por ejemplo Pt/H-ZSM5, muestra que la estructura de poro juega un papel significativo debido a que aprovecha la circulación de las moléculas del reactante a través de las cavidades o canales y de sus propiedades

estéricas para ejercer un efecto favorable sobre la migración, la formación y la reactividad de los intermediarios [Guisnet, 1995].

6.- Preparación de catalizadores bifuncionales

El objetivo en la preparación de catalizadores soportados, bifuncionales o no, es la obtención de una óptima dispersión del metal en el soporte, o sea, las partículas del metal depositadas sobre el soporte deben ser lo suficientemente pequeñas y su distribución lo más homogénea posible. Esto significa que todas las etapas involucradas en la preparación del metal soportado tales como la introducción del ión precursor, lavado, secado, calcinación y reducción deben ser optimizadas [Alarcón, 1997].

Para este propósito, la fase activa (metal) debe ser lo suficientemente dispersa, con lo cual se obtiene una gran superficie específica y consecuentemente una máxima actividad específica y así obtener un catalizador de elevada actividad, selectividad y estabilidad.

6.1- Técnicas de introducción del ión precursor

Las zeolitas ácidas que poseen metales nobles dispersos en su estructura, cumplen una función muy importante en la catálisis de reacciones de hidrogenación, hidrocraqueo e hidroisomeración. Existen diferentes formas de introducir el complejo metálico en un sólido catalítico, sin embargo, los procedimientos frecuentemente usados para introducir el metal noble dentro de la estructura zeolítica son: impregnación, intercambio iónico, intercambio iónico por competición y precipitación.

6.1.1.- Impregnación

Este procedimiento requiere que el soporte este en contacto con una cierta cantidad de una solución del metal precursor donde usualmente es una sal, de concentración determinada del precursor metálico.

De acuerdo a la cantidad de solución usada, pueden distinguirse dos tipos de impregnación [Pinna, 1998]:

- Impregnación seca: porque el volumen de solución que contiene el precursor no excede el volumen de poro del soporte. De la manera más simple, la solución es rociada sobre el soporte, el cual es mantenido bajo agitación. Al ser removido el aire atrapado en los poros internos, permite una penetración más profunda de la solución y consecuentemente una distribución más uniforme del metal precursor. En principio, este método aparenta ser simple y económico (especialmente cuando se usan soluciones costosas).
- Impregnación húmeda: envuelve el uso de un exceso de solución con respecto al volumen de poro del soporte. El sistema se deja envejecer por un período de tiempo bajo agitación, donde posteriormente es filtrado y secado. Este procedimiento es aplicado especialmente cuando una interacción del precursor-soporte puede ser concebida, sin embargo, la concentración del metal precursor sobre el soporte dependerá no solamente de la concentración de la solución y el volumen de poro del soporte, sino del tipo o la concentración de sitio adsorbentes existentes en la superficie.

6.1.2.- Intercambio iónico

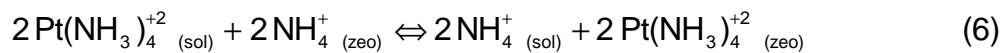
La técnica de intercambio iónico consiste en colocar en contacto el soporte con una solución del precursor metálico usado normalmente bajo la forma de complejo amino, manteniéndose el sistema en agitación por un tiempo determinado. Se requiere un cuidadoso control del pH para prevenir que la sal metálica pueda hidrolizar, de esta forma se evita un colapso subsiguiente de la estructura zeolítica [Alarcón, 1997].

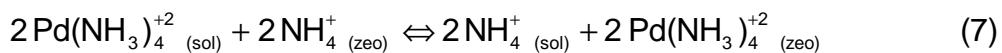
El intercambio iónico, que resulta del reemplazo de los cationes de compensación, los cuales se encuentran distribuidos a través de la estructura intercristalina, produce una mejor dispersión del metal que el método de impregnación, sin embargo, presenta limitaciones máximas en cuanto a la adición del metal, siendo el parámetro limitante el contenido de aluminio en las zeolitas.

Pinna [Pinna, 1998] concluye que según el modelo de adsorción de Brunelle, basado sólo en interacciones electrostáticas, las variables más importantes para ser controladas son: tipo y concentración del metal precursor, pH de la solución acuosa y el tipo de soporte, su punto isoeléctrico y/o la evolución del pH en la polarización de la superficie del soporte.

6.1.3.- Intercambio iónico por competición

Esta técnica consiste en colocar el precursor metálico, en forma de complejo de amino, en presencia del ión competidor (amonio), donde esto incrementa la concentración de iones metálicos en solución según se evidencia en las siguientes ecuaciones [Alarcón, 1997]:





Al desplazar el equilibrio anterior hacia la izquierda, se favorece la migración del complejo de paladio al interior del grano, lo cual asegura una repartición microscópica homogénea del metal en todo el soporte.

Usar un ión competidor como el NH_4^+ , facilita el proceso de migración del ión precursor $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^+$ del metal hacia el interior del grano del sólido, lo que permite obtener una mayor dispersión de la fase metálica. En caso contrario, una buena parte del ión precursor pudiese quedar anclado en la periferia del grano.

6.1.4.- Precipitación

En este procedimiento, las soluciones que contienen la sal metálica son puestas en contacto con una base bajo agitación, con el fin de precipitar como hidróxidos o carbonatos. La escogencia de sales y/o álcalis dependen principalmente de la disponibilidad de costos que sean moderados, la solubilidad del solvente (agua) y lo más importante, la imposibilidad de introducción de componentes que causen efectos negativos en el catalizador [Pinna, 1998].

Los álcalis Na^+ , K^+ , NH_4^+ ; hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos pueden ser utilizados con agentes precipitadores, sin embargo, hidróxido de amonio es usualmente preferido, debido a la ausencia de cationes de residuo.

Al usar este método deben ser controladas muchas variables como son: el mezclado eficiente, el procedimiento y el orden para agregar las diferentes soluciones, la temperatura, el tiempo de precipitación, el procedimiento de filtrado y lavado.

6.2.- Secado

Después de la impregnación del metal, el sólido debe ser sometido a un proceso de secado, el cual es llevado a cabo a temperaturas entre 80 – 200 °C, con la finalidad de eliminar el solvente usado al introducir el metal. La velocidad de calentamiento, la temperatura final y el tiempo de tratamiento pueden influenciar y tener que ser seleccionadas de acuerdo a los diferentes sistemas. Según lo señalado anteriormente, esta etapa puede afectar seriamente los resultados obtenidos durante el procedimiento anterior, en términos de la distribución del precursor [Pinna, 1998].

6.3.- Calcinación

Este tratamiento consiste en el calentamiento del catalizador en una atmósfera de oxidación a una temperatura usualmente alta o tan alta como la encontrada durante la reacción. La calcinación tiene como propósito la descomposición del metal precursor con la formación de un óxido y la remoción de productos gaseosos (usualmente agua, CO₂) y los cationes o aniones los cuales han sido previamente introducidos. Además de la descomposición, durante la calcinación puede ocurrir: la sinterización del precursor o del óxido formado y la reacción del último con el soporte.

6.4.- Reducción

Con esta operación el óxido metálico o el precursor es transformado a metal por tratamiento térmico con un flujo de hidrógeno. En algunos catalizadores, la reducción es llevada a cabo en solución con agentes químicos como formaldehído o hidracina. Previo al tratamiento térmico, variables como la velocidad de calentamiento, temperatura final, tiempo de reducción, concentración y flujo de hidrógeno tienen que ser cuidadosamente escogidas dependiendo del tipo de

metal, sistema catalítico y la reacción que se lleva a cabo. La calidad del gas o la mezcla de reducción es muy importante: el vapor de agua tiene que ser lo más bajo posible ya que, esto puede ir en detrimento de la alta dispersión del metal. Por la misma razón, el flujo de hidrógeno tiene que ser lo suficientemente grande para remover del soporte la cantidad de agua formada durante la reducción. Una técnica comúnmente usada para el estudio del proceso de reducción es la reducción a temperatura programada.

7.- Catalizadores bimetálicos

Uno de los adelantos más importantes en la catálisis en el pasado decenio fue el desarrollo de sistemas multimetálicos para el control de propiedades catalíticas.

En los catalizadores bimetálicos, la actividad y la selectividad se ve influenciadas por la presencia del segundo metal, ya que estas dependen de la naturaleza de la interacción “metal-metal” y “metal-soporte” que ocurra, donde estas interacciones están íntimamente relacionadas con las técnicas de preparación utilizadas.

El desarrollo de nuevas técnicas de caracterización ha jugado un papel importante, dado que ha permitido comprender las propiedades intrínsecas de los catalizadores bimetálicos. Por ejemplo, técnicas de análisis de superficies, tales como Espectroscopia Auger y adsorción de nitrógeno, han mostrado que las superficies y composiciones en volumen de un catalizador bimetálico pueden diferir significativamente. Tal información es crítica para la interpretación de los catalizadores en un sistema bimetálico [González, 1999].

En general, los catalizadores bimetálicos pueden dividirse en dos grandes grupos, soportados y no soportados, donde los catalizadores bimetálicos soportados pueden ser divididos en dos tipos: aleaciones y agregados. Un

catalizador de aleación consiste en dos metales mutuamente solubles teniendo una composición en volumen bien definida. La composición en volumen de un catalizador bimetálico de aleación se puede obtener mediante los métodos de difracción por rayos X, y en muchos casos, se encuentra una relación casi lineal entre la constante de trama y la composición de aleación (Ley de Vergard's).

Es conveniente clasificar los efectos de la aleación de los metales en dos clases [Velásquez, 1997]: primero los efectos geométricos que están relacionados con los arreglos geométricos y el número de átomos en la superficie del metal que participan en la formación de los intermediarios esenciales de la reacción en cuestión; es por esta razón que el número de átomos parece ser particularmente crucial y por último, los efectos relacionados con cambios en la estructura electrónica de los átomos después de la aleación o formación del bimetálico.

Los llamados agregados bimetálicos se definen como aquellas combinaciones metálicas que no corresponden a aleaciones de volúmenes conocidos. Estos no pueden estudiarse fácilmente por la difracción de rayos X. Las limitaciones de miscibilidad en el volumen, implica que el grado de dispersión del metal tenga un fuerte efecto sobre la estabilidad del agregado bimetálico. Por consiguiente, las condiciones físicas y químicas que favorezcan al crecimiento de cristales para tales sistemas, pueden ocasionar la separación de los dos metales constituyentes.

Los catalizadores bimetálicos agregados son depositados comúnmente sobre la alta superficie del área del material porque es difícil mantener metales altamente dispersados en el estado no soportado sin la sinterización resultante y el crecimiento de cristales, específicamente durante el uso de altas temperaturas. Otra razón para soportar estos catalizadores es para aumentar la dispersión y así maximizar la utilización catalítica, particularmente en el caso de los metales nobles ya que su mayor actividad por gramo de metal es necesaria por razones económicas.

Los catalizadores bimetálicos se han comercializado para la reformación catalítica de naftas de petróleo a gasolina de alto octanaje, en el área de refinación, encuentran utilidad en la isomerización, hidrocraqueo e hidrogenación; y en el área de la petroquímica, las investigaciones sobre los catalizadores bimetálicos se han conducido a mejorar los catalizadores Pd-Au para la síntesis de acetato de vinilo, y a catalizadores más selectivos utilizados en la oxidación parcial de olefinas.

Los catalizadores bimetálicos, no solo son importantes en el aspecto comercial, sino que también son atractivos para realizar estudios que permitan entender mediante catalizadores modelos, los cambios que ocurren en la estructura y en las propiedades físicas y químicas del catalizador, cuando se adiciona el segundo metal [González, 1999].

7.1.- Actividad en catalizadores bimetálicos

Aunque los sistemas bimetálicos puedan usarse para mejorar la actividad catalítica, es más informativo para considerar los datos de selectividad. Por ejemplo, en el reformador catalítico se prefieren productos como parafinas ramificadas y aromáticos, y es necesario minimizar el rendimiento de gases livianos como CH_4 y C_2H_6 . Los catalizadores bimetálicos ofrecen un medio de aumentar la selectividad a los productos líquidos valiosos para tal proceso.

7.2.- Selectividad en catalizadores bimetálicos

La selectividad es una relación de actividades para dos reacciones que ocurren simultáneamente o consecutivamente y es una medida del rendimiento del producto terminado [Velásquez, 1997].

Ejemplos de los efectos de selectividad que usan los catalizadores bimetálicos han sido descritos para la ciclización del n-hexano sobre Pt-Au. La razón para este aumento en la selectividad es atribuido al aumento en el número de los átomos aislados de metal por medio del cual reacciones y productos que requieren que sitios simples sean favorecidos son suprimidos.

Para el caso del catalizador Pt-Ir soportado por la zeolita NaY, se ha encontrado que presenta una alta actividad y un mayor mantenimiento de esta actividad respecto al catalizador monometálico Pt/NaY en la reacción de reformación del n-heptano. Esto es debido a la fuerte interacción que existe entre Pt y Ir, dicha interacción es llevada a cabo durante la etapa de calcinación.
[Velásquez, 1997]

7.3.- Síntesis de catalizadores bimetálicos

La preparación de los catalizadores es un parámetro importante que puede definir su actividad, selectividad y estabilidad, dado que durante la preparación (principalmente en las etapas de calcinación y reducción) se puede modificar el tamaño del cristal y el grado de interacción entre los dos metales.

Los catalizadores bimetálicos se preparan buscando la mayor interacción posible entre los dos metales empleados, dado que con ello se consigue aumentar el número de ensambles o sitios activos y en el caso de los catalizadores bifuncionales, es decir, que poseen una función metálica y una función ácida (el soporte) además es necesario tener en cuenta que, el desempeño de los mismos depende de un adecuado balance entre la función ácida y la metálica.

Dentro de los métodos que normalmente se utilizan para la preparación de los sistemas bimetálicos, se encuentran las técnicas de impregnación en sus diversas variantes y el método de recarga o reacción superficial controlada, el cual

consiste en que el primer metal es modificado por la reacción superficial entre el hidrógeno quimisorbido y el catión del segundo metal. Existe una variante al método que consiste en introducir la sal del segundo metal en presencia de hidrógeno en lugar de nitrógeno, esto da lugar al método llamado de reducción catalítica.

Este último procedimiento ha sido estudiado por diversos autores, habiéndose encontrado que el mismo permite obtener un contacto íntimo entre ambos metales, tal es el caso de la preparación del catalizador Pt-Re/Al₂O₃ que mediante el método de reducción catalítica se logró una fuerte interacción entre los metales. Para este caso también se determinó que la calcinación destruye o impide parcialmente la interacción platino-renio, lo cual se traduce en una mayor capacidad deshidrogenante, menor craqueo y menor resistencia a la desactivación por disposición de coque. [Velásquez, 1997]

7.4.- Desactivación de catalizadores bimetálicos

La formación de aleación en catalizadores bimetálicos puede modificar significativamente la sensibilidad del metal al envenenamiento por azufre. Considerando catalizadores bimetálicos del tipo Pt-X, donde X es el segundo metal, el efecto de la aleación sobre el envenenamiento por azufre parece depender de tres factores principales:

- Si X es o no activo en la reacción estudiada.
- Si X adsorbe o no azufre irreversible.
- Si X inhibe o no adsorción de azufre irreversible sobre el platino.

A pesar de revisiones realizadas sobre el tema, el conocimiento que se tiene sobre el mecanismo de envenenamiento por azufre de catalizadores metálicos en condiciones industriales es escaso y esto es particularmente

marcado en el caso de catalizadores bimetálicos. La dificultad principal reside en la complejidad inherente del sistema bimetálico, dado que estos catalizadores forman aleaciones y la extensión de estas aleaciones dependen del método de preparación, de las cargas metálicas y de la temperatura de reducción [González, 1999].

8.- Técnicas de caracterización de catalizadores bifuncionales

La complejidad en la estructura y composición de los materiales catalíticos requieren la aplicación de diferentes técnicas de caracterización complementarias para un completo entendimiento de las propiedades físicas y químicas de éstos. Es importante un conocimiento detallado de las características del catalizador porque permite comprender su funcionamiento y mantener o mejorar su performance [Alarcón, 1997].

Las técnicas de análisis convencionales utilizadas en la caracterización de catalizadores funcionales son: difracción de rayos X, área superficial específica, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de absorción atómica, temodesorción programada y reacciones modelos, como son la hidrogenación de tolueno y el hidrocraqueo de n-heptano.

Debido a las limitaciones inherentes a cada uno de estos métodos se hace necesario el uso de todas las técnicas anteriores en conjunto para obtener una buena caracterización tanto cuantitativa como cualitativa de la muestra. Abundan ejemplos en los cuales la utilización de un solo método de análisis conduce a conclusiones erradas. A través de estas técnicas pueden obtenerse informaciones tan importantes como dispersión de la fase metálica, cristalinidad, porosidad, formación de coque, composición de los soportes utilizados, verificación del número de sitios ácidos e hidrogenantes, etc [Giannetto, 1980].

8.1.- Difracción de rayos X

Las zeolitas, por ser sólidos de estructura cristalina, presentan patrones de difracción de rayos X característicos a partir de los cuales se pueden identificar. Esta técnica permite determinar el grado de pureza y cristalinidad, así como los parámetros de celda unitaria, ya que existe una estrecha relación entre la estructura del cristal y el patrón de difracción. Mediante este método también se puede determinar información acerca del tipo de estructura y la constitución química, en especial, los átomos de Al y Si intrarreticular.

La difracción de rayos X (que es una de las técnicas más utilizadas en evaluaciones cualitativas) presenta el inconveniente de que dichas determinaciones se hacen de forma relativa, por comparación de ciertos picos de difracción de la zeolita en cuestión con una muestra patrón la cual se considera pura y cristalina. Al realizar una evaluación cuantitativa se debe tener sumo cuidado en la selección de los picos de difracción cuyas intensidades se van a comparar ya que, algunas señales, especialmente las que se encuentran a bajos ángulos de difracción, varían sensiblemente de intensidad con el grado de hidratación de la zeolita [Giannetto, 1980].

La difracción de rayos X se basa en la Ley de Bragg, la cual puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d(h, k, l) \sin \theta \quad (8)$$

donde:

n: orden de difracción

λ : longitud de onda

θ : ángulo de difracción

d: distancias interplanares

h, k, l: índices de Miller

La condición para que un haz de rayos X se difracte en un cristal, es que el espaciamiento entre las capas de átomos sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación que se hace incidir, y que los centros de dispersión estén distribuidos espacialmente de una forma periódica.

Cabe destacar, que cuando los picos del espectro de difracción están mejor definidos (menos anchos), es un indicativo de un mayor orden estructural [González, 1999].

8.2.- Área superficial específica

El método para medir el área de un catalizador está basado en la adsorción física de un gas, en la superficie del sólido, donde el área superficial específica se obtiene mediante la determinación de la cantidad de gas que es necesario para formar una monocapa de moléculas de gas sobre la muestra. Aunque pueden utilizarse diferentes gases, el más utilizado es el nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (196 °C). Las interacciones entre el adsorbato y la superficie del sólido son del tipo de Van Der Waals, es decir, se ponen en juego energías débiles del orden de algunas kilocalorías por mol.

Generalmente, los estudios de absorción en las zeolitas se realizan después de que éstas han sido deshidratadas, luego de este tratamiento, estos sólidos se convierten en cristales altamente porosos sin cambio apreciable de su estructura. Durante la adsorción los poros se llenan o se vacían reversiblemente, ocasionando que la tensión superficial del sólido disminuya. Por consiguiente, en el caso de estos sólido microporosos la adsorción consiste en llenar esos poros. Cuando se aplica un análisis de adsorción con nitrógeno, puede estimarse mediante la comparación con valores de capacidad de adsorción de una zeolita patrón, si la zeolita posee o no una porosidad bloqueada. Igualmente, a través de este método se puede estimar la cristalinidad de la zeolita.

Este método se basa en la ecuación BET de la teoría de adsorción en multicapas de Brunauer, Emmet y Teller. Es bueno aclarar que los sólidos microporosos, como es el de las zeolitas, el concepto tradicional del área superficial específica no tiene significado físico. Sin embargo, como comparación entre varios sólidos sometidos a diversos tratamientos, el parámetro es muy útil, ya que compara directamente la capacidad de adsorción de los mismos y por ende, la integridad del sistema poroso [González, 1999].

8.3.- Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica dedicada al análisis microestructural de materiales sólidos con una resolución hasta la escala subnanométrica, donde una fina muestra (≤ 200 nm) es bombardeada por un haz de electrones. Este haz electrónico tiene la suficiente energía para ser transmitida a la muestra. La señal de los electrones es magnificada por una serie de lentes electromagnéticos. Esta señal puede ser observada de dos maneras, por medio de la difracción electrónica o por la imagen directa del electrón. Los patrones de difracción electrónica son usados para determinar la estructura cristalográfica del material. Las imágenes directas del electrón proporciona información sobre la microestructura y los defectos del material [Nrel, 2001].

Esta técnica es una de las más usadas en la actualidad debido a que la preparación y el manejo de las muestras es un fácil y los datos reportados son muy reproducibles. A diferencia de otros métodos usados para estudiar la estructura de cuerpos altamente dispersados y porosos, la microscopía electrónica permite observar directamente la distribución de las partículas sobre la superficie del soporte.

Esta técnica de caracterización puede aplicarse para conocer la dispersión de la fase metálica como: tamaño forma, distribución y orientación, intercrecimientos cristalinos, distribución de microporos y formación de coque.

Los principales problemas con la microscopía electrónica de transmisión para la estimación cuantitativa del tamaño de partícula radican en que los resultados son representativos de la muestra en su totalidad y, cuando las partículas poseen forma irregular, se debe encontrar una medida de tamaño satisfactoria. Por consiguiente, es necesario que varias muestras sean examinadas y un gran número de partículas sean medidas [Alarcón, 1997].

8.4.- Espectroscopia de absorción atómica

Con esta técnica se puede determinar la cantidad de los elementos químicos constituyentes y presentes en el sólido a utilizar como catalizador, como por ejemplo: aluminio, silicio, sodio, etc. según sea el caso; por lo cual se puede decir que permite conocer la composición elemental del sólido estudiado. Además, este método permite cuantificar la concentración de la fase metálica soportada sobre la estructura del catalizador a caracterizar.

La espectroscopia de absorción atómica utiliza dos variables analíticas: una variable cualitativa, representada por longitud de onda a la cual se produce la absorción, la cual es específica para cada elemento; ya que la absorción ocurre a las mismas longitudes de onda a las que el elemento produce sus emisiones cuando éste está excitado; y una variable cuantitativa que está condicionada por varios factores experimentales que pueden influir en la respuesta al fenómeno de absorción, el cual depende de la concentración absoluta o relativa de la muestra analizada.

La espectrometría de absorción atómica se basa en la ley de Beer, la cual puede expresarse de la siguiente manera:

$$A = a \times b \times c \quad (9)$$

donde:

A: absorbancia

a: coeficiente de absorbatividad

b: espesor de la celda

c: concentración

Como a y b son valores constantes, su producto es una constante. En la gráfica de absorbancia en función de la concentración, el valor ab corresponde a la pendiente cuando la misma es una recta.

Según Hernández [Hernández, 1995], esta técnica de análisis elemental es de gran utilidad, ya que, además de detectar trazas de elementos a concentraciones tan bajas como 1 ppm (utilizando para ello una fuente externa que provea luz de longitud de onda adecuada), permite realizar determinaciones aun en presencia de muchos otros elementos, independientemente del estado en que se encuentre la muestra.

8.5.- Termodesorción programada

Esta técnica es una variante de la cromatografía de gases, en donde se utiliza un detector de conductividad térmica, donde la velocidad de calentamiento del sólido puede ser programada y la columna cromatográfica es reemplazada por un reactor que contiene el catalizador en un lecho poco profundo [García, 1999].

La idea básica de este método consiste en analizar la fase gaseosa que rodea a un sólido catalítico, durante un proceso de calentamiento del mismo. En los estudios de termodesorción programada, se registra de manera continua la cantidad de gas que se desorbe de un sólido, previamente equilibrado con el gas, adsorbido en condiciones bien definidas, y sujeto a un calentamiento programado.

El análisis por termodesorción programada del amoníaco adsorbido sobre zeolitas es de amplia aplicación para la determinación del número de sitios ácidos totales presentes en la superficie; así como de la distribución de las fuerzas (fuertes, intermedias y débiles) de los mismos [Alarcón, 1997]. La técnica parte del principio de que a mayor interacción de la base con los sitios ácidos, mayor será la fuerza de éstos, donde la acidez total es expresada en milimoles de base quimisorbida por gramo de sólido y la fuerza de los sitios ácidos del sólido se determina por la temperatura a la cual se desorbe la base quimisorbida (máximos observados).

La termodesorción programada de piridina adsorbida sobre zeolitas y seguido por espectroscopia de infrarrojos se emplea para la identificación de los tipos de sitios ácidos presentes en el sólido.

La termodesorción programada de amoníaco y piridina seguida de la técnica de espectroscopia de infrarrojos es el mejor tipo de caracterización para saber en realidad la acidez total y el tipo de sitios ácidos presentes en el catalizador, por tanto, se describirá brevemente la espectroscopia de infrarrojos para poder interpretar los resultados obtenidos mediante la utilización de estas dos técnicas.

La espectroscopia de infrarrojos puede ser empleada para análisis tanto cuantitativo como cualitativo de los sitios ácidos del sólido, así como de su naturaleza. Permite diferenciar un ácido de Brönsted de uno de Lewis, ya que los

distintos adsorbatos presentan diferentes modos vibracionales, cuando se coordinan a un sitio Brönsted o Lewis.

El espectro típico de la red cristalina de los sólidos zeolíticos está en la llamada zona de infrarrojo medio ($300 - 600 \text{ cm}^{-1}$), la cual contiene las vibraciones fundamentales de las unidades de $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ presentes en las zeolitas.

Las vibraciones fundamentales de la estructura zeolítica pueden ser clasificadas en: vibraciones internas de tetraedros TO_4 que son insensibles a la topología; vibración asimétrica entre 1000 y 1200 cm^{-1} , simétricas entre 750 y 800 cm^{-1} y vibraciones de deformación TO entre 420 y 500 cm^{-1} y vibraciones provenientes de los enlaces entre tetraedros TO_4 que son sensibles a cambios de estructura: bandas entre 500 y 600 cm^{-1} atribuidas a vibraciones de anillos dobles de cinco miembros. [Alarcón, 1997]

Las bandas de la primera categoría son desplazadas a frecuencias mayores a medida que la fracción de aluminio disminuye. La posición de las bandas correspondientes a vibraciones simétricas y asimétricas depende linealmente de la fracción de aluminio. Esto se debe a que la constante de fuerza del enlace Si-O es más grande que la del Al-O.

Sin embargo, la identificación de las especies adsorbidas a partir del espectro se puede complicar por la presencia de otros tipos de especies adsorbidas, ya sea físicamente o por enlaces H a grupos OH superficiales, o ambas. Las primeras pueden ser removidas por evacuación a temperatura ambiente para el caso del amoníaco o a 420 K en el caso de la piridina. En la tabla No. 6 se resumen las posiciones de las bandas de absorción de infrarrojo esperadas para el amoníaco y piridina.

Tabla No. 6: Posición de las bandas de absorción infrarroja para amoníaco y piridina [Alarcón, 1997]

Enlace	Posición de la banda (cm ⁻¹)
NH ₃ a sitio Lewis	1600-1620(s) ^a , 3170-2280(s) ^b , 3340-3370(s) ^b
NH ₃ a sitio Brönsted	1430-1450(s) ^e , ~3195(s) ^b , ~3230(s) ^b
Piridina a sitio Lewis	1450-1470(vs) ^a , 1488-1503(v) ^a , 1580-1585(v) ^a , 1600-1630(s) ^a , ~3090(w) ^c , 3115(w) ^c , ~3150(w) ^c
Piridina a sitio Brönsted	1485-1500(vs) ^a , ~1540(s) ^a , 1610-1620(s) ^a , ~1640(s) ^a , ~3090(w) ^c , ~3115(w) ^c , ~3150(w) ^c , ~3190(w) ^a , ~3260(w) ^a
NH ₃ enlazado a hidrógeno	~3320(s) ^b , ~3400(s) ^b
Piridina enlazada a hidrógeno	1440-1450(vs) ^a , 1485-1490(w) ^a , 1580-1600(s) ^a , ~3043(w) ^c , ~3065(w) ^c , ~3000(vb) ^d

Leyenda:

vs: muy fuerte; s: fuerte; w: débil; vw: muy débil; v: variable; vb: muy amplia

a: modo de combinación que envuelven enlaces C-C

b: modo de combinación que envuelven enlaces N-H

c: modo de combinación que envuelven enlaces C-H

d: modo de combinación que envuelven enlaces O-H, muy amplios especies enlazadas a hidrógeno y por tanto puede no ser observables

e: modo de combinación que envuelven enlaces N-H sin simetría

Es posible calcular la proporción relativa de ambos sitios según la siguiente expresión, para ello se parte de la ley de Lambert-Beer:

$$A = E \cdot b \cdot C \quad (10)$$

donde:

A: adsorbancia de radiación IR

E: coeficiente de adsorbtividad molar (cm/mol)

b: longitud de paso de la radiación (cm)

C: concentración molar

Para los sitios ácidos Brönsted (B) y Lewis (L) se tiene:

$$A_B = E_B \cdot b \cdot C_B \quad y \quad A_L = E_L \cdot b \cdot C_L \quad (11)$$

respectivamente, donde las absorbancias de radiaciones se hallan de acuerdo a:

$$A_x = \text{IBX} / (\text{P} / \text{A}) \quad (12)$$

donde:

X: tipo de sitio (Brönsted o Lewis)

IBX: intensidad de banda X (cm^{-1})

P: peso de la pastilla

A: área de la pastilla

Si se conoce la longitud del paso de la radiación (b) y los coeficientes de absorbtividad molar (E_B y E_L), se pueden despejar y calcular las concentraciones molares de los sitios Brönsted y Lewis de las ecuaciones anteriores.

Si no se conoce la longitud del paso, deberá hallarse la proporción relativa de ambos sitios de acuerdo a:

$$C_B / C_L = (A_B \cdot E_L) / (A_L \cdot E_B) \quad (13)$$

La acidez total viene dada por:

$$AT = C_B + C_L \quad (14)$$

Se han realizado numerosos estudios concernientes a la caracterización de catalizadores por termodesorción programada de bases seguida por espectroscopia de infrarrojos y además de proporcionar información referente a las propiedades acídicas del sólido se ha podido observar que este método permite revelar: modificaciones estructurales, relación intrarreticular Si/Al, efecto de las impurezas en la adsorción, cambios en el orden estructural, estudio de los grupos presentes en un catalizador (OH^- , $\text{SO}_4^{=}$, $\text{CO}_3^{=}$) y mediante el uso adecuado de los datos espectroscópicos obtenidos por esta técnica se pueden complementar estudios cinéticos, estudiando parámetros como mecanismos de reacción, energía de activación, posibles órdenes de reacción y constantes de velocidad.

8.5.1.- Termodesorción programada de amoníaco

La adsorción de amoníaco es una prueba realizada para medir la acidez superficial de los catalizadores; la cual es usada rutinariamente para evaluar la acidez total de éstos.

Para el caso del amoníaco se tienen las reacciones ácido-base siguientes:



donde A^-H^+ es un sitio ácido Brönsted superficial.



donde A es un sitio ácido de Lewis superficial.

Es evidente que en los sitios ácidos Brönsted se espere la presencia de NH_4^+ adsorbido, mientras que en los sitios de Lewis se espera la presencia de NH_3 adsorbido.

Las ventajas del uso del amoniaco son: debido a su alta basicidad y su tamaño de molécula pequeño, el amoníaco muestra tantos sitios ácidos como sea posible y los espectros infrarrojos para la adsorción del amoníaco están claramente identificados para la acidez de Lewis y de Brönsted. De esta manera, algunos autores han mostrado que algunos grupos OH en la superficie de las alúminas de transición poseen una acidez suficiente para adsorber el NH_4^+ , el cual está caracterizado por un fuerte espectro que oscila entre las bandas 1450-1480 cm^{-1} y un espectro débil en la banda de 1700-1390 cm^{-1} .

Según Morterra y colaboradores [Morterra, 1996], la desventaja de usar amoníaco como adsorbato para realizar pruebas de acidez es mayor que las ventajas antes mencionadas. Esta depende del hecho de que el amoníaco puede interactuar, al menos, de cuatro maneras diferentes con la superficie del catalizador, donde la IR no tiene la posibilidad de descifrar con exactitud de qué tipo es.

Los cuatro tipos de interacciones son: vía unión de hidrógeno, transferencia de un protón desde la superficie ácida de los grupos OH (interacción ácido-base de Brönsted), interacción ácido-base de Lewis y disociación de los sitios ácido-base, formando superficies de grupos amino ($-NH_2$) y grupos OH.

Según Datka y colaboradores [Datka, 1986], la adsorción del amoníaco en las zeolitas sódicas resulta en la formación de iones NH_4^+ . La banda más

característica del ión NH_4^+ es la debida a la deformación asimétrica a 1430 cm^{-1} . La determinación de la acidez basada en la espectroscopia infrarroja por adsorción de NH_3 no es muy conveniente, dado que las bandas de los complejos de amoníaco son anchas y difusas; donde las medidas exactas de su intensidad es muy difícil.

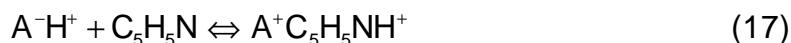
8.5.2.- Termodesorción programada de piridina

La piridina es ampliamente usada para probar la acidez de óxidos, zeolitas y materiales parecidos a éstos. Cuando la adsorción de piridina es estudiada para caracterizar materiales micro o mesoporosos, donde el transporte de la fase fluida a los centros ácidos del sólido gana gran relevancia. Las moléculas de piridina son poco voluminosas, su diámetro cinético es de alrededor de $0,6 \text{ nm}$. En el caso de las zeolitas, la piridina es apropiada solamente para la prueba en estructuras abiertas, o de poro intermedio como la ZSM-5 [Bludau, 1998].

La espectroscopia infrarroja de piridina da a conocer los sitios ácidos de Brönsted (hidroxilos ácidos) y centros de Lewis (contenido de aluminio en el sólido), la cual es muy popular por las bandas altamente definidas las cuales pueden ser observadas en el anillo de la región deformación.

La caracterización según este método consiste en la determinación de la acidez total de la zeolita en función de las interacciones entre la base (considerada como molécula sonda) y los sitios ácidos de Brönsted y Lewis. Este método permite distinguir las diversas coordinaciones de la piridina con los sólidos bajo estudio, es decir, se producirán bandas con un número de onda o frecuencia determinada y una intensidad (expresada como % de trasmisión), debidas a los diferentes modos vibracionales-rotacionales que presenta la piridina cuando se coordina a uno de estos sitios, permitiendo diferenciar entre un sitio ácido de Brönsted y uno de Lewis [García, 1999].

Donde las reacciones con la piridina son las siguientes:



Se espera la presencia de $C_5H_5NH^+$ y de C_5H_5N , en los sitios ácidos Brönsted y Lewis, respectivamente.

En particular, para los sitios zeolíticos, los sitios ácidos de Brönsted (Bpy) presentan bandas de adsorción a 1490, 1543 y 1698 cm^{-1} , siendo la banda de 1543 cm^{-1} la más representativa para estos sitios, la cual indica especies del ión piridinium (PyH⁺). Los sitios ácidos de Lewis (Lpy) correspondientes a los átomos de aluminio tricoordinados con el par de electrones libres de la piridina presenta bandas de adsorción a 1450, 1490, 1579 y 1621 cm^{-1} , siendo la primera la más característica para este tipo de acidez.

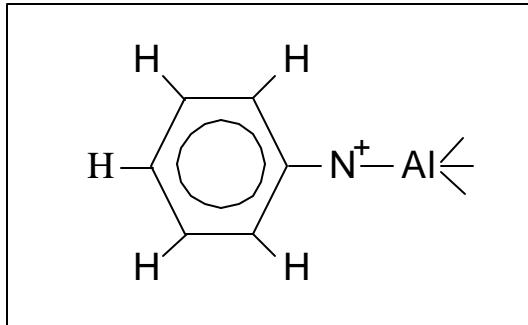


Figura No. 20: Ion Piridinium [García, 1999]

Para Morterra y colaboradores [Morterra, 1996] los mejores resultados en la determinación de la acidez total en las aluminas y, en general, en la mayoría de los óxidos metálicos, puede ser obtenida por la absorción-desorción de piridina (py). El hecho es que la piridina es menos ácida que el amoníaco y puede interactuar en sitios de una gama mayor de acidez.

8.6.- Reacciones modelo

Sin lugar a dudas, las reacciones catalíticas proporcionan gran cantidad de información debido a que es posible correlacionar características catalíticas con propiedades intrínsecas del sólido a evaluar, donde la hidrogenación de tolueno y el hidrocraqueo de n-heptano son unas de las más importantes dentro de una amplia gama de reacciones modelos utilizadas en la caracterización de catalizadores bifuncionales.

8.6.1.- Hidrogenación de tolueno

A través de esta reacción modelo, se puede evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales, la cual debería estar relacionada al número de centros metálicos accesibles al reactante, que en este caso es el tolueno, donde esta reacción no es afectada por la estructura porosa del soporte utilizado.

8.6.2.- Hidrocraqueo de n-heptano (función balance)

El comportamiento catalítico de catalizadores bifuncionales en hidroconversión (hidroisomerización e hidrocraqueo) de n-heptano, depende no sólo de las características de los sitios activos (ácidos y metálicos) sino también de la estructura porosa del sólido. El tamaño de los poros, el espacio disponible en las cercanías de los sitios ácidos y el modo de difusión (mono, bi o tridimensional), son los responsables de las diferencias que se observan en la actividad, estabilidad y selectividad de los diferentes catalizadores. Estas diferencias, y particularmente las que corresponden a parámetros relacionados con la formación de isómeros monoramificados y productos de craqueo, permiten determinar el

tamaño y las características del espacio en las cercanías de los sitios ácidos [Giannetto, 1980].

La hidroconversión de n-C₇ es una reacción modelo ideal para caracterizar la función balance por varias razones: requiere el concurso de ambos sitios activos (metálico y ácido), ha sido ampliamente utilizada en estudios similares y la molécula de n-C₇ es un representante promedio del contenido de naftas de la reformación catalítica, de allí que se emplee para comparar varios tipos de catalizadores para su posible utilización en los procesos de refinación.

El mecanismo clásico de reacción bifuncional de conversión de hidrocarburos consiste en la deshidrogenación de alkanos de los sitios metálicos, seguido por un rearreglo de los intermediarios sobre los sitios ácidos y una subsiguiente hidrogenación sobre el sitio metálico. En contraste con el craqueo catalítico, en los procesos de hidrocraqueo el hidrógeno necesario para remover el ión carbonio del intermediario no es proveído por el hidrocarburo de la alimentación, pero es suplido como una alimentación de hidrógeno gas. El hidrógeno puede tener influencia en el equilibrio del proceso de hidrogenación/deshidrogenación en el sitio metálico y por consecuencia en la concentración de la olefina. El hidrógeno es activado sobre el metal, puede estar en el catalizador como un protón y un hídrido, y cuando el protón promueve el sitio ácido induce al craqueo, donde el hídrido estabiliza el ión alquil carbenio por una adición hídrida [Lungstein, 1998].

Es de esperar que la actividad, la estabilidad y la selectividad de un catalizador bifuncional, esté gobernada por el número de sitios ácidos fuertes (nA) y el número de sitios metálicos accesibles (nM), donde el hidrocraqueo de n-heptano sobre un catalizador Pt/HZSM-5 determina el efecto de la relación de los sitios nPt/nA sobre la evolución de las propiedades catalíticas de los sólidos utilizados.

Al realizarse dicha transformación, los resultados obtenidos evidencian que la actividad de los catalizadores Pt/HZSM-5 es muy superior a la suma de las actividades de los constituyentes (metálico y ácido) por separado, por lo cual se descarta un simple efecto aditivo. Sin embargo, queda la posibilidad de que este aumento de actividad sea el resultado de un efecto promotor de las especies metálicas sobre los sitios ácidos de la zeolita, creándose así un proceso monofuncional ácido promovido [González, 1999]. Esta última idea también ha sido descartada, ya que al representar el comportamiento de la actividad inicial de estos catalizadores en función de la relación nPt/nA (figura No. 21), se observa que se produce un incremento lineal para pequeños valores de nPt/nA y luego permanece constante, lo que es típico para un mecanismo bifuncional. Si el metal fuera un promotor de acidez, debería observarse un incremento sostenido de la actividad al aumentar la relación nPt/nA, lo cual no sucede.

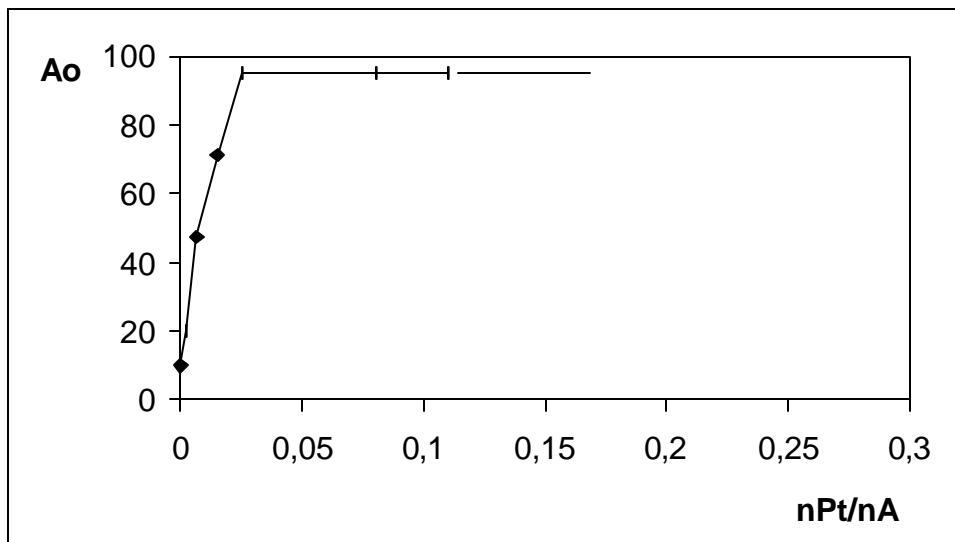


Figura No. 21: Evolución de la actividad inicial (Ao, mm/g.h) en función de la relación de nPt/nA, para catalizadores del tipo Pt/HZSM-5, con diferentes porcentajes de platino disperso [González, 1999]

Lo que sucede es que cuando el contenido de platino es bajo ($nPt/nA < 0,03$), los isómeros mono-ramificados, multi-ramificados y los productos de craqueo se forman directamente del n-heptano. En este caso lo que ocurre es que

los intermediarios olefínicos encuentran suficientes sitios ácidos (mucho más de lo necesarios) durante sus migraciones desde un sitio metálico a otro para su última transformación en productos de craqueo.

Para relaciones nPt/nA < 0,03 los productos de craqueo no son productos primarios y en las reacciones para una zeolita HZSM-5, la actividad total permanece constante. Cuando la relación nPt/nA se encuentra entre 0,03 y 0,17 los isómeros (mono y bi-ramificados) se forman simultáneamente y las olefinas lineales resultan de la deshidrogenación del n-heptano sobre un sitio metálico, encontrándose suficientes sitios ácidos para absorber así a la olefina antes de que ésta se encuentre con otro sitio metálico [Artola, 2000].

Por último, cuando la relación nPt/nA > 0,17 significa que el catalizador contiene menos de seis sitios ácidos por sitio metálico y es cuando la reacción se vuelve ideal, en donde los isómeros mono-ramificados son los productos primarios, los isómeros bi-ramificados aparecen sólo para conversiones mayores a 5% y los productos de craqueo para conversiones más allá del 30-40%. La transformación de n-heptano es a través de un proceso paso a paso en donde cada intermediario olefínico se pone en contacto con muy pocos sitios ácidos. En la tabla No. 7, se muestra en forma reducida lo expuesto anteriormente.

Tabla No. 7: Influencia de la relación nPt/nA sobre la actividad, estabilidad y selectividad en la transformación de nC₇ sobre catalizadores Pt/HZSM-5 [Melo, 1994]

nPt/nA	0,03	0,03 < - < 0,17	0,17
Actividad	Baja	Máxima	Máxima
Estabilidad	Baja	Máxima	Perfecta
Selectividad	$nC_7 \rightleftharpoons M \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$	$nC_7 \rightleftharpoons (M,B) \longrightarrow C$	$nC_7 \rightleftharpoons M \rightleftharpoons B \longrightarrow C$

9.- Hidrogenación de aromáticos

La hidrogenación es una forma particular de reducción en la que el hidrógeno se añade a compuestos orgánicos insaturados (éstos tienen por lo menos un par de átomos de carbono conectados por un doble o triple enlace) a una temperatura adecuada y en presencia de un catalizador. Lo que ocurre es la ruptura del enlace múltiple de estos compuestos y así un átomo de hidrógeno se adiciona o se une a uno de los átomos de carbono que queda sin enlace después de la ruptura de éste.

La hidrogenación como proceso práctico en gran escala tiene su origen en los trabajos de Sabatier y colaboradores, quienes descubrieron que los hidrocarburos no saturados podrían hidrogenarse con éxito en fase vapor sobre un catalizador de níquel.

La hidrogenación de hidrocarburos aromáticos es de interés tanto para la industria de la refinación como para la industria química. En el primer caso se puede citar la remoción de aromáticos en las fracciones de kerosen para mejorar la calidad de los combustibles de aviación. En la industria química una de las aplicaciones es la hidrogenación d benceno para la obtención de ciclohexano, que se usa ampliamente en la síntesis de nylon 66. En la tabla No. 8 Se presenta un resumen de las principales aplicaciones en refinación.

Tabla No. 8: Reacciones de hidrogenación de aromáticos que se llevan a cabo en las refinerías [Marzuka, 1991]

Corte	Procedencia	Objetivo	Uso Final
Gasolina Especial	Destilación directa del crudo	Menos tóxico	Solventes
Kerosén	Destilación directa del crudo	Mejora la combustión	Combustible
Gasóleo	Destilación directa del crudo	Mejorar la combustión	Combustible Diesel
Parafinas	Destilación y separación	Menos tóxico	Parafinas Medicinales

Según Marzuka [Marzuka, 1991], la mayoría de los compuestos no saturados adicionan hidrógeno en presencia de catalizadores metálicos de Grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) con soporte o sin él, pero recientemente, según Yasuda y colaboradores [Yasuda, 1998], para la hidrogenación de aromáticos se ha prestado mucha atención al uso de catalizadores impregnados con paladio, platino o bimetálico Pd-Pt sobre varios soportes como: Al_2O_3 , TiO_2 y zeolitas ácidas, dada su alta tolerancia a envenenamiento por compuestos sulfurados.

El hidrógeno difundido en la superficie juega un papel importante en la hidrogenación de aromáticos con catalizadores de metal soportados. Por ejemplo, la alúmina es activa para la hidrogenación de benceno debido al hidrógeno difundido, que se introduce en el catalizador de platino soportado con alúmina. Adicionalmente, se encontró que el efecto de sinergia sobre varias mezclas mecánicas de Pt/ Al_2O_3 y Al_2O_3 en la hidrogenación de benceno proviene del hidrógeno difundido que emigra de la superficie del metal hacia la superficie del diluyente $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e hidrogena el benceno adsorbido. Además, se observó una mayor actividad al hidrogenar benceno, tolueno y xileno sobre catalizadores de paladio o platino con soportes ácidos comparados con las de los no ácidos; esta conducta se atribuye a la difusión superficial de hidrógeno en la región interfacial del metal soportado [Yasuda, 1998].

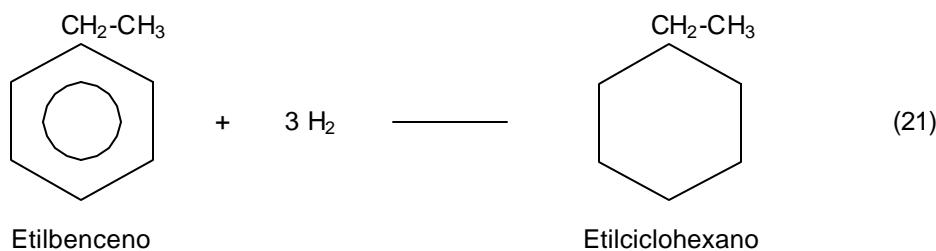
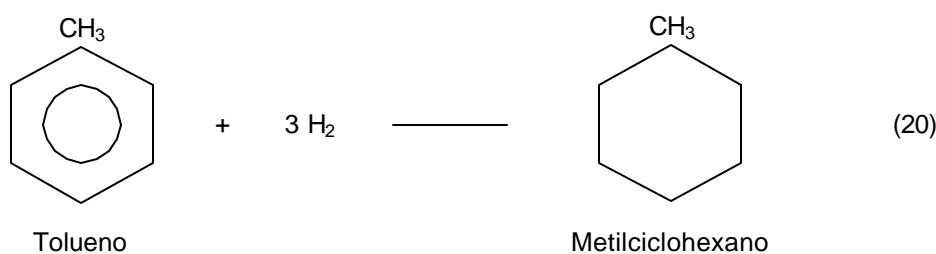
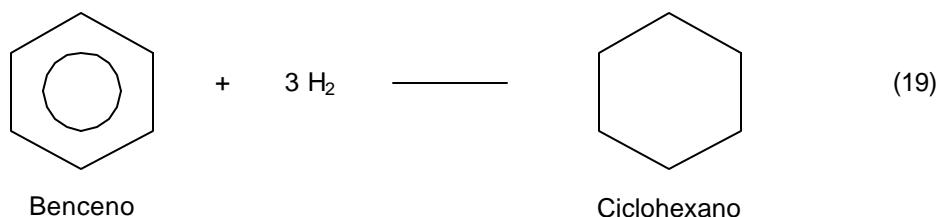
La hidrogenación de compuestos aromáticos sobre estos metales mencionados anteriormente ha sido extensamente estudiada, donde se está totalmente de acuerdo que la hidrogenación con estos metales envuelve un mecanismo de adsorción de complejo π y por tanto es una reacción de estructura insensitiva metalínicamente catalizada.

Para la hidrogenación de aromáticos, bajas temperaturas de reacción son necesarias no solamente por razones económicas, sino para incrementar el rendimiento y la estabilidad de los productos hidrogenados [Yasuda, 1998].

9.1.- Aspectos termodinámicos

La termodinámica de la adición de hidrógeno a hidrocarburos insaturados y aromáticos indica que, a presión atmosférica, se obtienen equilibrios favorecidos por debajo de 200 °C; no obstante, la hidrogenación es posible a presión elevada y a una temperatura superior a los 500 °C. A menos de 100 °C, las reacciones de hidrogenación son irreversibles y fuertemente exotérmicas. Las exigencias termodinámicas limitan las gamas de presión y temperatura para obtener las transformaciones completas, pero generalmente es preferible trabajar a bajas temperaturas y presiones elevadas [Marzuka, 1991].

En el proceso de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, los enlaces H-H Y C=C son destruidos y reemplazados por los enlaces C-H y un enlace C-C. La reacción típica de hidrogenación de benceno, tolueno y etilbenceno es la siguiente:



Estas reacciones son altamente exotérmicas, liberándose 49,25 Kcal/mol (19); 48,95 Kcal/mol (20) y 48, 18 Kcal/mol (21) de aromático convertido a 25 °C [Marzuka, 1991].

La hidrogenación de una especie aromática A, viene dada por:



donde AH es el producto hidrogenado. La concentración de equilibrio de las especies aromáticas puede serse aproximada por:

$$\frac{Y_A}{Y_A + Y_{AH}} = \frac{1}{1 + K_a \times (P_{H_2})^n} \quad (23)$$

donde Y_A y Y_{AH} son las fracciones molares del aromático y del producto hidrogenado respectivamente, K_a es la constante de equilibrio y P_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno [Stanislaus, 1994].

En la derivación de esta ecuación se supone que los coeficientes de actividad líquida y las fugacidades de A y AH son iguales y que el coeficiente de actividad del hidrógeno y la relación de fugacidad a presión total y en condiciones de hidrotratamiento son iguales a uno.

En la expresión se observa que las altas presiones favorecen concentraciones bajas de aromáticos en el equilibrio; esto es particularmente cierto para reacciones donde se requiere un número grande de moles de hidrógeno, n, para completar la saturación.

La constante de equilibrio, K_a , decrece a medida que se incrementa la temperatura, por lo tanto la concentración de aromáticos en el equilibrio se favorece con el aumento de la temperatura. El cálculo de las constantes de

equilibrio indica que hay una variación considerable entre una y otra familia de aromáticos. En la hidrogenación de compuestos homólogos al benceno (figura No. 22) se encuentra que el valor de las constantes de equilibrio decrece a medida que se incrementan el número de cadenas sustituyentes en el anillo y el número de átomos de carbono en cada cadena.

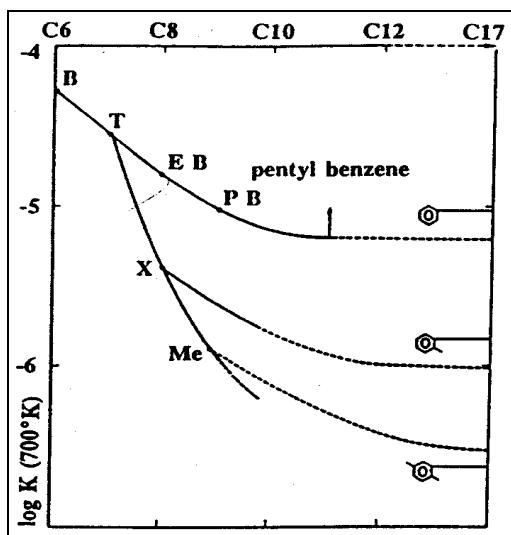


Figura No. 22: Constantes de equilibrio para la hidrogenación de compuestos aromáticos homólogos del benceno [Stanislaus, 1994]

9.2.- Condiciones de reacción

El resultado exitoso de la hidrogenación catalítica depende de la selección de varios factores. Lo principal es escoger la cantidad apropiada de catalizador, pero existen otros factores que deben ser tomados en cuenta los cuales pueden influir decisivamente en el proceso. Los factores anteriormente expuestos pueden ser: la temperatura, presión, agitación, modo de agitación y el solvente [Rylander, 1967].

9.2.1.- Temperatura

La temperatura tiene un efecto bien definido sobre la velocidad de la reacción y sobre la proporción relativa de los espacios adsorbidos. Cuando se incrementa la temperatura se aumenta la velocidad de la reacción pero afecta inversamente al equilibrio. Pero es importante balancear la posición de equilibrio más favorable con la más alta velocidad [Marzuka, 1991].

Las desventajas de incrementar la temperatura se muestran a continuación: el catalizador puede desactivarse más rápido, la selectividad puede ser menor, los reactantes o productos pueden ser técnicamente inestables y pueden ocurrir una mayor cantidad de reacciones colaterales.

El hecho de que la velocidad de reducción a menudo se incremente cuando aumenta la temperatura lleva consigo un peligro inherente, debido a que una vez que la hidrogenación haya comenzado, el calor exotérmico de hidrogenación lleva a altas temperaturas con la consecuencia del incremento en la velocidad de reducción, en la velocidad de liberación de calor, etc. Este ciclo una vez comenzado puede ser difícil detenerlo y esto puede traer como resultado pérdida del producto, desactivación del catalizador o efectos de mayor magnitud [Rylander, 1967].

Otro aspecto de interés, es la influencia que tiene la temperatura sobre la constante específica de velocidad (k) y la constante de adsorción de aromático (K_A). Mientras k aumenta con la temperatura, K_A disminuye.

El mecanismo de la reacción cambia con la temperatura, por ejemplo, un cambio en la etapa controlante de la velocidad, de la reacción química a la difusión. En el intervalo de bajas temperaturas, la velocidad global del proceso tiende a ser controlada por la reacción química, pero en el intervalo de temperaturas elevadas, la difusión adquiere preponderancia como paso

controlante de la velocidad, ya que el coeficiente de difusión es casi siempre menos sensible a la variación de temperatura que a la constante de velocidad.

9.2.2.- Presión

El efecto de la presión es importante en las reacciones en fase gaseosa. El cambio de presión influye también en la energía de activación de algunas reacciones. La conversión de equilibrio y la composición del producto de las reacciones en fase gaseosa se ve afectada por la presión cuando la cantidad de moles varía en función al progreso de la reacción. Por ende, cuando la reacción directa va acompañada de un aumento en la cantidad de moles, la conversión se ve favorecida por las presiones bajas hacia el final de la reacción. La situación inversa es válida cuando el número de moles disminuye con la reacción [Perry, 1992]. A diferencia de la fase gaseosa, la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos en fase líquida se ve favorecida por un aumento de presión, ya que se genera un incremento en la concentración de hidrógeno en la fase líquida y por consiguiente sobre la superficie del catalizador. La presión de hidrógeno se puede variar desde la atmosférica hasta valores tan altos como 50 Mpa, esto puede afectar la velocidad de reacción y la distribución de los productos [Marzuka, 1991].

9.2.3.- Cantidad de catalizador

La cantidad de catalizador afecta la velocidad, algunas veces al producto y en operaciones comerciales, la economía del proceso. Para la hidrogenación, la cantidad de catalizador a utilizar varía desde pequeñas fracciones de porcentaje hasta varios cientos por ciento. Frecuentemente, una cantidad conveniente de catalizador usado en laboratorio es de 0,5-5% metal-soporte basado en el peso del sustrato. El rango anterior es mayor a la cantidad necesaria, pero esto evita el

envenenamiento accidental del catalizador y los problemas presentados por la escogencia inadecuada del solvente.

9.2.4.- Agitación

Una adecuada agitación es importante en la hidrogenación catalítica especialmente en los procesos industriales donde la economía se convierte en un factor decisivo. La velocidad de reducción está relacionada y puede ser limitada por la velocidad del hidrógeno que es suministrado a la superficie del catalizador. Una pobre agitación en el trabajo de laboratorio, usualmente no conlleva a grandes consecuencias; sin embargo, no se podrá evaluar la actividad catalítica del sólido. Este problema puede desaparecer cuando el proceso es escalado, donde la reducción se lleva a cabo de manera más eficiente en equipos grandes.

La escasa agitación puede tener un efecto adverso sobre la vida y desactivación del catalizador, en la velocidad de hidrogenación y sobre el tipo de producto, dependiendo del isómero producido en el proceso.

9.2.5.- Solventes

El solvente usado en la mayoría de los casos es en fase líquida. Normalmente los sustratos líquidos son reducidos más fácilmente. El solvente es de gran ayuda para regular los aumentos de temperaturas resultantes de las reacciones exotérmicas. Según Rylander [Rylander, 1967], el solvente es mucho más que un inerte en el cual se disuelve el sustrato; la velocidad y algunas veces el curso de la reacción dependen críticamente del solvente usado. Este autor afirma que los solventes pueden causar variaciones extremas en la velocidad de reacción en la hidrogenación, donde a menudo el solvente tiene mayor influencia sobre la velocidad que el catalizador o el soporte.

Algunos de los solventes utilizados en el proceso de hidrogenación catalítica son: minerales y ácidos carboxílicos, ésteres, éteres, aminas, amidas, hidrocarburos y agua, donde los más usados son el ácido acético, el metanol y el etanol.

10.- Antecedentes sobre la hidrogenación de aromáticos

La hidrogenación catalítica de aromáticos ha sido un tema de interés para numerosos investigadores no sólo por el uso comercial de esta reacción, sino también por su utilización en la evaluación de la actividad de los catalizadores y en la determinación de mecanismos de reacción. En este sentido, se muestran algunos estudios, dependiendo si el catalizador utilizado es monometálico o bimetálico.

10.1.- Hidrogenación sobre catalizadores monometálicos

Artola y colaboradores [Artola, 2000] realizaron experimentos de hidrogenación de benceno y tolueno en un reactor dinámico de lecho fijo empleando nueve catalizadores de Pt soportados con Al_2O_3 y la zeolita HZSM-5. Los catalizadores fueron preparados con tres métodos diferentes de impregnación de metal. El método No. 1 consistió en impregnar por separado la zeolita HZSM-5 y la alúmina para luego ser mezcladas en distintas proporciones; el método No. 2 consistió en mezclar los soportes mencionados antes de ser impregnados y el método No. 3 se impregnó sólo uno de los soportes y se mezcló con el otro sin impregnar en distintas proporciones. Los autores concluyeron que:

- A mayor porcentaje de alúmina en el soporte, se obtiene mayor actividad inicial y estabilidad del catalizador.

- El catalizador más activo para la hidrogenación de benceno en fase gaseosa fue al catalizador 0,5% Pt(HZSM-5-Al₂O₃) (50-50 p/p) preparados según el tercer método de impregnación.
- Al estudiarse el efecto de la temperatura sobre la reacción de hidrogenación de benceno en fase gaseosa realizando un barrido de temperaturas desde 120°C hasta 180°C, se observó que la temperatura óptima de reacción se encontraba entre 140°C y 160°C para el catalizador anteriormente mencionado y además las conversiones de benceno no variaron considerablemente para las distintas velocidades espaciales estudiadas.
- Los catalizadores más activos para la hidrogenación de tolueno en fase gaseosa fueron el Pt/Al₂O₃ (primer método) y el Pt/(Alúmina-HZSM-5) (50-50 p/p) (tercer método), con una conversión inicial de 0,1390 y 0,1910 y una actividad hidrogenante inicial 26,10 y 35,85 mmol/gr h respectivamente.
- La alta actividad hidrogenante inicial corrobora el efecto que tiene la migración del Pt desde la alúmina hasta la superficie de los sitios metálicos ubicados en la superficie del catalizador resultan ser de muy fácil acceso a las moléculas de tolueno, obteniéndose así una alta conversión.

Utelbayev y colaboradores [Utelbayev, 1996] realizaron un estudio sobre la hidrogenación de benceno en fase líquida utilizando los catalizadores Pt/α-Al₂O₃, Pd/ α-Al₂O₃, Ru/α-Al₂O₃ y Rh/α-Al₂O₃, donde la reacción fue llevada a cabo en un reactor autoclave de acero inoxidable marca LenNIIKhimmash de 250 ml, a temperaturas de 5-500°C y presiones de 0,1-25,0 MPa. Las conclusiones más resaltantes de este trabajo son:

- Los catalizadores más adecuados para esta reacción según el orden de actividad son: 1,0%Rh/α-Al₂O₃ > 1,0% Ru/α-Al₂O₃ >> 5% Pd/α-Al₂O₃ > 0,5% Pt/α-Al₂O₃.

- La baja actividad de los contactos de paladio y paltino en el proceso pareció ser debido a la inadecuada actividad del reactante y las moléculas de hidrógeno.
- Los catalizadores de Rh y Ru poseen alta actividad para la producción de ciclohexano.
- La reducción de la temperatura de 150 – 180°C a 90 – 100°C y la presión desde 6,0 a 1,0 MPa indica la conveniencia económica de usar catalizadores de este tipo en la producción de ciclohexano.

Chupin y colaboradores [Chupin, 2001], practicaron un estudio sobre la influencia del metal y del soporte sobre la actividad de catalizadores bifuncionales para la hidrogenación de tolueno en fase gaseosa. Fue llevada a cabo en un reactor de lecho fijo a 110 °C con una serie de catalizadores de platino y paladio soportados en alúmina y la zeolita FAU. Las conclusiones de esta investigación son las siguientes:

- Prácticamente no se observa desactivación en los catalizadores soportados sobre alúmina, mientras hay un rápida desactivación cuando los metales nobles son impregnados sobre la zeolita HFAU.
- Fue encontrada una relación lineal entre la actividad hidrogenante y el número de átomos de metal accesible, sin excepción al metal y el soporte utilizado.
- El platino es mucho más activo (20 veces) que al paladio y ambos metales son más activos sobre la zeolita que en la alúmina.
- La desactivación de los catalizadores Pt y Pd/FAU cuando se lleva a cabo la reacción, es debida a la rápida formación de productos C₁₄ y C₂₁ en los microporos, causando así un bloqueo para el acceso del tolueno a los sitios metálicos localizados dentro de la estructura de la zeolita.

10.2.- Hidrogenación sobre catalizadores bimetálicos

Navarro y colaboradores [Navarro, 2000] investigaron sobre la hidrogenación de tolueno y naftaleno en presencia de dibencetiofeno (DBT) sobre catalizadores Pt-Pd soportados con sílice-alúmina (SA), donde concluyen que:

- El catalizador bimetálico es más activo con respecto a su contraparte monometálica (Pt y Pd).
- Existe una gran resistencia por parte del bimetálico al envenenamiento por compuestos sulfurados, donde esto fue confirmado al variar la composición de DBT en la alimentación.
- Las técnicas de caracterización empleadas en el análisis del catalizador bimetálico revelan la fuerte interacción Pt-Pd en la formación de partículas bimétálicas.
- El análisis estructural de la muestra bimetálica utilizada indica que el carácter electrodeficiente del platino es responsable de la fuerte resistencia al azufre de las muestras de Pt-Pd estudiadas.

Micheaud-Especel y colaboradores [Micheaud, 2000], estudiaron la hidrogenación de tolueno empleando dos tipos de catalizadores Pd-Pt preparados por dos métodos: uno por reacción redox de superficie (catalizador RC) y el otro por coimpregnación (catalizador CI), donde deducen que:

- El catalizador bimetálico RC muestra una alta resistencia al envenenamiento por azufre al ser empleado para hidrogenar tolueno en presencia de tiofeno, en comparación con el catalizador monometálico de paladio y el catalizador bimétálico por coimpregnación.
- El descenso del envenenamiento por azufre por la adición de platino y paladio podría ser el resultado de la modificación de propiedades intrínsecas de la superficie de los átomos de paladio inducidas por la cercanía de átomos de platino localizados bajo la superficie.

- El método de reacción redox (RC) parece ser la técnica más adecuada para preparar los catalizadores bimetálicos Pd-Pt.

Fujikawa y colaboradores [Fujikawa, 1999], emplearon un catalizador bimetálico del tipo Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ para la hidrogenación de aromáticos en diesel que fue llevada a cabo en un reactor isotérmico de lecho fijo, con un volumen de catalizador de 5 ml. Las conclusiones más relevantes de este trabajo son las siguientes:

- El catalizador Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ presenta una alta actividad sobre la hidrogenación de aromáticos que los catalizadores monometálicos Pt y Pd/ SiO₂-Al₂O₃.
- El sistema bimetálico Pt-Pd no mejora la tolerancia a los compuestos sulfurados en comparación con los sistemas nomometálicos Pt o Pd, pero el sistema bimetálico intensifica la actividad catalítica para la hidrogenación de aromáticos.
- Los estudios basados en la absorción de rayos X de estructura fina indican que existe una interacción entre el Pt y Pd en el catalizador bimetálico
- Puede asumirse que las partículas de metal activo sobre el catalizador Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ están compuestas de especies de Pd dispersas sobre las partículas de platino
- Con respecto a las actividades de la hidrogenación de aromáticos, fue conseguido que los sitios Pd dispersados en las partículas de platino son responsables de la alta actividad del catalizador bimetálico.

Yasuda y colaboradores [Yasuda, 1999], efectuaron la hidrogenación de tetralin en presencia de dibencetofeno sobre un catalizador bimetálico Pd-Pt (relación molar Pd:Pt = 4:1) soportado sobre las zeolitas HY y USY, donde la relación SiO₂/Al₂O₃ varió entre 5,6 a 680. Los resultados más resaltantes son:

- La actividad y la tolerancia al azufre se incrementó con el aumento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las zeolitas, donde el máximo fue alcanzado entre el rango 25,0-40 y gradualmente fue decreciendo hasta llegar a 680.
- El decrecimiento en la actividad y en la tolerancia al azufre del catalizador bimetálico soportado con la zeolita USY cuando la relación sílice-alúmina aumentan desde 15,0-40 a 680 puede ser debido al carácter eletrodeficiente del sistema Pd-Pt que es resultado del decremento en la acidez de Lewis.
- Las bajas actividades de los catalizadores Pd-Pt/HY y Pd-Pt/USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,7$) son probablemente causadas por limitaciones difusionales en los poros.

Capítulo II

Metodología Experimental

En este capítulo se describe la metodología experimental llevada a cabo para la preparación y activación de los catalizadores estudiados en el presente trabajo; así como, se señalan los métodos de caracterización, las reacciones modelo, el equipo y las condiciones de operación bajo las cuales se realizó la reacción en estudio, la cual es la hidrogenación de benceno.

En este trabajo especial de grado se prepararon siete catalizadores, los cuales se muestran en la tabla No. 9, donde los catalizadores estudiados fueron soportados sobre alúmina, zeolita HZSM-5 o una mezcla mecánica de ambos soportes.

Tabla No. 9: Catalizadores preparados

Tipo de Catalizadores
5% Pd/HZSM-5
5% Pd/Alúmina
5% Pd/Alúmina [*] -HZSM-5
0,5% Pt/Alúmina [*] -HZSM-5
1,25% Pd-Pt/HZSM-5
1,25% Pd-Pt/Alúmina
1,25% Pd-Pt/Alúmina(2)

^{*}: soporte en el cual se encuentra impregnado el metal

11.- Preparación del soporte zeolítico

Para llevar a cabo la preparación de la zeolita HZSM-5, es necesario llevarla desde su estado sódico en la cual se encuentra, hasta la forma protónica, donde es necesario llevar a cabo el procedimiento que a continuación se detalla, según es descrito por Artola y colaboradores [Artola, 2000].

11.1.- Calcinación

Calcar la zeolita en el equipo mostrado en la figura No. 24, empleando un flujo de nitrógeno a razón de 1 ml/g*seg y a una velocidad de 1°C/min, partiendo desde la temperatura ambiente (25°C) hasta 200°C, al alcanzar esta temperatura, ésta se mantiene constante por un período de dos horas. Luego se eleva la temperatura a 370 °C a la misma velocidad anteriormente señalada y, posteriormente permanece constante por 5 horas. Por último, se incrementa la temperatura a la misma velocidad de 1 °C/min hasta 500 °C, donde permanece constante por un período de una hora, momento en el cual se cambia el gas de operación por aire seco, manteniéndose esta temperatura por 8 horas adicionales. Este último se emplea para eliminar cualquier traza de humedad o contaminante presente en la zeolita. El procedimiento se encuentra detallado en la figura No. 23.

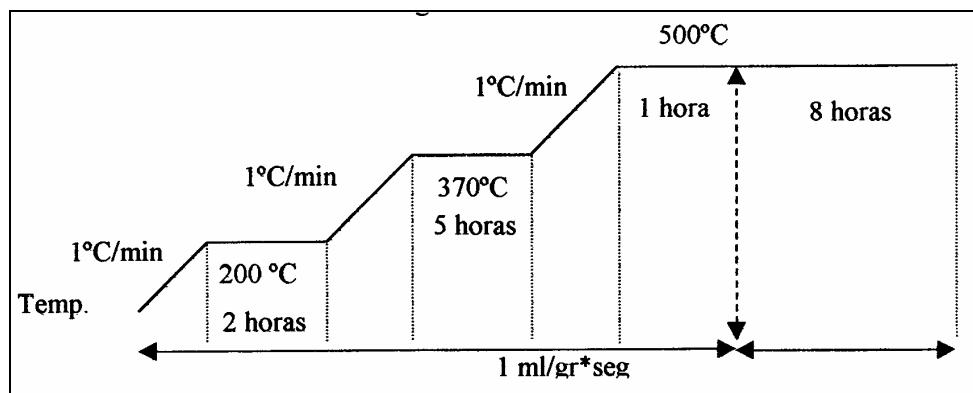


Figura No. 23: Perfil de temperaturas para la calcinación de la zeolita ZSM-5

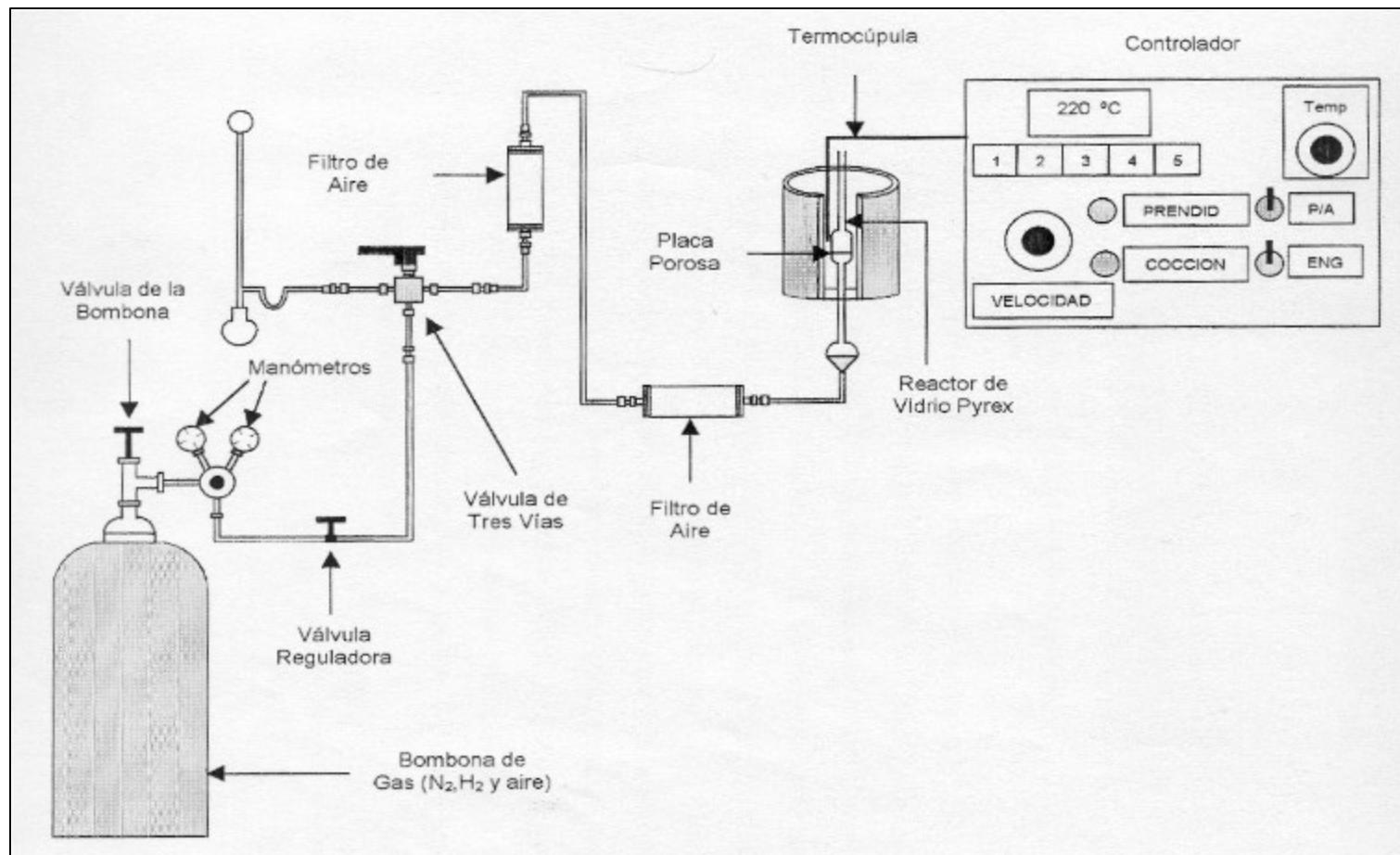


Figura No. 24: Esquema del equipo de calorción

11.2.- Intercambio iónico

Se procede a realizar un intercambio iónico con el fin de sustituir los iones sodio (Na^+) por iones amonio (NH_4^+), transformándose así la zeolita desde su forma sódica a la forma amoniacial. Para realizar este intercambio, la zeolita debe mezclarse con una solución de acetato de amonio 2M, durante veinticuatro horas, a una temperatura constante de 90 °C. Cabe destacar que la cantidad de acetato de amonio a agregar es 50 ml de solución por cada gramo de zeolita a intercambiar.

11.3.- Filtado y secado

Luego de haber realizado el intercambio iónico se procede a filtrar la solución amoniacial que contiene la zeolita y luego se procede a secar el sólido, obtenido de la filtración, en una estufa a una temperatura entre 80 – 100 °C por un período de 6 horas como mínimo.

11.4.- Calcinación

Después que la zeolita se ha secado, se procede a someterla de nuevo a otra calcinación, siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 11.1, pero usando únicamente un flujo de aire seco, con la finalidad de transformar la zeolita desde la forma amoniacial a forma protónica o ácida, por medio de la liberación de iones NH_3^+ .

12.- Preparación de catalizadores monometálicos

Los catalizadores monometálicos a preparar están conformados por paladio y platino soportados en la zeolita HZSM-5 y en alúmina, según se encuentra establecido en la tabla No. 9. El siguiente procedimiento describe los pasos a seguir para la preparación de estos catalizadores según Artola y colaboradores [Artola, 2000].

12.1.- Impregnación

Para la introducción del metal, los cuales son paladio o platino, dentro de la estructura del soporte, se utiliza una solución salina que contenga la sal $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ó $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, dependiendo del metal que se vaya a impregnar. Para esto se usa la masa de soporte disponible y en base a este y el porcentaje de metal que se desea introducir (5% Pd o 0,5% Pt) [Utebayeb, 1996, Artola, 2000], se obtiene la cantidad de sal que se requiere para la impregnación del soporte (2 g) empleando para ello la ecuación No. 24:

$$m_{\text{sal}} = \left(\frac{m_s \cdot \% \text{metal}}{100\% - \% \text{metal}} \right) \cdot \left(\frac{M_{\text{sal}}}{M_{\text{metal}}} \right) \quad (24)$$

donde:

m_s : masa del soporte a utilizar (g)

%metal: porcentaje de metal que se desea introducir

M_{sal} : peso molecular de la sal metálica (g/mol)

M_{Pd} : peso atómico del metal (g/mol)

En el procedimiento de la introducción del metal es necesario colocar en contacto el soporte con la solución de la sal metálica de una concentración

aproximadamente de 400 ppm. Siendo entonces necesario calcular el volumen de agua que se debe utilizar, lo cual se realiza según la ecuación No. 25:

$$V = \frac{\left(\% \text{metal} \cdot m_s / 100\% - \% \text{metal} \right)}{400} \cdot 1000 \quad (25)$$

donde:

V: volumen de agua necesaria para diluir la sal (lt)

Al momento de realizar la impregnación es necesario regular el pH de la solución salina en siete (7) para los catalizadores que contengan platino, adicionando una solución 1M de NH₄OH y para los catalizadores de paladio el pH debe ser mantenido en diez (10), agregando una solución 4M de NH₄OH.

A continuación esta disolución se deja agitando por 24 horas a temperatura ambiente y finalmente se procede a evaporarla a sequedad, calentando entre un rango de temperatura de 50-60 °C. La evaporación debe ser lenta para asegurar el buen intercambio de los iones del complejo por NH₄⁺ sobre los soportes utilizados.

La masa de los catalizadores bifuncionales obtenidos con el procedimiento anterior, se dejan en la estufa por un período de 24 horas, a una temperatura no menor de 100 °C, con el fin de asegurar que el sólido quede completamente seco.

12.2.- Activación

Para activar los catalizadores preparados, se deben someter a un tratamiento térmico, que consta primeramente de una calcinación bajo un flujo de aire seco y por último, una reducción con un flujo de hidrógeno. A continuación, se describe la activación de los catalizadores monometálicos expuestos en el punto anterior.

12.2.1.- Calcinación

La calcinación de los catalizadores impregnados con platino o paladio es similar, la única diferencia radica en las temperaturas en la cual permanece el catalizador.

Para los catalizadores con platino se realiza una calcinación bajo un flujo de aire seco a razón de 5,55 ml/gr*seg, partiendo de la temperatura ambiente se incrementa la temperatura a una velocidad de 1 °C/min hasta llegar a 150°C, en donde el sólido permanece durante dos horas. Nuevamente se incrementa la temperatura a la velocidad anterior hasta llegar a 300 °C, permaneciendo a esta temperatura durante seis horas. La figura No. 25, describe esquemáticamente el procedimiento anteriormente descrito.

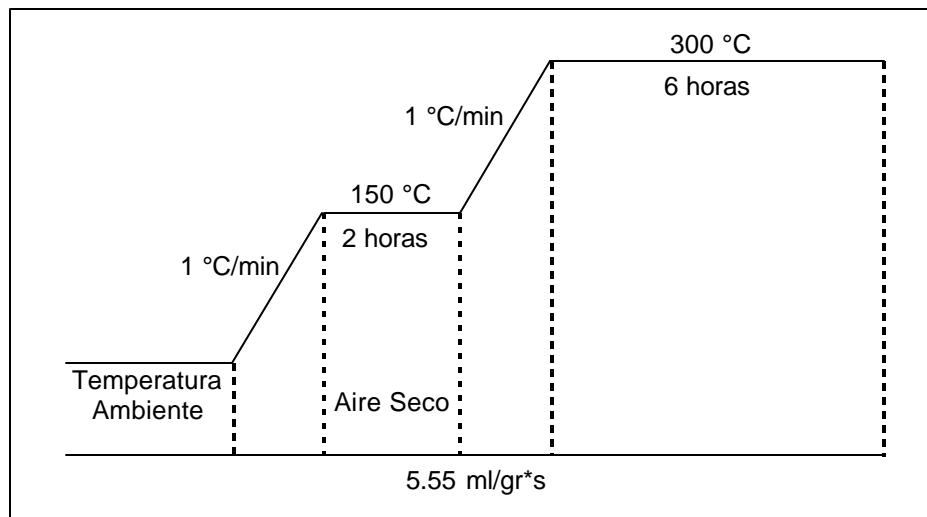


Figura No. 25: Perfil de temperaturas para la calcinación de los catalizadores impregnados con platino

Para la calcinación de los catalizadores con paladio se siguió el procedimiento mostrado en la figura No. 26.

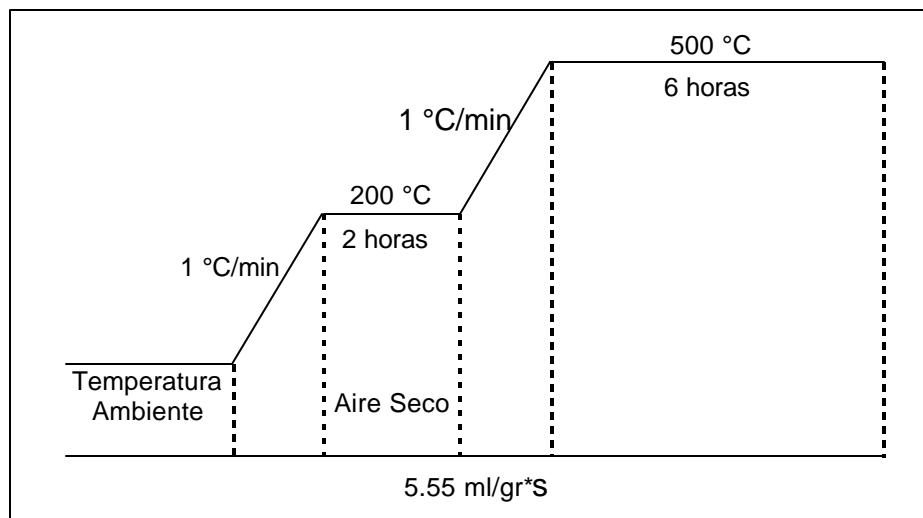


Figura No. 26: Perfil de temperaturas para la calcinación de los catalizadores impregnados con paladio

12.2.2.- Reducción

Como último paso de la activación, es necesario mantener un calentamiento del sólido bajo una atmósfera de hidrógeno, para ello el gas debe fluir por el sistema a una razón de 60 ml/min para 100 mg de catalizador, manteniendo una velocidad de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar los 500 °C, donde ésta debe permanecer por un período no menor a seis horas. Cabe destacar que este procedimiento se aplica de igual forma para los catalizadores impregnados con paladio como para los de platino.

13.- Preparación de catalizadores bimetálicos

Los catalizadores bimetálicos preparados están conformados por la mezcla de paladio y platino, soportados en la zeolita HZSM-5 y alúmina, como se muestra en la tabla N° 9. El procedimiento a seguir es semejante al realizado para los catalizadores monometálicos, el cual fue descrito en la sección anterior.

13.1.- Impregnación

Para la introducción de los metales, se utilizaron las mismas sales señaladas con anterioridad, pero con la diferencia que el contenido de platino y paladio a ser impregnado fue 0,39% y 0,86%, respectivamente [Yasuda, 1999]. La cantidad de las sales y de agua a ser agregada para la preparación de estos sólidos se obtuvo según las ecuaciones N° 24 y 25. y la masa de soporte a impregnar fue 2 g. Es importante señalar que las sales metálicas fueron añadidas al mismo tiempo, siguiendo el método de coimpregnación señalado por el autor. Posteriormente se regula el pH del medio alrededor de un valor de 7, adicionando una solución de 1M de NH₄OH; siendo mantenida en agitación durante un período de 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente se procede a evaporarla hasta sequedad, calentando entre 50 – 60 °C. Esta masa obtenida, se lleva a la estufa por un período no menor de 24 horas a 100 °C.

13.2.- Activación

Como se hizo mención anteriormente, una vez que se obtiene el soporte impregnado con los precursores metálicos, éstos se deben activar para reducir el precursor a platino y paladio metálicos. Dicha activación se realiza a través de un tratamiento térmico tal cual fue explicado en la sección 12.2. La calcinación se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento de la sección 12.2.1, según el perfil de temperaturas descrito para el catalizador monometálico que contiene platino y la reducción se siguió paso a paso conforme a lo descrito en el aparte 12.2.2.

14.- Caracterización de los catalizadores

Después de haber preparado todos los catalizadores se procede a realizarles un cierto número de pruebas para determinar su fase metálica, el área superficial, la cristalinidad, la función balance y su actividad hidrogenante.

14.1.- Difracción de rayos X

Este método permite establecer la pureza y cristalinidad de los sólidos a utilizar, donde estas determinaciones se obtienen mediante la comparación con difractogramas patrones reportados por la bibliografía [Artola, 2000].

Este análisis fue llevado a cabo empleando un difragtómetro de rayos X marca Siemens D-5005, perteneciente al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto Venezolano de investigaciones Científicas, I.V.I.C.

14.2.- Área superficial específica

A través de este tipo de análisis se puede determinar el área superficial de los sólidos, lo cual proporciona información sobre si existe obstrucción o taponamiento de los poros y del grado de cristalinidad de los catalizadores estudiados. El equipo utilizado para la medición fue un analizador de área superficial marca Micromeritics ASAP 2010, ubicado en el Laboratorio de Catálisis Homogénea del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, I.V.I.C.

14.3.- Análisis químico

El análisis químico de los sólidos empleados fue realizado mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica, la cual permite determinar la composición porcentual de cada elemento presente en el catalizador, para ello se usó un espectrómetro de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado, marca Jobin Yvon JY-24, patrimonio del Centro de Química Analítica, situado en la Facultad de Ciencias, U.C.V.

14.4.- Hidrogenación de tolueno

Esta reacción modelo fue llevada a cabo en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química, U.C.V. con la finalidad de evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores mono y bimetálicos.

En las figuras No. 27 Y 28 se muestra el equipo empleado para la reacción de hidrogenación de tolueno, el cual consta de un reactor de vidrio Pyrex, unido en su parte superior a una espiral de precalentamiento, la cual asegura que el reactivo pase a través del lecho catalítico en forma de vapor y en su inferior una placa de vidrio porosa que soporta al catalizador. El reactor es colocado dentro de un horno, entre ellos se coloca una termocupla; la cual envía la señal de temperatura para ser regulada mediante un controlador PID.



Figura No. 27: Equipo empleado para la hidrogenación de tolueno

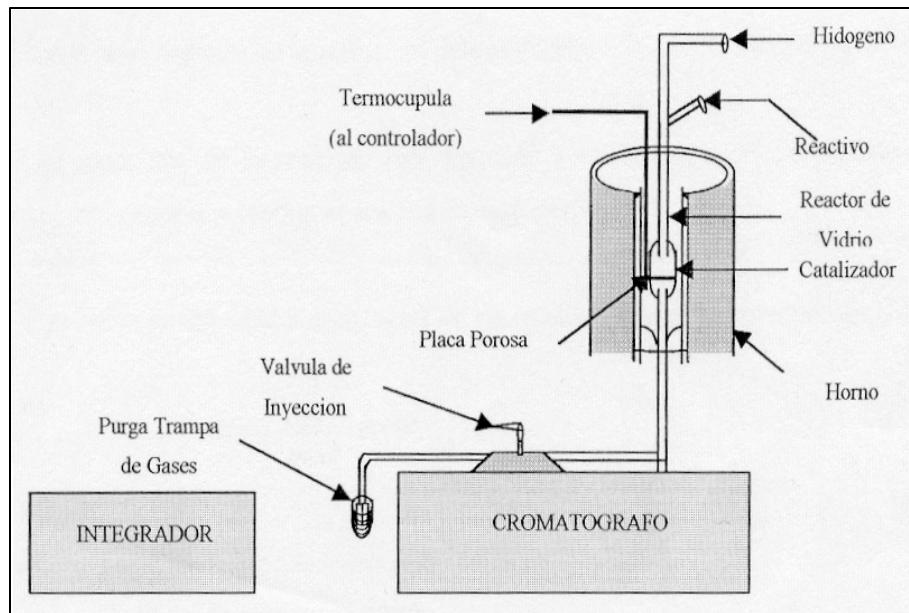


Figura No. 28: Diagrama del equipo para la hidrogenación de tolueno

El reactivo (tolueno) es inyectado a una velocidad constante por el tope del reactor, lo cual es logrado mediante una bomba perfusora y el hidrógeno empleado para la reacción es deshumificado primero para eliminar los restos de vapor de agua que pueda contener, para luego se alimentado por el tope del reactor a un flujo constante.

Los productos que abandonan el reactor se pueden dirigir, dependiendo del destino que quiera asignársele, a un cromatógrafo de gases o a una trampa de gases, mediante una válvula de inyección.

Este cromatógrafo de gases es de marca Hewlett Packard, modelo 5890; que posee una columna capilar OV-101 de 25 metros de longitud, rellena con dimetilsilicona, el cual se encuentra conectado a un registrador analizador marca Hewlett Packard 3396B que reporta el análisis cromatográfico.

La ecuación utilizada para hallar la actividad hidrogenante de los catalizadores es:

$$AH_o = \frac{\left(\frac{X_o}{100}\right) \cdot F}{m_{cat}} \cdot 1000 \quad (26)$$

donde:

AH_o : actividad hidrogenante inicial (mol/g.h)

X_o : conversión inicial (%)

F: flujo de tolueno (mol/h)

m_{cat} : masa de catalizador empleado en la reacción (g)

Esta hidrogenación de tolueno se realizó en reactor de lecho fijo en fase gaseosa a las siguientes condiciones de reacción y análisis:

Condiciones de reacción:

- Temperatura: 110 °C (catalizadores monometálicos), 180°C (catalizadores bimetálicos)
- Presión: 1 atm
- Flujo de tolueno: 4ml/h (para 0,2 g de catalizador)
- Relación de presiones parciales: $P_{H_2}/P_{Tolueno} = 4$
- Velocidad espacial: 17,3 h⁻¹

Condiciones de análisis:

- Presión de la línea:
 - Nitrógeno: 80 psig
 - Hidrógeno: 20 psig
 - Aire: 40 psig
- Presión en la cabeza de la columna: 12 psi
- Flujo total (split vent): 3,12 ml/s
- Flujo de purga (purg vent): 0,33 ml/s
- Temperatura del horno (oven temp): 70 °C
- Temperatura del inyector B: 150 °C
- Temperatura del detector B: 200 °C
- Tiempo de equilibrio: 0,20

- Temperatura máxima del horno: 250 °C
- Zero: 3
- Atenuación (att²): 4
- Velocidad del papel (cht sp): 1
- Área restringida: 0
- Ancho de pico (pk wd): 0,05
- Thrsh: 3
- Tiempo de inyección de los productos al cromatógrafo: 4 s

14.5.- Hidrocraqueo de n-heptano

Con el uso de este método de caracterización se puede encontrar la relación nM/nA (función balance) de los catalizadores, la cual se realizó en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Facultad de Ingeniería Química, U.C.V.; con el mismo equipo empleado para la reacción de hidrogenación de tolueno pero cambiando las condiciones de reacción.

También se realizó utilizando el mismo reactor mencionado anteriormente y en fase gas. Las condiciones de reacción y análisis son:

Condiciones de reacción:

- Temperatura: 300 °C
- Presión: 1 atm
- Flujo de n-heptano: 4ml/h (para 0,2 g de catalizador)
- Relación de presiones parciales: $P_{H_2}/P_{n\text{-heptano}} = 4$
- Velocidad espacial: $13,7 \text{ h}^{-1}$

Condiciones de análisis:

- Presión de la línea:
 - Nitrógeno: 80 psig
 - Hidrógeno: 20 psig

Aire: 40 psig

- Presión en la cabeza de la columna: 8 psi
- Flujo total (split vent): 3,12 ml/s
- Flujo de purga (purg vent): 0,33 ml/s
- Temperatura del horno (oven temp): 70 °C
- Temperatura del inyector B: 150 °C
- Temperatura del detector B: 200 °C
- Tiempo de equilibrio: 0,20
- Temperatura máxima del horno: 250 °C
- Zero: 3
- Atenuación (att²): 4
- Velocidad del papel (cht sp): 1
- Área restringida: 0
- Ancho de pico (pk wd): 0,05
- Thrsh: 3
- Tiempo de inyección de los productos al cromatógrafo: 4 s

15.- Hidrogenación de benceno

Una vez realizadas todas las pruebas de caracterización de los catalizadores, se realizó la reacción de hidrogenación de benceno. El equipo y el reactor a utilizar fueron los mismos que se emplearon para la hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano, variando únicamente las condiciones de reacción y análisis, las cuales fueron:

Condiciones de reacción:

- Temperatura: Variable (120-180 °C para los catalizadores monometálicos y 160-240 °C para los bimetálicos)
- Presión: 1 atm
- Flujo de Benceno: 4ml/h (para 0,2 g de catalizador)

- Relación de presiones parciales: $P_{H_2}/P_{benceno} = 4$
- Velocidad espacial: $17,5 \text{ h}^{-1}$

Condiciones de análisis:

- Presión de la línea:
 - Nitrógeno: 80 psig
 - Hidrógeno: 20 psig
 - Aire: 40 psig
- Presión en la cabeza de la columna: 6,5 psi
- Flujo total (split vent): 3,12 ml/s
- Flujo de purga (purg vent): 0,33 ml/s
- Temperatura del horno (oven temp): 35 °C
- Temperatura del inyector B: 150 °C
- Temperatura del detector B: 200 °C
- Tiempo de equilibrio: 0,20
- Temperatura máxima del horno: 250 °C
- Zero: 3
- Atenuación (att²): 4
- Velocidad del papel (cht sp): 1
- Área restringida: 0
- Ancho de pico (pk wd): 0,05
- Thrsh: 3
- Tiempo de inyección de los productos al cromatógrafo: 4 s

Capítulo III

Presentación y Discusión de Resultados

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la caracterización y pruebas catalíticas realizadas a las muestras de zeolita y alúmina, los cuales son los soportes empleados en este trabajo, y de forma idéntica a los catalizadores metálicos preparados.

16.- Evaluación de las muestras

Después de obtener la zeolita HZSM-5 en forma protónica (cuya preparación se logró según la metodología descrita en el Capítulo II), se realizaron las pruebas de Difracción de Rayos X (DRX) y área superficial con el propósito de revelar el grado de cristalinidad y la condición de la estructura.

16.1.- Difracción de rayos X

Esta prueba se realizó en el Laboratorio de Difracción de Rayos X, ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), con la finalidad de encontrar la cristalinidad y el grado de pureza de los sólidos empleados.

Cabe destacar que se realizaron cinco (5) calcinaciones por separado con el objeto de obtener la cantidad total aproximada de masa de zeolita (20 gramos) necesaria para preparar todos los catalizadores a emplear, debido a que la carga máxima de zeolita permitida en cada reactor de calcinación era de cuatro (4) gramos.

Después de haber calcinado las cinco muestras de zeolita para obtenerla en su forma protónica, se les realizó la Difracción de Rayos X. Con esta prueba se determinó que las mismas no hubieran colapsado durante la calorción y por ende no hubieran perdido su cristalinidad.

Los difractogramas obtenidos se muestran en las Figuras No. 29 y 30. Al ser comparados con el difractograma patrón de la zeolita HZSM-5 (Figura No. 29), se puede observar la presencia de los picos característicos y por ende se confirma la similitud de sus estructuras. La existencia de estabilidad en la línea base de los difractogramas evidencia el alto grado de cristalinidad en los sólidos.

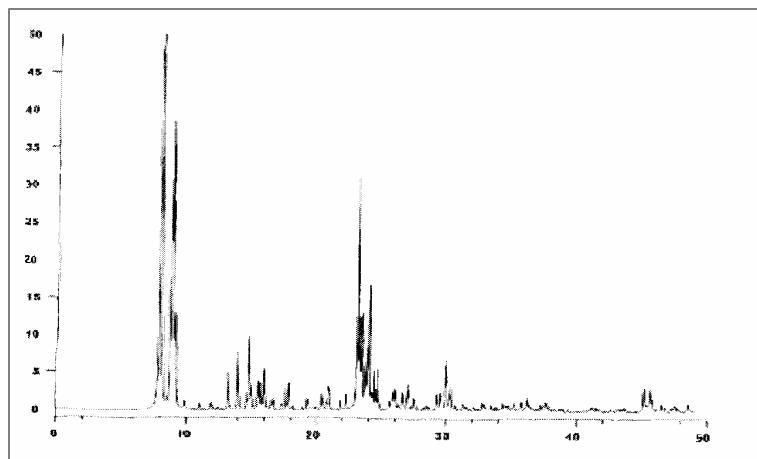


Figura No. 29: Difractograma patrón de la zeolita HZSM-5.

Adicionalmente, en la Figura No. 31 se ilustra el difractograma realizado a la muestra del otro soporte empleado, la alúmina, en la cual se puede observar su carácter amorfo debido a la inestabilidad reflejada en la línea base y a la presencia de picos escasamente definidos.

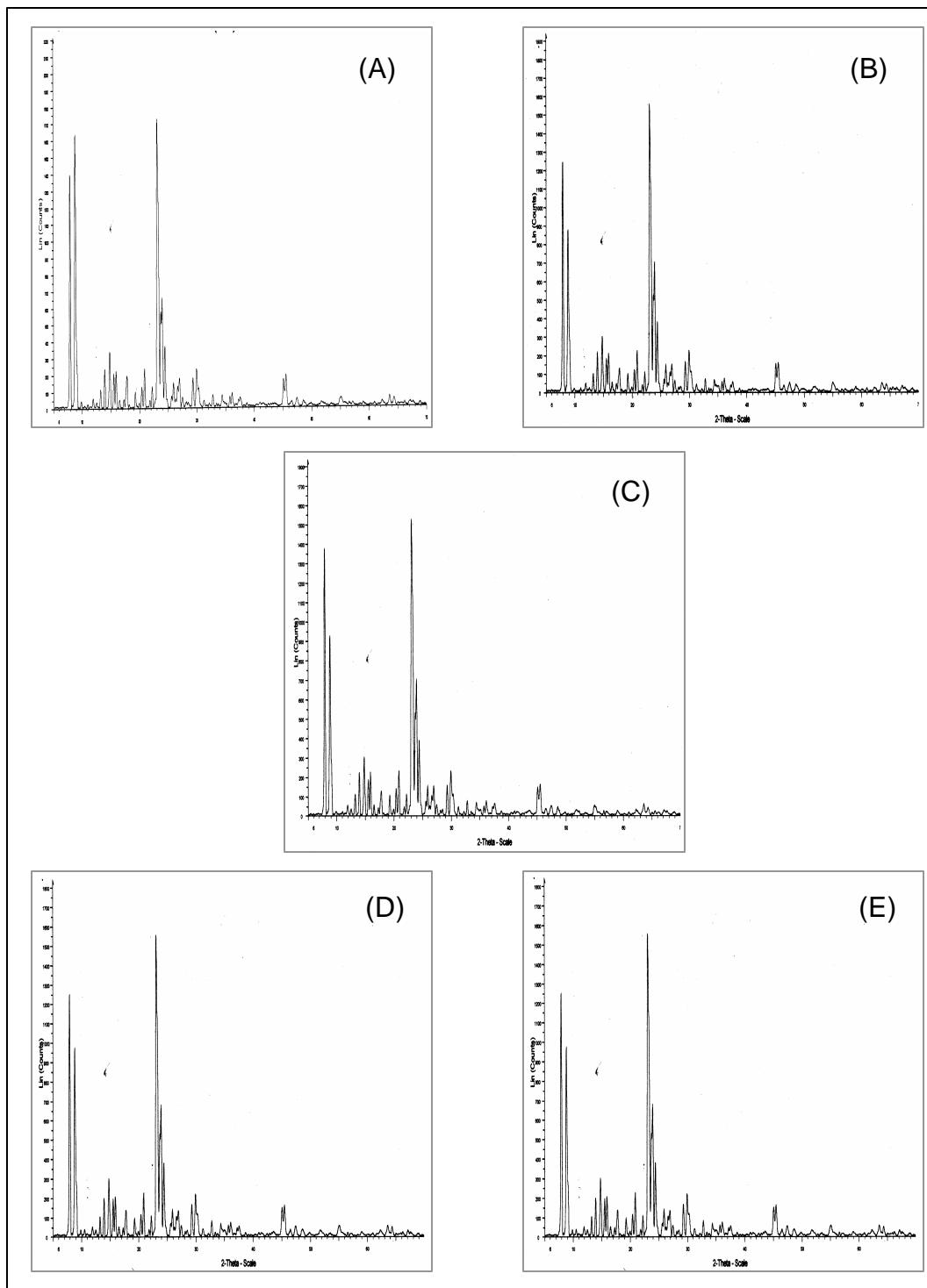


Figura No. 30: Difractogramas de las cinco muestras de la zeolita HZSM-5.

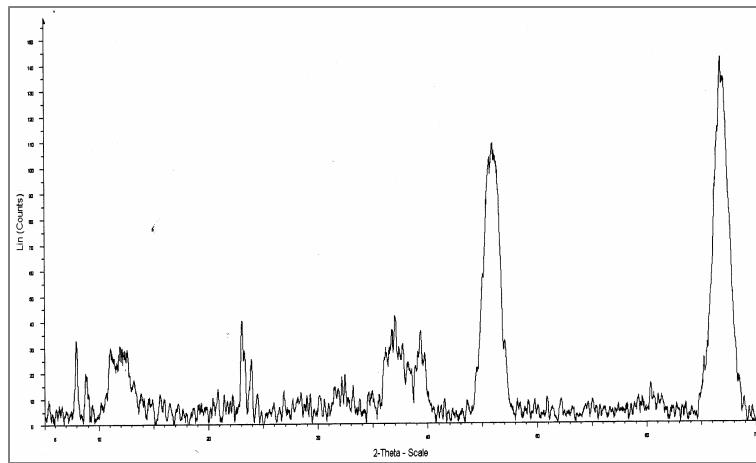


Figura No. 31: Diffractograma de la alúmina (Al_2O_3) empleada.

A la mezcla de ambos soportes empleados (HZSM-5 y Al_2O_3), en una proporción de 50-50 p/p, también se le realizó la Difracción de Rayos X. Como resultado se obtuvo el difractograma mostrado en la Figura No. 32, en el cual se observa la inestabilidad de la línea base producido por el carácter amorfico de la alúmina dispuesta. Cabe destacar que es posible diferenciar los picos característicos de la zeolita aún con la presencia de la alúmina.

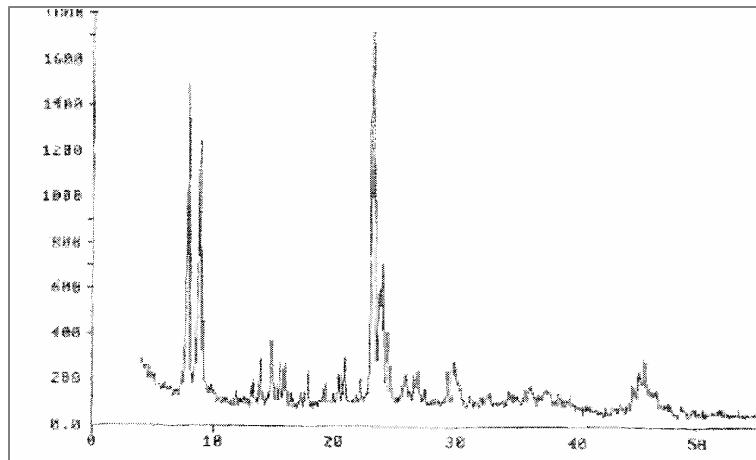


Figura No. 32: Diffractograma de la mezcla HZSM-5 – Al_2O_3 (50-50 p/p)

16.2.- Área superficial específica

La prueba de área superficial específica (ver sección 8.2) se aplicó a cada una de las muestras de zeolita calcinadas con la finalidad de verificar la existencia de poros bloqueados o el colapso de su estructura. Esta prueba fue realizada en el Laboratorio de Catálisis Homogénea del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.).

Según Artola y colaboradores [Artola, 2000], el área superficial específica esperada para la zeolita HZSM-5 corresponde al rango entre 380 y 420 m²/gr. En la Tabla No. 10 se muestran los valores de las áreas superficiales obtenidas para cada una de las muestras calcinadas.

Tabla No. 10: Área superficial específica para las muestras de zeolita HZSM-5 empleadas.

Muestra	Área Superficial Específica (m ² /gr)
A	476
B	463
C	473
D	451
E	437

Se puede apreciar que los valores obtenidos son mayores a los esperados para la zeolita HZSM-5, lo cual es conveniente debido a que mayor área específica involucra una mayor capacidad de adsorción, y por ende se confirma que su estructura no ha colapsado y que no hay obstrucción en sus poros.

Luego de haber verificado el buen estado de cada una de las muestras calcinadas de la zeolita HZSM-5, se procedió a mezclarlas mecánicamente para

así obtener una masa total uniforme necesaria para preparar todos los catalizadores. A esta mezcla se le determinó su área superficial obteniéndose un valor correspondiente a $462 \text{ m}^2/\text{gr}$, el cual es mayor que el esperado, presentando así características similares a las muestras individuales anteriormente mencionadas.

Seguidamente, se determinó el área superficial a la muestra de alúmina a emplear como soporte. Este análisis arrojó un valor de $281 \text{ m}^2/\text{gr}$, el cual corresponde al rango esperado para este tipo de sólido según Artola y colaboradores [Artola, 2000].

Por último, se preparó una mezcla de 50% en peso de la zeolita HZSM-5 y alúmina, a la cual se le midió el área superficial obteniendo un resultado de $352 \text{ m}^2/\text{gr}$, donde el resultado obtenido es congruente debido a que se encuentra entre los valores de la mezcla mecánica de zeolita y el correspondiente a la alúmina.

Con el objetivo de determinar la variación del área superficial específica en función de la cantidad de zeolita empleada, se procedió a representar gráficamente ambos parámetros.

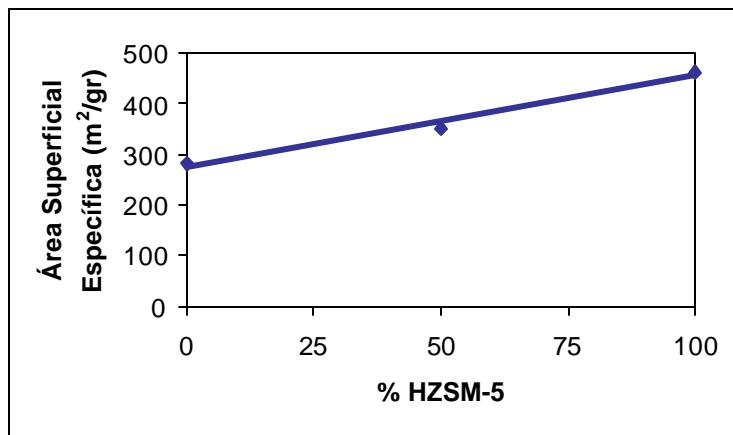


Figura No. 33: Efecto de la proporción de la zeolita HZSM-5
en el valor de área superficial específica

En la Figura Nb. 33 se observa que el área superficial se incrementa a medida que el porcentaje de zeolita HZSM-5 aumenta. Esto corrobora los resultados obtenidos por Artola y colaboradores [Artola, 2000] y Alarcón y colaboradores [Alarcón, 1997], en donde se evidencia la existencia de una dependencia lineal entre el área específica y el porcentaje de zeolita HZSM-5, dado que cada soporte contribuye en modo diferente al área superficial final del catalizador; la zeolita la aumenta mientras que la alúmina la disminuye.

17.- Caracterización de los catalizadores

Una vez obtenida la cantidad necesaria de los soportes a emplear, (ver sección 16.1), se procedió a impregnarlos con platino y/o paladio según la metodología expuesta en las secciones 12.1 y 13.1 del presente trabajo. De esta forma se obtuvo un total de siete catalizadores (ver tabla No. 9), los cuales posteriormente fueron caracterizados. En esta sección se presentan los resultados de los análisis aplicados a estos catalizadores.

17.1.- Área superficial específica

Los siete catalizadores preparados fueron sometidos a la prueba de adsorción de nitrógeno, descrita en la sección 8.2, con el fin de determinar su área superficial específica una vez impregnados con los metales y calcinados con aire.

En la tabla No. 11 se presentan los resultados obtenidos para este análisis. Se puede observar que al comparar los valores de área superficial para los catalizadores impregnados con platino y/o paladio con los obtenidos para los soportes respectivos existen desviaciones porcentuales, que van desde el 3% hasta un 34%.

El área superficial de los catalizadores impregnados es siempre menor que la correspondiente al soporte. Esta variación podría ser debida a la presencia de aglomeraciones de los metales en los sólidos.

Al igual que en el estudio realizado por Artola y colaboradores [Artola 2000], se corrobora que los valores de área superficial para los soportes impregnados son menores con respecto a los soportes sin impregnar.

Tabla No. 11: Área superficial específica para los distintos catalizadores preparados

Catalizador	Área Superficial sin Impregnar (m ² /gr)	Área Superficial Impregnada (m ² /gr)	Porcentaje de Desviación (%)
5% Pd/HZSM-5	462	439	5
5% Pd/Alúmina	281	243	14
5% Pd/Alúmina * - HZSM-5	352	340	3
0,5% Pt/Alúmina * - HZSM-5	352	338	4
1,25% Pd-Pt/HZSM-5	462	427	8
1,25% Pd-Pt/Alúmina	281	185	34
1,25% Pd-Pt/Alúmina (2)	281	218	22

17.2.- Análisis químico

Este análisis llevado a cabo mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica (ver sección 8.4), fue realizado en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, U.C.V.

En la tabla No. 12 se muestran los resultados correspondientes al porcentaje de metal introducido en los soportes empleados, con sus respectivas desviaciones porcentuales.

Tabla No. 12: Contenido de Platino y/o Paladio en los distintos catalizadores preparados

Catalizador	Pt Teórico (%)	Pt Exp. (%)	Pt Desv. (%)	Pd Teórico (%)	Pd Exp. (%)	Pd Desv. (%)
5% Pd/HZSM-5	0	0	0	5	4,68	6
5% Pd/Al ₂ O ₃	0	0	0	5	4,00	20
5% Pd/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	0	0	0	5	1,95	61
0,5% Pt/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	0,5	0,23	54	0	0	0
1,25% Pd-Pt/HZSM-5	0,39	0,28	28	0,86	0,70	19
1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃	0,39	0,35	10	0,86	0,83	3
1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (2)	0,39	0,32	18	0,86	0,68	21

Las mayores desviaciones obtenidas en el contenido de metal fueron para los catalizadores 5% Pd/Al₂O₃-HZSM-5 (61%) y 0,5%Pt/Al₂O₃-HZSM-5 (54%), mientras que las menores se encontraron en los catalizadores 5%Pd/HZSM-5 (6%) y 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃ (3%).

Es importante destacar que estas desviaciones podrían ser debidas al contenido de humedad presente en las sales empleadas para la impregnación de los catalizadores, ya que las mismas estaban inicialmente disponibles en recipientes no herméticamente cerrados. Al contener humedad, la cantidad de sal pesada puede no haber sido la necesaria para la impregnación.

A pesar de los errores experimentales ocurridos, podría considerarse que el método empleado para la impregnación de los metales sobre el soporte fue adecuado, ya que se logró la introducción del metal que estaba presente en la sal.

Tabla No. 13: Relación Si/Al para los diferentes soportes empleados, utilizando 100 mg de muestra.

Soporte	Relación Si/Al
Al ₂ O ₃	0,16
HZSM-5	22,00
HZSM-5/Al ₂ O ₃ (50/50)	0,94

En la tabla anterior (No. 13) se puede observar la relación Si/Al de los diferentes soportes. Es importante señalar que el análisis químico demostró la presencia de Si en la alúmina empleada. El carácter ácido de la zeolita empleada se refleja con el resultado obtenido para dicha relación. Con respecto a la alúmina, el incremento en su acidez y su carácter hidrofóbico es justificado por el alto contenido de aluminio en su estructura.

Cabe destacar que una baja relación de Si/Al no es sinónimo de una alta acidez, ya que pueden existir átomos de aluminio extrarreticulares que no forman sitios ácidos, tal como lo menciona Artola y colaboradores [Artola 2000]. Además, el tipo de acidez (Lewis) en este soporte presenta una fuerza menor en comparación con la acidez (Brönsted) en la zeolita HZSM-5 y por ende no se pueden hacer comparaciones de la relación Si/Al entre estos sólidos. En la figura No. 34 se presentan estos resultados y, como puede apreciarse, a medida que aumenta el porcentaje de zeolita HZSM-5 en el soporte, la relación Si/Al aumenta con una tendencia similar a la encontrada por Artola y colaboradores [Artola 2000].

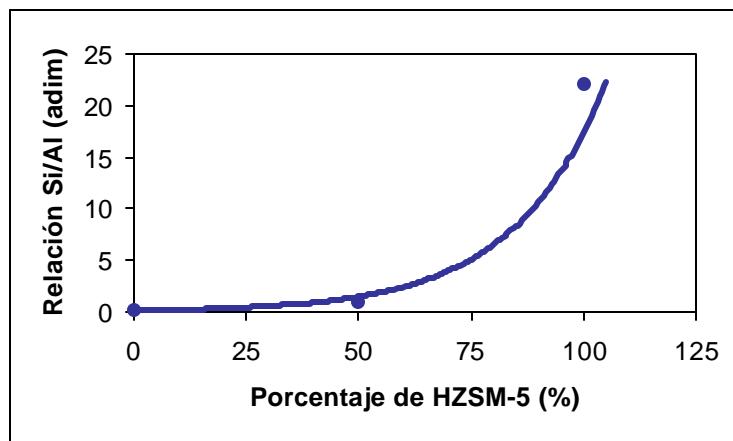


Figura No. 34: Variación de la relación Si/Al en los soportes empleados

Por último, se pudo determinar el número de sitios ácidos y la fórmula de malla (ver apéndice B) para cada uno de los soportes empleados. Estos resultados se muestran en la tabla No. 14.

Tabla No. 14: Números de sitios ácidos para los soportes y fórmula de malla de la zeolita HZSM-5

Soporte	Nº de Sitios Ácidos (nA/g)	Fórmula de Malla
HZSM-5	$3,61 \times 10^{20}$	$\text{H}_4\text{Al}_4\text{Si}_{92}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
HZSM-5/ Al_2O_3 (50/50)	$4,16 \times 10^{21}$	
Al_2O_3	$7,95 \times 10^{21}$	

Cabe destacar que a medida que el contenido de alúmina (Al_2O_3) en el soporte aumenta, el número de sitios ácidos se incrementa. En la figura No. 35 se puede observar con claridad la tendencia lineal para esta relación. Esto era lógico de esperar ya que la alúmina contiene mayor número de sitios ácidos y, al ser adicionada al soporte, incrementa la densidad de los sitios ácidos.

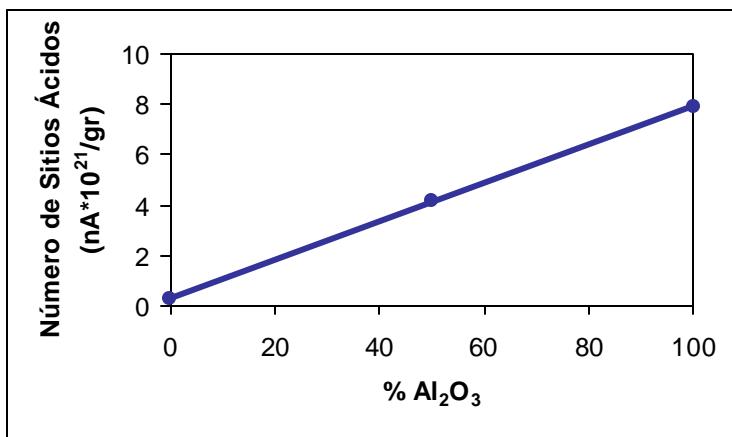


Figura No. 35: Efecto del contenido de Al_2O_3 en el Número de Sitios Ácidos.

17.3.- Hidrogenación de tolueno

La reacción modelo de hidrogenación de tolueno fue realizada sobre cada uno de los catalizadores bifuncionales, preparados con la finalidad de evaluar la actividad hidrogenante de dichos sólidos. Dicha actividad está directamente relacionada con los centros metálicos que posea cada uno de los catalizadores empleados.

La temperatura de reacción para esta prueba catalítica es de 110°C (ver condiciones de reacción en la sección 8.6.1). Cabe destacar que esta temperatura no permitió evaluar la actividad hidrogenante para los catalizadores bimetálicos, debido a la existencia de conversiones despreciables. Por ende, se realizaron varias pruebas a diferentes temperaturas hasta llegar a 180°C, temperatura a la cual se logró apreciar este parámetro de estudio, y a una velocidad espacial constante de 17,4 h^{-1} .

En las figuras No. 36 y No. 37, se reporta la actividad residual para la hidrogenación de tolueno, donde se muestra que los catalizadores se desactivan a diferentes velocidades. Esta actividad residual se define como la relación entre la

actividad hidrogenante correspondiente a un tiempo determinado y la actividad hidrogenante inicial.

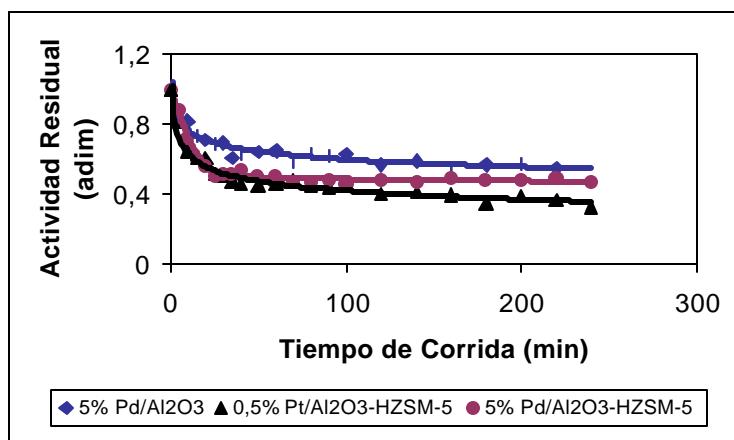


Figura No. 36: Actividad residual para los catalizadores monometálicos

Se puede observar en la figura No. 36 que hay un rápido decrecimiento de la actividad a medida que el porcentaje de zeolita es mayor. Una posible razón para esta tendencia es la formación de compuestos carbonáceos dentro de los poros de la zeolita, los cuales desactivan al catalizador.

Cabe destacar que esta prueba también fue realizada al catalizador 5% Pd/HZSM-5, donde se apreció que este catalizador no hidrogenó altolueno. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Melo [Melo, 1994] y se ratifica también la influencia del tipo de metal empleado en esta reacción, debido a que el paladio posee un comportamiento catalítico diferente al del platino.

Con respecto a los catalizadores bimetálicos preparados, tal como se muestra en la figura No. 37, se observa también la influencia del soporte en la actividad hidrogenante del catalizador, donde la utilización de la zeolita produce nuevamente una disminución de la estabilidad; debido al bloqueo de los microporos por productos carbonáceos, originando que las moléculas de tolueno no puedan acceder fácilmente a los sitios metálicos localizados dentro de la

estructura del sólido. El catalizador 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃, cuyo soporte es alúmina, presentó este mismo comportamiento.

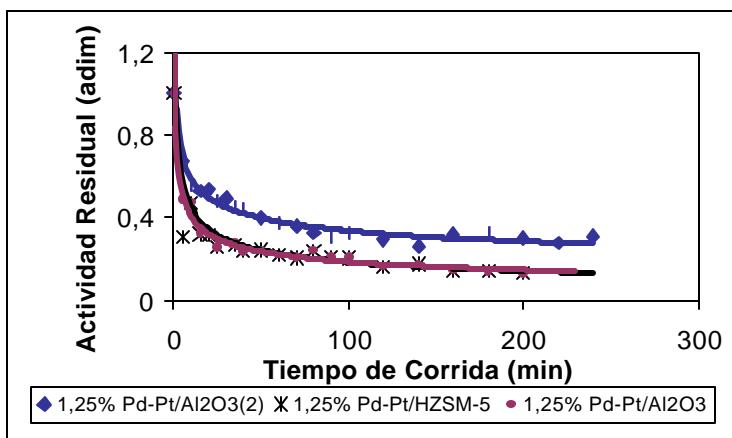


Figura No. 37: Actividad residual para los catalizadores bimetálicos

Con la finalidad de estudiar y comparar la actividad hidrogenante de los diferentes catalizadores preparados, es necesario realizar una extrapolación hasta tiempo cero en los gráficos de conversión en función del tiempo de reacción (ver Apéndice C) para encontrar la actividad hidrogenante inicial, tal como sugiere Melo [Melo, 1994]. Para dichos gráficos, haciendo uso del programa Excel se determinaron estos valores ajustando por mínimos cuadrados polinomiales y extrapolando a cero. En la tabla No. 15 se presenta la conversión y la actividad hidrogenante inicial para los catalizadores empleados para la hidrogenación de tolueno.

Tabla No. 15: Conversión y actividad hidrogenante Inicial de cada uno de los catalizadores preparados.

Catalizador	Conversión Inicial (%)	Actividad Hidrogenante Inicial (mmol*gr ⁻¹ *h ⁻¹)
5% Pd/Al ₂ O ₃	0,73	1,4
5% Pd/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	0,70	1,3
0,5% Pt/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	22,50	42,5
1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃	1,65	3,1
1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (2)	9,50	17,9
1,25% Pd-Pt/HZSM-5	1,66	3,1

En esta tabla se aprecia que el catalizador monometálico más activo para la hidrogenación de tolueno es el 0,5% Pt/Al₂O₃-HZSM-5, con una actividad hidrogenante de 42,5 mmol*gr⁻¹*h⁻¹. Este resultado confirma lo planteado anteriormente y descrito a su vez por Melo [Melo, 1994] y Chupin y colaboradores [Chupin, 2001], los cuales encontraron que el platino es mucho más activo que el paladio (entre 20 y 60 veces aproximadamente). Se presume que esta mayor actividad es debida al comportamiento catalítico de los sitios metálicos, al tamaño de las partículas metálicas, donde generalmente son más grandes las de paladio, y a su ubicación en el soporte.

En el caso de los catalizadores bimétálicos, el mayor valor obtenido para la actividad hidrogenante inicial fue para el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2) alcanzando 17,9 mmol*gr⁻¹*h⁻¹. Al igual que lo discutido en párrafos anteriores, los catalizadores soportados en alúmina presentan una mayor actividad, exceptuando al ya discutido catalizador anómalo 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃.

Por último, al comparar el catalizador monometálico y bimetalico de mayores actividades hidrogenantes iniciales, se observa que el primero presenta una mayor actividad. Estos resultados contradicen a los esperados teóricamente, ya que Fujikawa y colaboradores [Fujikawa,1999], Navarro y colaboradores [Navarro, 2000] y Micheaud-Especel y colaboradores [Micheaud, 2000] concluyen haber conseguido una mayor actividad hidrogenante inicial empleando catalizadores bimétálicos en comparación con sus contrapartes monometálicas. Una posible razón a este hecho podría ser debida al método de preparación del catalizador bimetalico, en donde la manera de introducir los metales en el soporte juega un papel preponderante.

17.4.- Hidrocraqueo de n-heptano

Para cada uno de los catalizadores preparados se realizó la prueba de hidrogenación de n-heptano (ver sección 8.6.2) con la finalidad de obtener la relación de la función balance (nM/nA), ya que esta reacción requiere el empleo de ambos sitios activos del catalizador: metálico y ácido. El equilibrio de esta función debe estar representado para los sitios metálicos por una dispersión óptima del metal y para los sitios ácidos por una acidez moderada del soporte, con el propósito de conseguir como productos primarios a los isómeros monoramificados, los cuales elevan el octanaje de la gasolina.

Los resultados obtenidos para esta reacción modelo son presentados en las figuras No. 38 y No. 39.

A excepción del catalizador 5% Pd/Al₂O₃, los catalizadores monometálicos (figura No. 38) producen un mayor porcentaje de productos de craqueo y un porcentaje muy bajo para los productos monoramificados y birramificados. También se puede apreciar que la producción de compuestos monoramificados y birramificados aumenta a medida que el porcentaje de alúmina en el soporte es incrementado. Ambos resultados concuerdan con los obtenidos por Artola y colaboradores [Artola, 2000].

Para el catalizador (C), a pesar de la existencia de alúmina en el soporte (50% p/p), esta reacción modelo arrojó un alto porcentaje de productos de craqueo (99%).

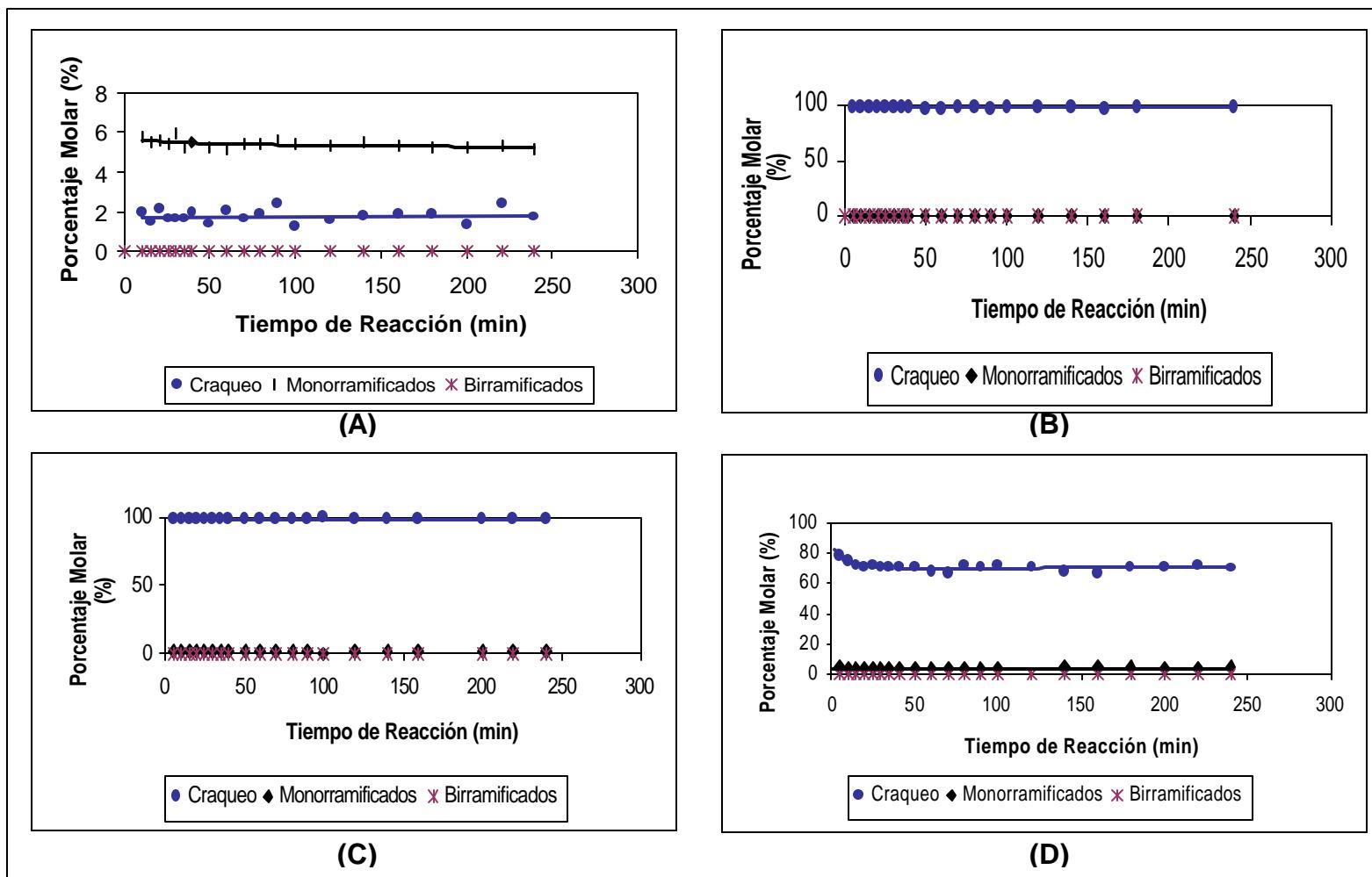


Figura No. 38: Distribución de productos en el hidrocraqueo del n-heptano para los catalizadores monometálicos: (A) 5% Pd/Al₂O₃, (B) 5 % Pd/HZSM-5, (C) 5% Pd/Al₂O₃-HZSM-5 y (D) 0,5% Pt/Al₂O₃-HZSM-5

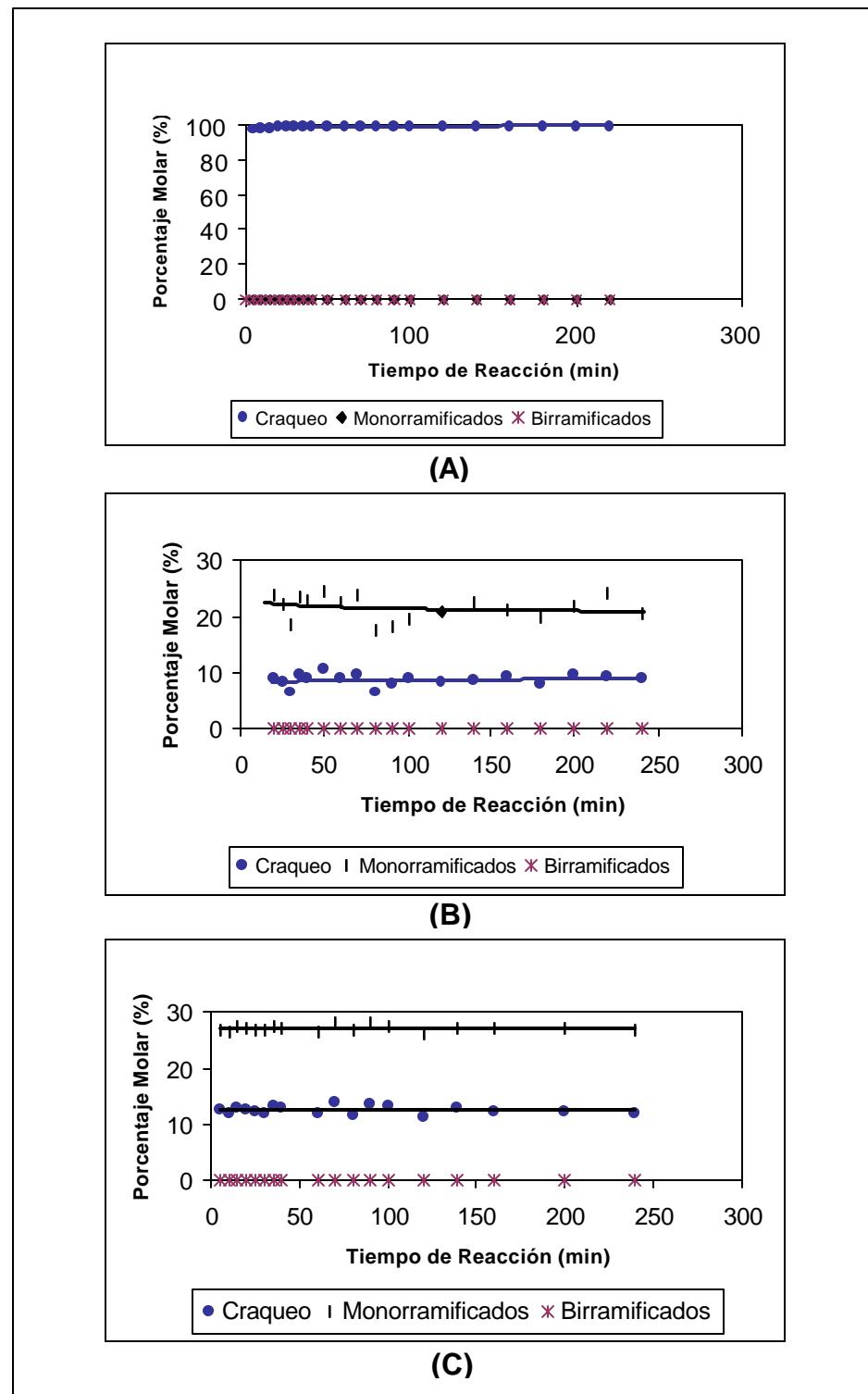


Figura No. 39: Distribución de productos en el hidrocraqueo del n-heptano para los catalizadores bimétálicos: (A) 1,25% Pd-Pt/HZSM-5, (B) 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃ y (C) 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2)

El catalizador que arrojó la mayor producción de isómeros fue el 5% Pd/Al₂O₃ (A), debido a la ausencia de sitios ácidos fuertes capaces de craquear a los isómeros producidos.

En la figura No. 39 se aprecian los resultados obtenidos para los catalizadores bimetálicos. Nuevamente los catalizadores soportados en alúmina producen mayor cantidad de productos monoramificados y, cuando se comparan con los catalizadores monometálicos, ambos soportados en alúmina, se observa que los primeros favorecen el rendimiento y la actividad catalítica hacia estos productos.

Cabe destacar que los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina (B y C) muestran una tendencia similar en la distribución de productos para la reacción de hidrocraqueo de n-heptano. A pesar de que ambos catalizadores fueron realizados en días diferentes pero empleado el mismo procedimiento de preparación, no obtienen los mismos resultados.

Al comparar el catalizador bimetálico 1,25% Pd-Pt/HZSM-5 con su contraparte monometálica 5% Pd/HZSM-5, se encuentra un comportamiento semejante en la distribución de productos, ya que ambos arrojan un alto porcentaje molar de craqueo y una escasa producción de isómeros. Esto podría ser justificado a un posible solapamiento de la función hidro-deshidrogenante de los sitios metálicos por la fuerte acidez de la zeolita.

Los resultados obtenidos anteriormente indican que los catalizadores que contienen zeolita HZSM-5 como soporte favorecen la formación de productos de craqueo, razón por la cual podrían tener una relación nM/nA menor a 0,03 tal como lo señala Guisnet y colaboradores [Guisnet, 1995], debido a la existencia de un gran número de sitios ácidos fuertes capaces de craquear la mayor parte de las moléculas formadas en los sitios metálicos. Para los catalizadores soportados con alúmina, existe una mayor producción en primer orden de isómeros

monoramificados y de segundo los productos de craqueo, donde este comportamiento es característico para una relación nM/nA comprendida entre 0,03 y 0,17, dado que la fuerza ácida de este soporte es menor con respecto a la zeolita.

En la tabla No. 16 se presentan las relaciones isómeros/craqueo (I/C) para un tiempo de corrida de reacción de 120 minutos para cada uno de los catalizadores preparados (ver figuras de Apéndice D). Se puede apreciar que los mayores valores fueron obtenidos empleando los catalizadores 5% Pd/Al₂O₃ (3,130), 1,25 Pd-Pt/Al₂O₃ (2,430) y 1,25 Pd-Pt/Al₂O₃(2) (2,140), este resultado es debido a la mayor producción de isómeros en la reacción en estudio, por lo cual se evidencia una mayor selectividad de estos catalizadores hacia estos productos, lo cual es provocado por la disminución de la acidez del soporte empleado en estos sólidos. Si se comparan con los catalizadores preparados con la zeolita HZSM-5, se advierte que éstos poseen una relación I/C mucho menor, lo cual es razonable dado a que hubo una mayor formación de productos de craqueo. En los catalizadores soportados por la mezcla de los dos sólidos se puede apreciar el aumento de esta relación, lo cual es provocado por la pequeña disminución de la acidez producida por la adición de alúmina, pero a pesar de esto, estos catalizadores son más selectivos hacia los productos de craqueo, dado que la fuerza ácida de la zeolita solapa el efecto que podría causar la alúmina empleada.

Tabla No. 16: Relación de productos isómeros/craqueo para cada uno de los catalizadores preparados

Catalizador Monometálico	Relación I/C (adim)	Catalizador Bimetálico	Relación I/C (adim)
5% Pd/Al ₂ O ₃	3,130	1,25% Pd-Pt/HZSM-5	0,004
5% Pd/HZSM-5	0,008	1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃	2,430
5% Pd/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	0,012	1,25% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (2)	2,140
0,5% Pt/Al ₂ O ₃ -HZSM-5	0,064		

En las figuras No. 40 y No. 41 se puede relacionar el porcentaje de selectividad de los catalizadores empleados en el hidrocraqueo de n-heptano. Tanto para los catalizadores monometálicos como los bimetálicos la presencia de alúmina en su soporte mejora la producción de isómeros de la olefina usada, especialmente los monoramificados, debido a la ausencia de sitios ácidos fuertes capaces de craquear a los isómeros producidos. El contenido de alúmina provoca un incremento en la relación nM/nA , lo cual implica un posible mejoramiento del equilibrio entre las funciones metálicas y ácidas. Un desequilibrio entre ambas funciones ocasiona un mecanismo de reacción donde los procesos de craqueo e isomerización se harán independientes (paralelos), lo cual origina un predominio de los productos de craqueo.

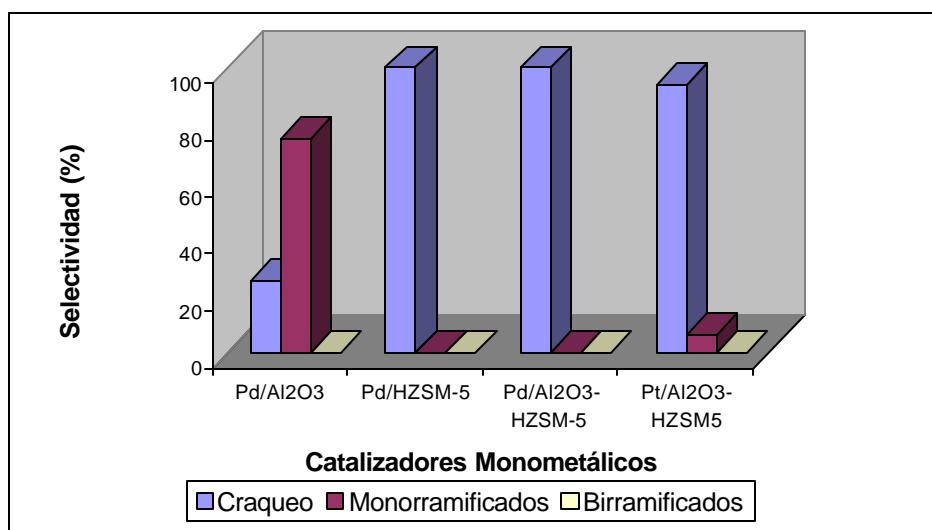


Figura No. 40: Porcentajes de selectividades obtenidos en la reacción de hidrocraqueo de n-heptano empleado catalizadores monometálicos.

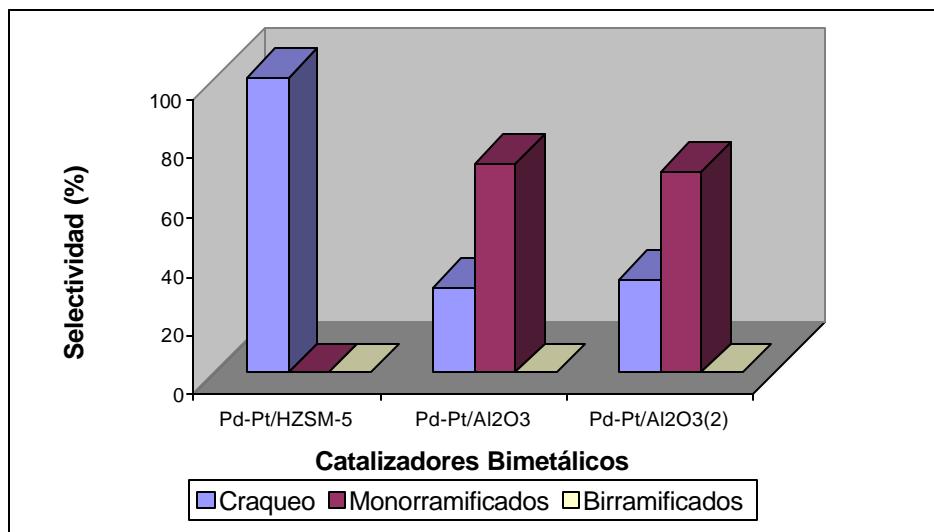


Figura No. 41: Porcentajes de selectividades obtenidos en la reacción de hidrocraqueo de n-heptano empleado catalizadores bimetálicos.

18.- Hidrogenación de benceno

Luego de haber evaluado todos los catalizadores preparados con los métodos fisicoquímicos y catalíticos anteriormente descritos, se procedió a realizar la hidrogenación de benceno con la finalidad de obtener la temperatura óptima de reacción.

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo esta reacción fue a presión atmosférica, a un tiempo espacial constante e igual a 13,7 h⁻¹ y realizando un barrido de temperaturas desde 120°C hasta 180°C para los catalizadores monometálicos y desde 160°C hasta 240°C para los bimetálicos. Esta diferencia en los rangos de temperaturas para ambas clases de catalizadores se debió a que se encontraron conversiones despreciables a temperaturas menores de 160°C para los bimetálicos. Se empleó el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃ para encontrar este rango, pero la cantidad preparada no fue suficiente para llevar a cabo las reacciones a temperaturas superiores a 200°C; razón por la cual surgió la

necesidad de preparar una cantidad adicional del mismo (1,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2)) para poder realizar completamente el barrido de temperaturas propuesto.

Con la finalidad de conseguir la temperatura óptima a la cual debería existir una máxima conversión del aromático, se tomaron los valores de conversión de benceno para un tiempo de reacción de 120 min para las diferentes temperaturas analizadas, empleando para ello las figuras que se encuentran en el Apéndice E. La razón por la cual se tomó ese punto es debido a que al alcanzar el estado estacionario, además de lograr estabilidad fluidodinámica y térmica, se observa que las propiedades del catalizador, como son la estabilidad y actividad, no se ven alteradas y por tanto, la conversión conseguida podría considerarse representativa para la hidrogenación a la temperatura en la cual es llevada a cabo. Esta consideración fue empleada en las figuras No. 42 y 43.

Tal y como se muestra en la figura No. 42, las temperaturas en las que se obtuvo una mayor conversión de benceno en el rango evaluado para los catalizadores monometálicos fueron 160°C para el catalizador de 5% Pd/Al₂O₃ y de 180°C para los de 5% Pd/HZSM-5, 5% Pd/Al₂O₃-HZSM-5 y 0,5% Pt/Al₂O₃-HZSM-5.

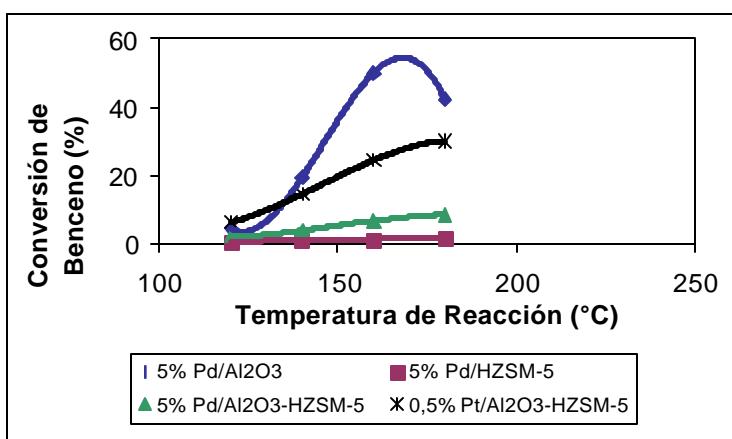


Figura No. 42: Variación de la conversión con respecto a la temperatura para un tiempo de reacción de 120 minutos para los catalizadores monometálicos.

Al comparar los catalizadores con el mismo metal pero con soportes diferentes se puede apreciar que, el que contiene alúmina, presentó mayores conversiones (30 veces aproximadamente) en cada una de las temperaturas evaluadas del rango en estudio con relación al catalizador contenido zeolita, donde el valor máximo de conversión alcanzado fue 50% y 1,6% respectivamente. Una posible causa para este comportamiento podría ser a la dificultad en la difusión del benceno a través del soporte zeolítico debido al menor tamaño de los poros (4 veces menor) con respecto a los de la alúmina, y además a un posible taponamiento de los poros de la estructura zeolítica por la gran cantidad de metal impregnada (5% Pd).

Para los catalizadores con la mezcla de los soportes se encontró en el rango de variables exploradas que ambos alcanzaron conversiones mayores a 180°C. Con el catalizador 0,5% Pt/Al₂O₃-HZSM-5 se logró una conversión del 30%, mientras que con el catalizador 5% Pd/Al₂O₃-HZSM-5 se obtuvo un 9%. Tal resultado podría deberse a la considerable cantidad de paladio impregnada, la cual ocasionaría aglomeraciones o formación de “clusters” y por ende la deficiencia de metal accesible para la hidrogenación del aromático; lo que conlleva a una inadecuada dispersión del metal sobre el soporte.

Al comparar el catalizador 0,5% Pt//Al₂O₃-HZSM-5 con el mismo catalizador preparado por Artola y colaboradores [Artola, 2000], se aprecia que el segundo logró una conversión del 70% a 140°C, mientras que el primero alcanzó 30% a 180°C. Cabe destacar, tal como se pudo observar en los resultados de análisis químico, que este catalizador contiene realmente 0,23 % de platino, lo cual representa una desviación del 54% del valor teórico. La baja conversión obtenida podría estar relacionada con la presencia de poca cantidad de metal en el catalizador, contrastando con los resultados obtenidos por Artola y colaboradores [Artola, 2000], donde la cantidad experimental de metal impregnada es muy cercana a su valor teórico (0,5%). Esto ilustraría que una mayor cantidad de metal

accesible en el catalizador podría mejorar la hidrogenación de benceno a menores temperaturas.

En la figura No. 43 se observa las conversiones obtenidas para cada uno de los catalizadores bimetálicos empleados en la hidrogenación de benceno. La mayor conversión alcanzada fue del 36% por el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃, seguida por un 29% para el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2) y un 0,8% para 1,25% Pd-Pt/HZSM-5. Es importante señalar que estos catalizadores presentan un comportamiento similar al de los monometálicos, debido al fenómeno de difusión anteriormente mencionado.

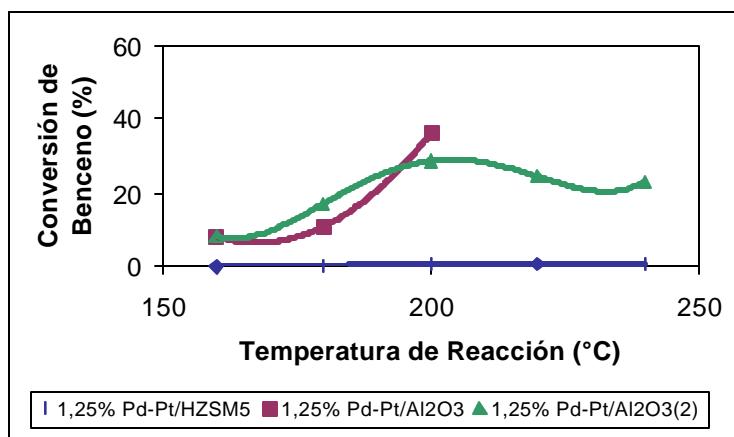


Figura No. 43: Variación de la conversión con respecto a la temperatura para un tiempo de reacción de 120 minutos para los catalizadores bimetálicos.

Con relación a los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina, se aprecia una desviación aproximada del 20% en sus conversiones. Esta discrepancia en los resultados obedecería probablemente a la disparidad en el contenido de los metales presentes en ambos, tal como se reseña en los resultados de análisis químico.

Al realizar una comparación cualitativa entre los catalizadores 5% Pd/Al₂O₃ y 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2), se observa que el primero mejoró la conversión del benceno con relación al segundo a una temperatura menor (160 °C). Este

resultado probablemente se justificaría ya que la hidrogenación del hidrocarburo se ve favorecida por la presencia de un mayor contenido de metal impregnado en el soporte.

Para los catalizadores 0,5% Pt/Al₂O₃-HZSM-5 y 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃-HZSM-5(2) se lograron porcentajes de conversiones similares (30%) a diferentes temperaturas, 180 °C y 200 °C respectivamente. Para este caso, el hecho de adicionar paladio no mejora la conversión de un catalizador con respecto al otro, por las consideraciones anteriormente presentadas.

Para el catalizador 5% Pd/Al₂O₃ se puede observar que la máxima conversión se alcanzó a una temperatura de 160 °C. Con respecto a los restantes catalizadores monometálicos, se aprecia que tienden a conseguir una conversión mayor a temperaturas superiores pero cercanas a los 180 °C y se espera posteriormente un descenso de la misma.

Para los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina, se alcanzó una conversión máxima del 29% a 200°C con el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2) y se obtuvieron conversiones despreciables para los catalizadores 5% Pd/HZSM-5 y 1,25% Pd-Pt/HZSM-5.

En términos generales, se podría afirmar que el mejor catalizador empleado para la reacción de hidrogenación de benceno en el rango de variables estudiadas, fue el monometálico 5% Pd/Al₂O₃, debido a que obtuvo una mayor conversión a una menor temperatura de reacción (50% a 160 °C).

Finalmente, las figuras No. 42 y No. 43 muestran que la conversión de la reacción alcanza un máximo para el rango de temperaturas estudiado, lo cual es común en las reacciones reversibles exotérmicas, como es el caso de la hidrogenación de aromáticos. Para los catalizadores 5% Pd/HZSM-5, 5% Pd/Al₂O₃-HZSM5-5, 0,5% Pt/Al₂O₃-HZSM-5 y 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃, se observa que

si se amplía el barrido de temperaturas (mayor a 180°C) muy probablemente logren también una conversión máxima.

Capítulo IV

Conclusiones

El estudio realizado sobre la síntesis y caracterización de catalizadores metálicos con diferentes soportes para las reacciones de hidrogenación de aromáticos, en la gama de las condiciones experimentales de este trabajo, permite concluir lo siguiente:

- Los difractogramas obtenidos para la zeolita HZSM-5 presentaron estabilidad en su línea base, evidenciando su alto grado de cristalinidad, y para la alúmina se obtuvo una línea base inestable y presencia de picos escasamente definidos, lo cual revela su carácter amorf.
- Las áreas superficiales obtenidas para las muestras de zeolita HZSM-5 fueron mayores a las esperadas, lo que confirma una adecuada estructura.
- El área superficial específica de los catalizadores impregnados fue siempre menor que la correspondiente al soporte respectivo, con desviaciones entre 3% y 34%, lo cual podría deberse a la aglomeración del metal impregnado.
- El contenido de Paladio y Platino en los distintos catalizadores preparados, obtenidos por espectroscopía de absorción atómica, fue siempre menor al esperado (hasta 61% por debajo de los valores teóricos). Estas desviaciones fueron debidas a que no se tomó en cuenta el contenido de humedad de las sales utilizadas.

- El método empleado para la impregnación de los metales sobre el soporte fue adecuado, ya que se logró la introducción del metal.
- Como era de esperarse, los números de sitios ácidos obtenidos para los soportes se incrementan a medida que aumenta el contenido de alúmina.
- Al estudiar la actividad residual para la hidrogenación de tolueno, tanto para los catalizadores monometálicos y bimetálicos, se encontró que el que tiene una mayor actividad es 0,5% Pt/Al₂O₃-HZSM-5 y la menor para 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2) y 1,25% Pd-Pt/HZSM-5.
- Se encontró que el catalizador 0,5% Pt/Al₂O₃-HZSM-5 presentó la mayor actividad hidrogenante (42,5 mmol/gr*h) para la reacción de hidrogenación de tolueno, debido a que el platino es mucho más activo que el paladio.
- Para la reacción de hidrogenación de tolueno, se encontró que a menor porcentaje de alúmina en el soporte se producía una menor desactivación del catalizador.
- En el hidrocraqueo del n-heptano, los catalizadores preparados favorecen la formación de productos de craqueo, a excepción de los catalizadores 5% Pd/Al₂O₃, 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃ y ,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2), los cuales originan mayoritariamente productos de isomerización, debido a la acidez moderada de la alúmina.
- La mayoría de los catalizadores analizados tienen una baja relación nM/nA, valor que se incrementa al aumentar el contenido de alúmina en el soporte.

- Para la reacción de hidrogenación de benceno en fase gaseosa, se encontró que el catalizador 5% Pd/Al₂O₃ alcanzó la máxima conversión (50%) a 160 °C y a presión atmosférica.
- El contenido y la dispersión del metal en los catalizadores estudiados juega un papel primordial en el proceso de hidrogenación, por influir éstos en la actividad hidrogenante de los sólidos.
- De los catalizadores analizados, se encontró que el soporte adecuado para la reacción de hidrogenación de benceno es la alúmina, debido a que no presenta dificultad para la difusión del reactivo a través de sus poros.
- La conversión de la reacción de hidrogenación de benceno exhibe un máximo como función de la temperatura, lo cual es común en las reacciones reversibles exotérmicas.

Recomendaciones

Se plantean las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones:

- Evitar el contenido de humedad en las sales a emplear, con el objetivo de asegurar una adecuada impregnación de la cantidad de metal en el soporte.
- Aplicar las técnicas de termodesorción programada de amoníaco y piridina para realizar un análisis de la acidez, con el objeto de verificar la presencia de sitios ácidos de Brönsted y/o de Lewis.
- Efectuar la técnica de microscopía electrónica de transmisión a todos los catalizadores preparados con la finalidad de observar la dispersión de los metales sobre los soportes empleados.
- Se recomienda verificar periódicamente el estado de todas las conexiones existentes del equipo empleado, ya que debido al uso continuo pueden desgastarse dando cabida a fugas considerables que pueden afectar el resultado de la reacción en estudio.
- Resultaría conveniente la instalación de un controlador digital de temperatura más sensible, con el fin de evitar las fluctuaciones de este parámetro.
- Con la finalidad de realizar una medición de flujos gaseosos más exacta, se sugiere instalar un medidor de flujo que proporcione mediciones mas precisas.

Bibliografía

- [Alarcón, 1997] W. Alarcón, A. Díaz: *Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/Soporte (HZSM5- g - Al₂O₃) para la reacción de hidrogenación de benceno en fase líquida*, TEG, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, 1997, pp 19 – 60.
- [Artola, 2000] D. Artola, E. M. De Luca: *Síntesis y caracterización de catalizadores de tipo Pt/soporte (HZSM-5-Al₂O₃) para reacciones de hidrogenación de aromáticos*, TEG, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, 2000, pp 57 – 110.
- [Barrow, 1976] G. Barrow: *Química Física*, 3ra. Edición, Editorial Reverté, España, 1976.
- [Blanco, 1976] J. Blanco, R. Linarte: *Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales*, Trillas, 1^{era} edición, 1976.
- [Bludau, 1998] H. Bludau, H. G. Karge, W. Nielsen: *Microporous and Mesoporous Materials*, 22, 1998, 297-308.
- [Bol, 2001] <http://www.bol.bg/zeoweb/zindex.htm#zdesor>
- [Chem, 2001] <http://www.chem.ualberta.ca/courses/plambeck/>
- [Chupin, 2001] J. Chupin, N.S. Gnepp, S. Lacombe, M. Guisnet: *Applied Catalysis A: General*, 206, 2001, 43-56.

- [Cocke, 1984] D. Cocke, E. Johnson, R. Merrill: *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 26 (2), 1984, 163-231.
- [Datka, 1986] J. Datka, E. Tuznik : *Journal of Catalysis*, 102, 1986, 43-51.
- [Degnam, 2000] T. F. Degnam: *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36, 2000, 245-252.
- [Droguett, 1983] S. Droguett: *Elementos de Catálisis Heterogénea*, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C., 1983, pp 35 – 41.
- [Froment, 1979] G. F. Froment & Biscoff: *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, New York, 1979.
- [Fujikawa, 1999] T. Fujikawa, K. Tsuji, H. Mizuguchi, H. Godo, K. Idei, K. Usui: *Catalysis Letters*, 63, 1999, 27-33.
- [García, 1999] L. V. García: *Transformación de aromáticos sustituidos sobre catalizadores zeolíticos*, Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, 1999, pp 20-37.
- [Germain, 1980] J. E. Germain: *Conversión Catalítica de Hidrocarburos*, Editorial Trillas, México, 1980.
- [Giannetto, 1980] G. Giannetto: Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales, EdIT, Caracas, 1990, pp 3 - 44.

- [González, 1999] J. González: *Hidroisomerización de n-octano sobre catalizadores bifuncionales y bimetálicos del tipo Pt/HY, Pt/Hbeta y Pt-Cu/HY*, TEG, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, 1999, pp 29 – 48.
- [Guisnet, 1995] M. Guisnet, C. Thomazeau, J. L. Lemberton: *Journal of Catalysis*, 151, 1995, 102-110.
- [Gunter, 1997] P. Gunter, W. Niemantsverdriet, F. Ribeiro, G. Somorjai: *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 39 (1 & 2), 1997, 77-168.
- [Hernández, 1995] S. Hernández: *Estudio de catalizadores de hidroconversión de n-C₇: Preparación, caracterización fisicoquímica y catalítica*, TEG, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 1995, pp 15 – 59.
- [Kirk, 1962] Kirk - Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, The Interscience Encyclopedia, INC., Vol. 3, New York, 1962, pp 177 – 195.
- [Knözinger, 1978] H. Knözinger, P. Ratnasamy: *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 17 (1), 1978, 31-70.
- [Kokotalilo, 1978] G. T. Kokotalilo, S. L Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier: *Nature*, 272, 1978, 437-438.
- [Lungstein, 1998] A. Lungstein, A. Jentys, H. Vinek : *Applied Catalysis A : General*, 166, 1998, 29-38.
- [Lure, 2001] <http://www.lure.u-psu.fr/section/chimie/>

- [Marcano, 1982] D. Marcano, L. Cortés: *Química Orgánica*, Editorial Reverté S.A., Tomo 2, España, 1982.
- [Marzuka, 1991] S. Marzuka : *Hidrogenación catalítica de aromáticos: Efectos de sustituyentes y de aditivos sobre la actividad catalítica*, Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, 1991, pp 6 - 13.
- [Mc Ketta, 1977] McKetta: *Encyclopedia of Chemical Processing and Desing*, Vol. 6, USA, 1977, pp 420 – 460.
- [Mchhpi, 2001] [http://mchhpi.ch.man.ac.uk/~mbdtscw/transfer_html/node7.html](http://mchhpi.ch.man.ac.uk/~mbdtscw/transfer_html/nоде7.html)
- [Melo, 1994] L. Melo: *Transformation selective de L' acétone en Methylisobutylcétone sur des catalyseurs Pt et PdHZSM-5*, Tesis Doctoral, Universidad de Poitiers, 1994, pp 10 – 52.
- [Micheaud, 2000] C. Micheaud-Especel, D. Basin, M. Guérin, P. Marécot, J. Barbier : *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 69 (2), 2000, 209-216.
- [Morterra, 1996] C. Morterra, G. Magnacca: *Catalysis Today*, 27, 1996, 497-532.
- [Navarro, 2000] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro: *Journal of Catalysis*, 189, 2000, 184-194.
- [Nrel, 2001] <http://www.nrel.gov/measurements/tem.html>

- [Olson, 1980] D. H. Olson, W. O. Haag, R. M. Lago: *Journal of Catalysis*, 61, 1980, 390-396.
- [Perry, 1992] R. Perry: *Manual del Ingeniero Químico*, Mc Graw-Hill, 3^{era} edición, Tomo II. México, 1992, pp 4 – 17.
- [Pinna, 1998] F. Pinna: *Catalysis Today*, 41, 1998, 129-137
- [Rylander, 1967] P. Rylander: *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, 1967.
- [Sato, 1997] H. Sato: *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 39 (4), 1997, 395-424.
- [Scherzer, 1989] J. Scherzer: *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 31 (3), 1989, 249-253.
- [Stanislaus, 1994] A. Stanislaus, B. Cooper: *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 36 (1), 1994, 75-123.
- [Utelbayev, 1996] B.T. Utelbayev, V.I. Kelarev, M.N. Yermakhanov, V.N. Koshelev: *Petroleum Chemistry*, 4 (36), 1996, 327-330.
- [Velásquez, 1997] D. Velásquez: *Transformación de acetona en metil-isobutil-cetona sobre catalizadores bifuncionales del tipo bimetálico Pt-Cu/HZSM-5*, TEG, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, 1997, pp 29 – 41.
- [Wade, 1993] L. G. Wade: *Química Orgánica*, Prentice Hall Hispanoamericana, 2^{da} edición, México, 1993, p.p. 24-31.

- [Wecksler, 1991] M. Wecksler: *Hidrogenación catalítica homogénea de algunos sustratos insaturados utilizando complejos de rutenio*, TEG, Facultad de Ciencias, 1991, pp 7 – 24.
- [Yasuda, 1998] H. Yasuda, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura: *Catalysis Letters*, 54, 1998, 23-27.
- [Yasuda, 1999] H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura: *Catalysis Today*, 50, 1999, 63-71.

Apéndice A

Procedimiento para el uso del cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890

Para Iniciar:

1. Verificar que las válvulas de Aire, Hidrógeno (H_2) y Nitrógeno (N_2) estén cerradas.
2. Abrir los cilindros de Aire, Hidrógeno y Nitrógeno.
3. Abrir la válvula de Nitrógeno y dejarlo circular por lo menos 5 minutos en el cromatógrafo.
4. Encender el cromatógrafo.
5. En el panel de control del cromatógrafo, encender (colocar en “ON”) las opciones: OVEN, DET B, INJ B y DET.
6. Esperar hasta que DET B supere los 100°C y, además, DET (SIG 1) sea menor de 500.
7. Encienda el integrador y asegúrese de ingresar las condiciones
8. Abrir las válvulas de Hidrógeno y Aire.
9. Presione la opción SIG 1 y observe el valor registrado.
10. Levantar la tapa superior del cromatógrafo.
11. Empleando un yesquero, encienda el detector manteniendo presionado el botón ING brevemente.
12. Verifique que el valor de SIG 1 haya variado, constando así que el detector se ha encendido. De lo contrario, proceda a realizar nuevamente el paso N°10.
13. Esperar hasta que la señal (SIG 1) se estabilice. Esto puede tardar varios minutos.
14. Para verificar la estabilidad de la señal, presione la tecla START en el panel de control y observe la línea vertical que el integrador comenzará a imprimir. Si la línea no está completamente alineada, presione la tecla STOP y espere unos minutos más (10 minutos como mínimo). Repita este procedimiento las veces que sean necesarias hasta que se obtenga en el integrador una línea completamente vertical.

Para Finalizar:

15. Apagar el integrador.
16. Apagar (colocar en “OFF”) las opciones: OVEN, DET B, INJ B y DET.
17. Cerrar las válvulas de Hidrógeno y Aire.
18. Cerrar los cilindros de Aire, Hidrógeno y Nitrógeno.
19. Esperar hasta que la temperatura del horno (OVEN) sea menor a 30°C para apagar el cromatógrafo.
20. Cerrar válvula de Nitrógeno.

Apéndice B

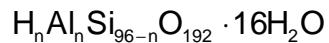
Cálculo de sitios ácidos y fórmula de malla

- Para la determinación de número de sitios ácidos por gramo de muestra se utiliza la siguiente ecuación:

$$nA = \frac{\text{moles Al} \cdot N^{\circ} \text{ Avogadro}}{\text{masa catalizador}} \quad (27)$$

- Cálculo de la fórmula de malla [González, 1999]:

La fórmula de malla para la zeolita HZSM-5 es:

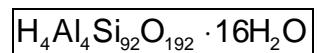


Donde n es el número de átomos de aluminio

$$\frac{Si}{Al} = 22 \quad (28)$$

$$Si + Al = 96 \quad (29)$$

De estas dos ecuaciones se tiene que Al = 4; es decir n = 4, por tanto la fórmula de malla es:



Apéndice C

Hidrogenación de tolueno para los diferentes catalizadores preparados

Condiciones de reacción:

- Temperatura: 110 °C (catalizadores monometálicos), 180°C (catalizadores bimetálicos)
- Presión: 1 atm
- Flujo de tolueno: 4ml/h (para 0,2 g de catalizador)
- Relación de presiones parciales: $P_{H_2}/P_{Tolueno} = 4$
- Velocidad espacial: 17,3 h^{-1}

Condiciones de análisis:

- Presión de la línea:
 - Nitrógeno: 80 psig
 - Hidrógeno: 20 psig
 - Aire: 40 psig
- Presión en la cabeza de la columna: 12 psi
- Flujo total (split vent): 3,12 ml/s
- Flujo de purga (purg vent): 0,33 ml/s
- Temperatura del horno (oven temp): 70 °C
- Temperatura del inyector B: 150 °C
- Temperatura del detector B: 200 °C
- Tiempo de equilibrio: 0,20
- Temperatura máxima del horno: 250 °C
- Zero: 3
- Atenuación (att²): 4
- Velocidad del papel (cht sp): 1
- Área restringida: 0
- Ancho de pico (pk wd): 0,05
- Thrsh: 3
- Tiempo de inyección de los productos al cromatógrafo: 4 s

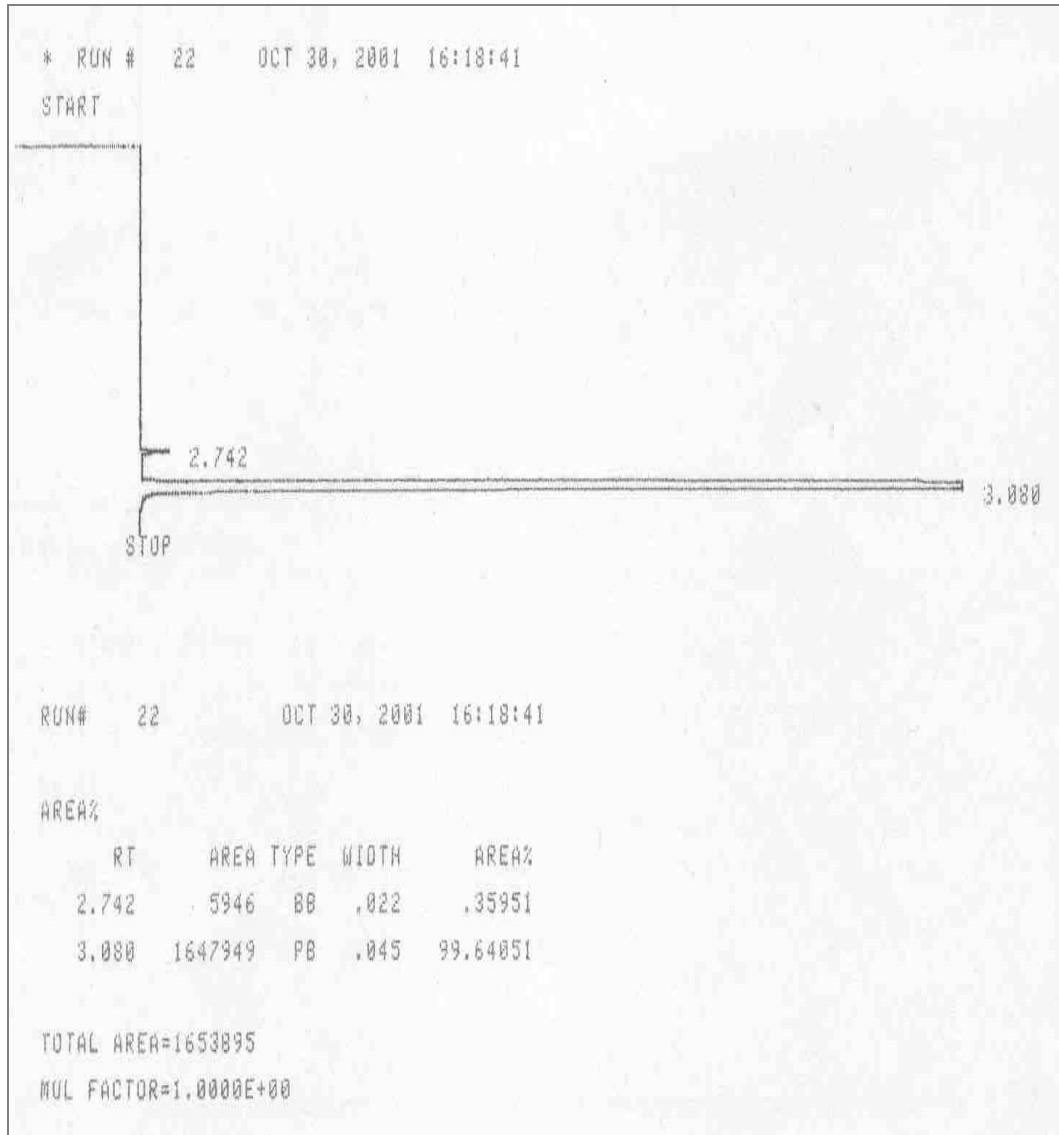


Figura No. 44: Cromatograma correspondiente a la reacción de hidrogenación de tolueno

Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)	Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)
5	0,5932	70	0,4577
10	0,5306	80	0,4476
15	0,5129	90	0,4569
20	0,4982	100	0,4114
25	0,5046	120	0,4284
30	0,4408	140	0,4008
35	0,4596	160	0,4105
40	0,4647	180	0,4142
50	0,4682	200	0,4001
60	0,4242	220	0,5932

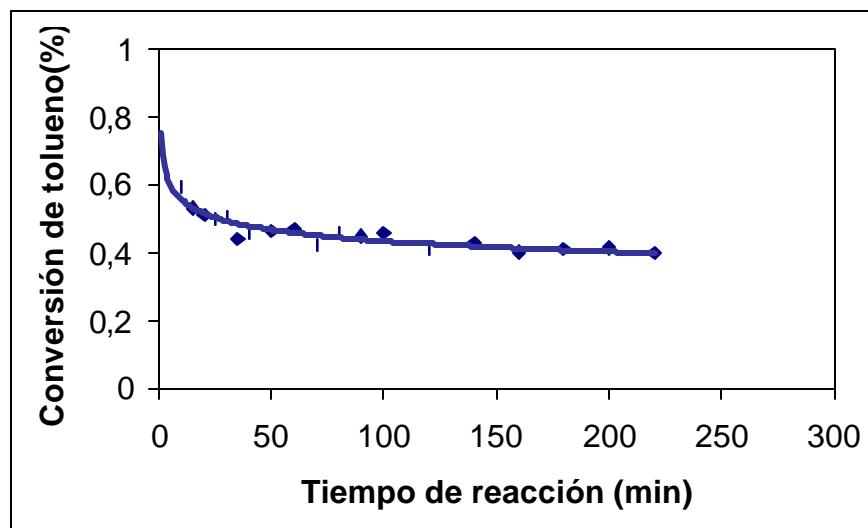


Figura No. 45: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 5% Pd/Al₂O₃

Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)	Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)
5	0,6126	80	0,3306
10	0,5069	90	0,3366
20	0,3907	100	0,3166
25	0,3518	120	0,3341
30	0,3623	140	0,3312
35	0,3613	160	0,3473
40	0,3777	180	0,3395
50	0,3497	200	0,3332
60	0,3511	220	0,3447
70	0,3280	240	0,3309

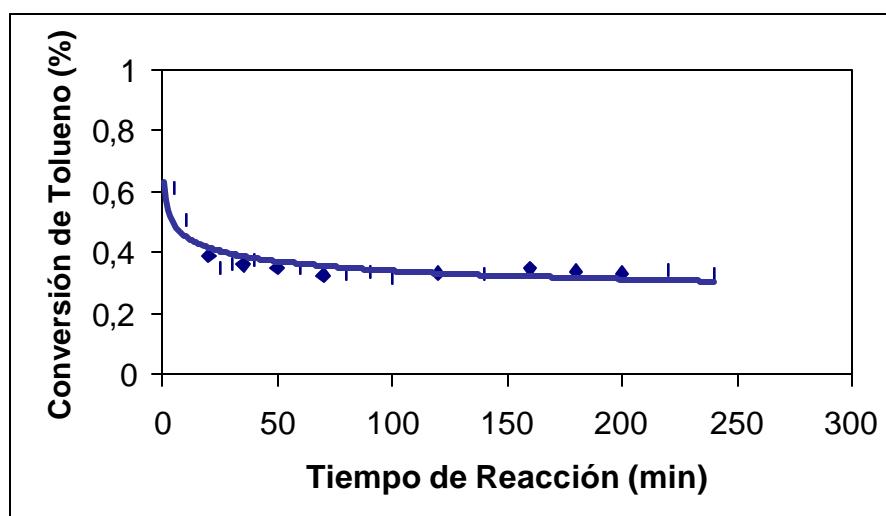


Figura No. 46: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 5% Pd/Al₂O₃ – HZSM-5

Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)	Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)
5	18,3969	80	10,1597
10	14,5298	90	9,8593
15	12,1199	100	10,2364
20	13,6649	120	9,0630
25	11,6179	140	9,2969
30	11,2999	160	8,8750
35	10,7493	180	7,8904
40	10,2849	200	8,6887
50	10,1217	220	8,1720
60	10,2946	240	7,3447
70	10,8915		

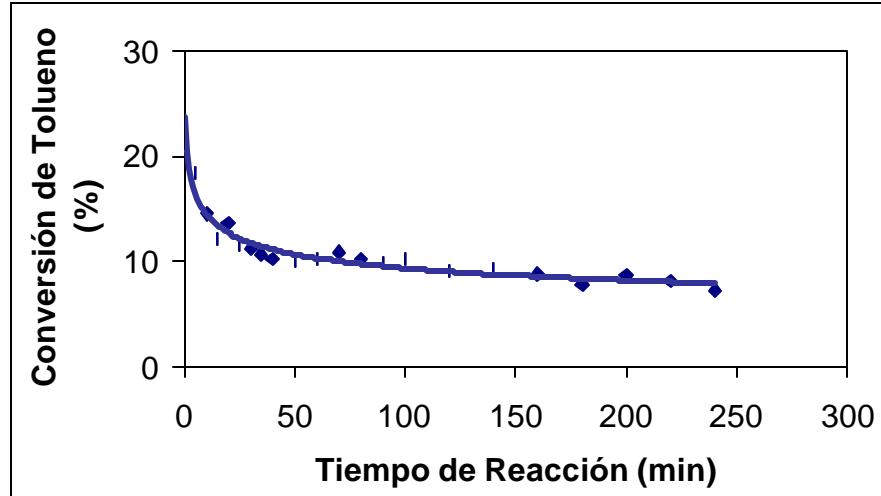


Figura No. 47: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 0,5% Pt/Al₂O₃ – HZSM-5

Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)	Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)
5	0,5047	70	0,3421
10	0,7805	80	0,3965
15	0,5307	90	0,3444
20	0,5264	100	0,3403
25	0,4230	120	0,2724
30	0,4730	140	0,2904
35	0,4493	160	0,2370
40	0,3905	180	0,2347
50	0,4008	200	0,2194
60	0,3639		

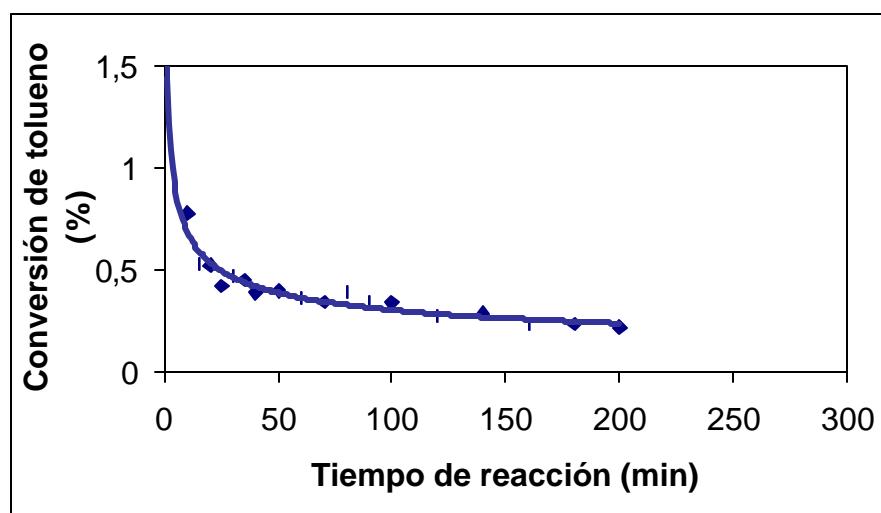


Figura No. 48: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 1,25% Pd-Pt/HZSM-5

Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)	Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)
5	0,8047	70	0,3421
10	0,7805	80	0,3965
15	0,5307	90	0,3444
20	0,5264	100	0,3403
25	0,4230	120	0,2724
30	0,4730	140	0,2904
35	0,4493	160	0,2370
40	0,3905	180	0,2347
50	0,4008	200	0,2194
60	0,3639		

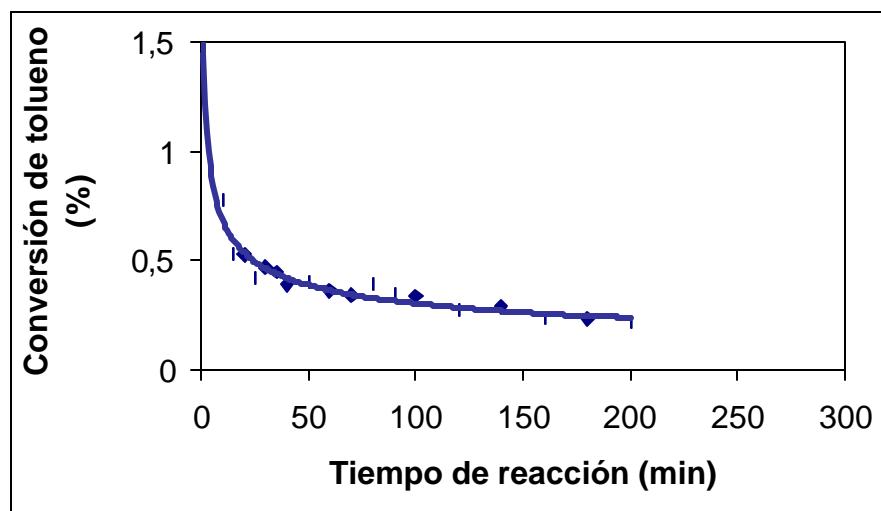


Figura No. 49: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃

Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)	Tiempo (min)	Conversión Tolueno (%)
5	6,3565	80	3,1006
10	5,3191	90	2,8971
15	5,0105	100	3,0644
20	5,0740	120	2,7564
25	4,5552	140	2,4815
30	4,7057	160	3,0237
35	4,3191	180	3,0661
40	4,1825	200	2,8450
50	3,7879	220	2,6531
60	3,5616	240	2,9362
70	3,4223		

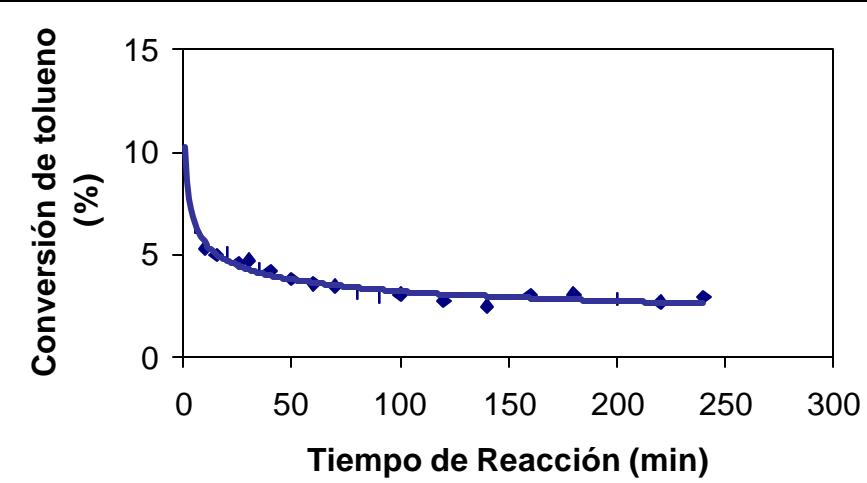


Figura No. 50: Hidrogenación de tolueno para el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2)

Apéndice D

**Hidrocraqueo de n-heptano para los diferentes
catalizadores preparados**

Condiciones de reacción:

- Temperatura: 300 °C
- Presión: 1 atm
- Flujo de n-heptano: 4ml/h (para 0,2 g de catalizador)
- Relación de presiones parciales: $P_{H_2}/P_{n\text{-heptano}} = 4$
- Velocidad espacial: 13,7 h^{-1}

Condiciones de análisis:

- Presión de la línea:
 - Nitrógeno: 80 psig
 - Hidrógeno: 20 psig
 - Aire: 40 psig
- Presión en la cabeza de la columna: 8 psi
- Flujo total (split vent): 3,12 ml/s
- Flujo de purga (purg vent): 0,33 ml/s
- Temperatura del horno (oven temp): 70 °C
- Temperatura del inyector B: 150 °C
- Temperatura del detector B: 200 °C
- Tiempo de equilibrio: 0,20
- Temperatura máxima del horno: 250 °C
- Zero: 3
- Atenuación (att²): 4
- Velocidad del papel (cht sp): 1
- Área restringida: 0
- Ancho de pico (pk wd): 0,05
- Thrsh: 3
- Tiempo de inyección de los productos al cromatógrafo: 4 s

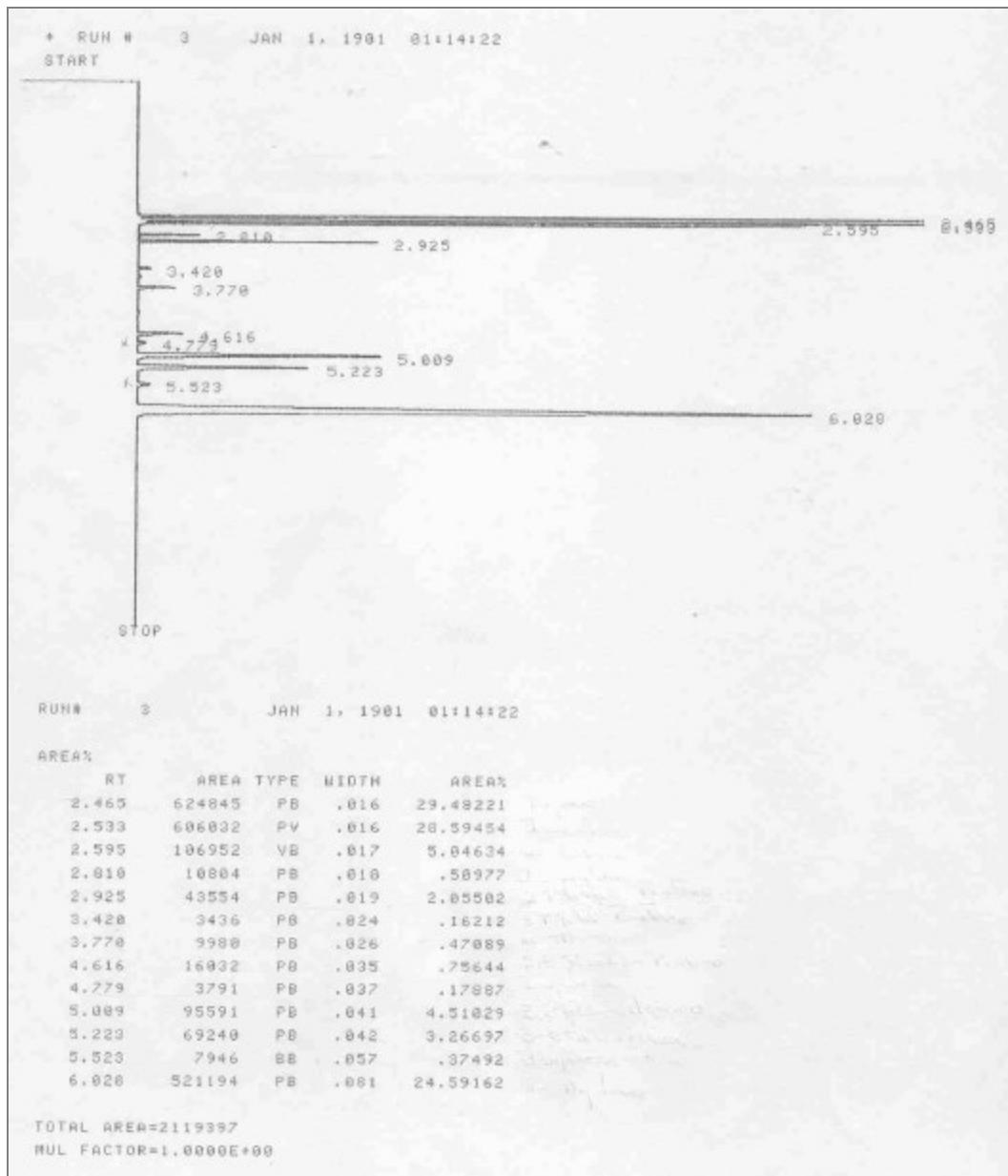


Figura No. 51: Cromatograma correspondiente a la reacción de hidrocreaqueo de n-heptano

Craqueo (%)	Monorramificados (%)	Birramificados (%)	Conversión n-heptano (%)
2,0093	5,7587	0	7,7681
1,4958	5,4867	0	6,9825
2,1279	5,5834	0	7,7113
1,6088	5,4114	0	7,0202
1,6167	5,9482	0	7,5650
1,6736	5,2069	0	6,8806
1,9564	5,5042	0	7,4606
1,3467	5,2306	0	6,5774
2,0244	5,1987	0	7,2231
1,6718	5,3790	0	7,0508
1,8654	5,4088	0	7,2742
2,4297	5,5681	0	7,9978
1,1682	5,4108	0	6,5791
1,5192	5,2977	0	6,8170
1,7746	5,5215	0	7,2962
1,9018	5,3524	0	7,2543
1,8782	5,2183	0	7,0966
1,2758	5,2852	0	6,5611
2,4289	5,3612	0	7,7902

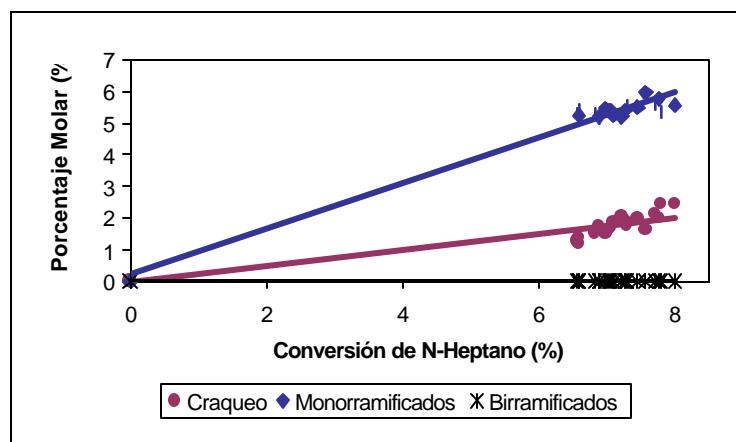


Figura No. 52: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 5% Pd/Al₂O₃

Craqueo (%)	Monorramificados (%)	Birramificados (%)	Conversión n-heptano (%)
98,2845	0,8612	0	99,1458
97,6406	0,7128	0	98,3535
97,3175	0,7268	0	98,0443
97,4607	0,7636	0	98,2243
97,4516	0,7537	0	98,2053
97,3210	0,7671	0	98,0882
97,6517	0,7511	0	98,4028
97,4186	0,8301	0	98,2487
96,5047	0,7559	0	97,2607
95,9758	0,8156	0	96,7914
98,0300	0,6909	0	98,7210
97,8189	0,7090	0	98,5280
96,7901	0,7559	0	97,5451
96,9098	0,7129	0	97,6227
97,8541	0,7742	0	98,6284
97,2248	0,7926	0	98,0174
96,2561	0,7717	0	97,0278
97,6178	0,5301	0	98,1480
98,5754	0,6388	0	99,2143

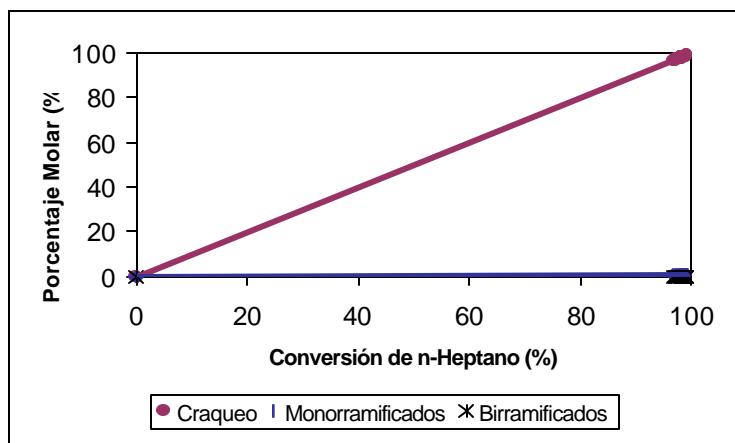


Figura No. 53: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 5% Pd/HZSM-5

Craqueo (%)	Monorramificados (%)	Birramificados (%)	Conversión n-heptano (%)
99,1429	0,8570	0	100
99,1122	0,8877	0	100
99,1403	0,8596	0	100
99,1241	0,8758	0	100
99,1437	0,8562	0	100
99,0840	0,9159	0	100
99,1236	0,8763	0	100
99,1748	0,8251	0	100
99,1277	0,8722	0	100
99,1176	0,8823	0	100
99,1647	0,8352	0	100
99,1826	0,8173	0	100
99,1772	0,8227	0	100
99,2279	0,7720	0	100
99,1442	0,8557	0	100
99,1974	0,8025	0	100
99,1257	0,8742	0	100
99,1540	0,8459	0	100
99,1613	0,8386	0	100

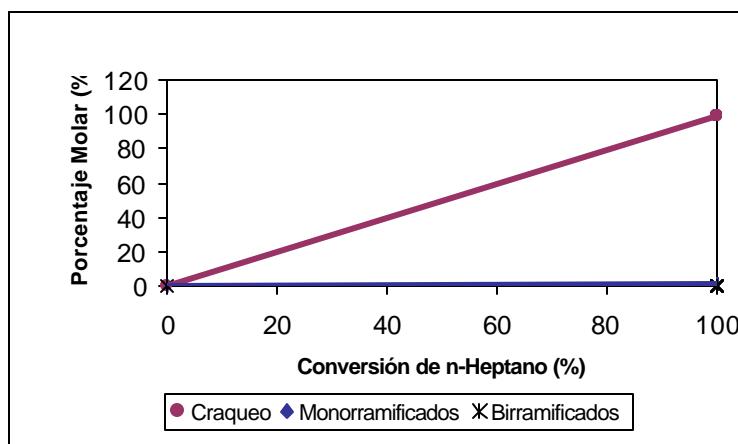


Figura No. 54: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 5% Pd/Al₂O₃-HZSM-5

Craqueo (%)	Monorramificados (%)	Birramificados (%)	Conversión n-heptano (%)
79,5469	4,8021	0,4670	84,8161
74,7334	4,3005	0,4690	79,5030
72,1682	4,0855	0,3334	76,5872
71,4154	4,1795	0,1972	75,7921
72,6370	4,2352	0,1429	77,0152
71,1576	4,2350	0,1243	75,5169
70,5974	4,2522	0,1040	74,9538
70,9044	4,3221	0,0973	75,3239
70,7252	4,4452	0	75,1705
69,0717	4,4480	0	73,5198
67,0846	4,2786	0	71,3633
72,4374	4,5160	0	76,9534
70,8687	4,5545	0	75,4233
72,2778	4,5992	0	76,8770
71,2350	3,0476	0	74,2826
67,9206	4,7654	0	72,6861
67,7119	4,6254	0	72,337
71,4106	4,7212	0	76,1319
71,2601	4,4879	0	75,7481

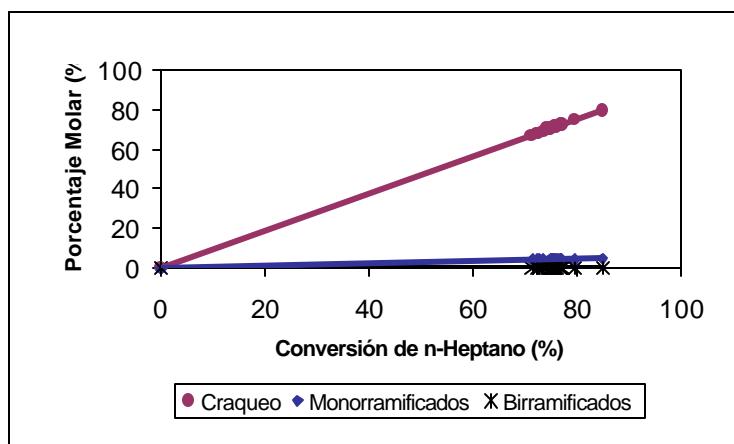


Figura No. 55: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 0,5% Pt/Al₂O₃-HZSM-5

Craqueo (%)	Monorramificados (%)	Birramificados (%)	Conversión n-heptano (%)
97,2076	0,4682	0	97,6759
98,0966	0,4274	0	98,5241
98,1247	0,4136	0	98,5383
98,8814	0,4316	0	99,3130
99,1995	0,3564	0	99,5559
99,3785	0,3507	0	99,7292
99,3672	0,3559	0	99,7232
99,4734	0,3037	0	99,7772
99,4846	0,3270	0	99,8117
99,4167	0,3507	0	99,7675
99,4525	0,4065	0	99,8591
99,0775	0,4735	0	99,5510
99,0778	0,4184	0	99,4963
99,3734	0,4010	0	99,7745
99,3285	0,3930	0	99,7216
99,3087	0,4264	0	99,7352
99,3762	0,3804	0	99,7567
99,2925	0,4057	0	99,6982
99,3217	0,3930	0	99,7147

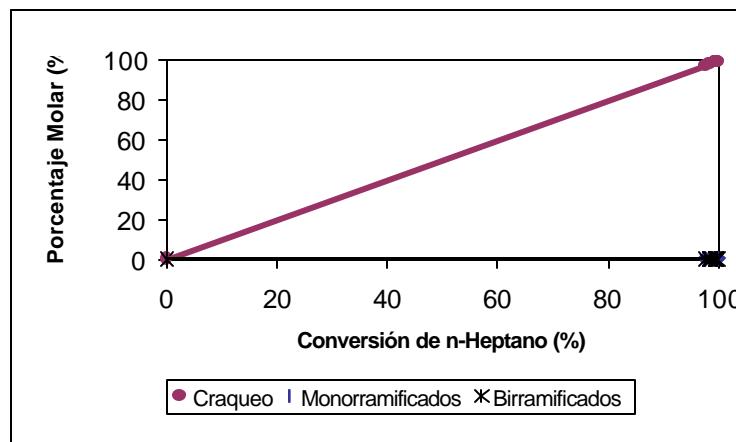


Figura No. 56: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 1,25% Pd-Pt/HZSM-5

Craqueo (%)	Monorramificados (%)	Birramificados (%)	Conversión n-heptano (%)
9,0949	23,8229	0	32,9179
8,4986	22,1725	0	30,6711
6,3627	18,5075	0	24,8703
9,9060	23,4268	0	33,3328
9,2750	22,8508	0	32,1258
10,6825	24,3533	0	35,0358
9,0957	22,5833	0	31,6791
9,8451	23,8812	0	33,7264
6,6490	17,5093	0	24,1584
8,1699	18,3420	0	26,5119
9,0598	19,5527	0	28,6126
8,4382	20,7649	0	29,2031
8,8286	22,4462	0	31,2748
9,4956	21,1362	0	30,6318
8,2218	20,0247	0	28,2465
9,6273	21,7855	0	31,4128
9,3945	24,1320	0	33,5266
9,0891	20,5218	0	29,6110

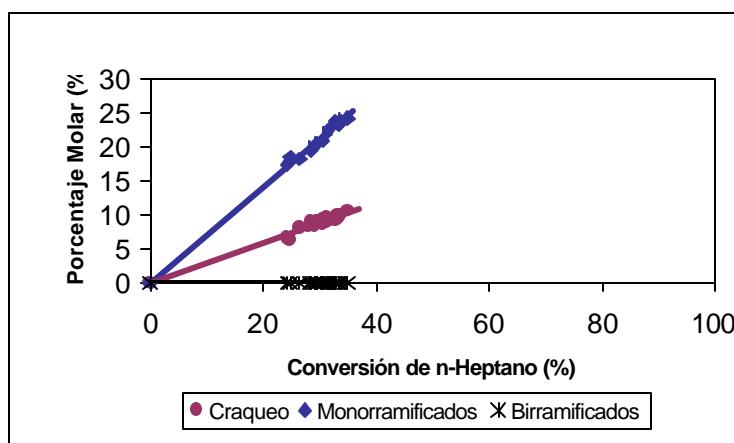


Figura No. 57: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃

Craqueo (%)	Monorramificados (%)	Birramificados (%)	Conversión n-heptano (%)
12,6457	26,6749	0	33,4297
11,9250	26,3045	0	32,6782
13,0399	27,5320	0	34,5252
12,8259	26,9912	0	30,7379
12,5353	26,8699	0	33,5791
12,2123	26,7323	0	37,9905
13,3928	27,4373	0	29,9360
12,9560	27,2031	0	34,1524
12,1452	26,4851	0	36,1006
13,9889	27,9605	0	35,4726
11,7937	26,6784	0	36,1009
13,5647	28,0561	0	35,3370
13,2738	27,5436	0	34,6556
11,5311	26,1332	0	32,2515
12,9880	26,9262	0	30,7385
12,3455	26,9671	0	33,5597
12,5485	27,0667	0	33,7495
12,0986	26,6588	0	33,0988

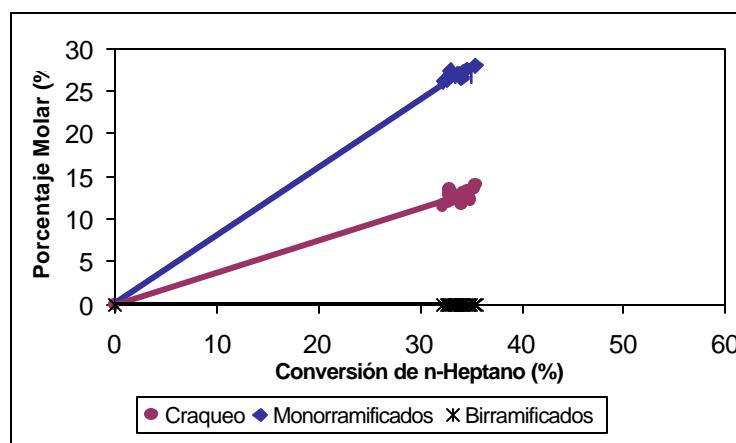


Figura No. 58: Hidrocraqueo de n-heptano para el catalizador 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2)

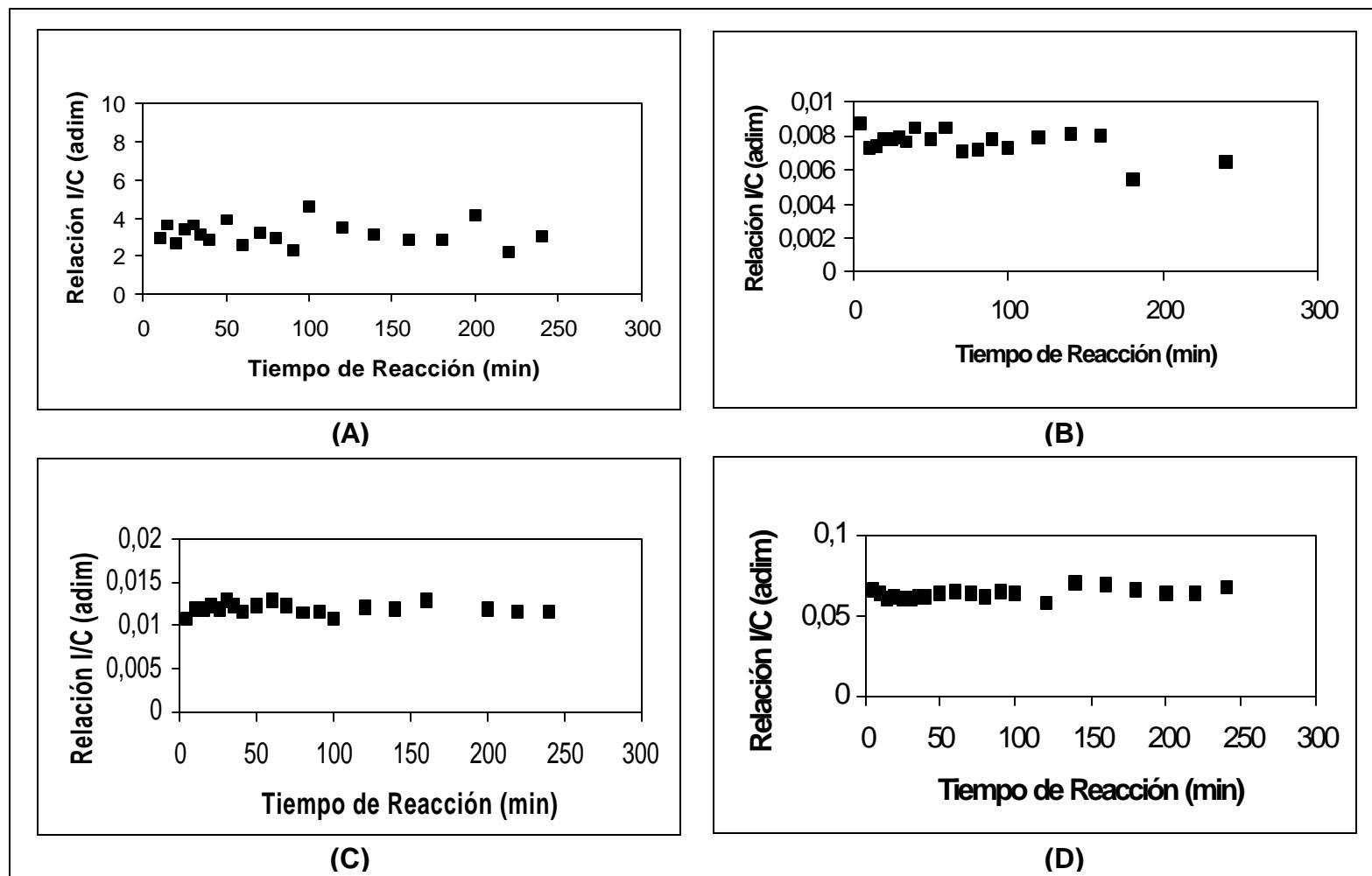


Figura No 59: Variación de la relación I/C para los catalizadores monometálicos: (A) 5% Pd/ Al_2O_3 , (B) 5 % Pd-HZSM-5, (C) 5% Pd/ Al_2O_3 -HZSM-5 y (D) 0,5% Pt/ Al_2O_3 -HZSM-5

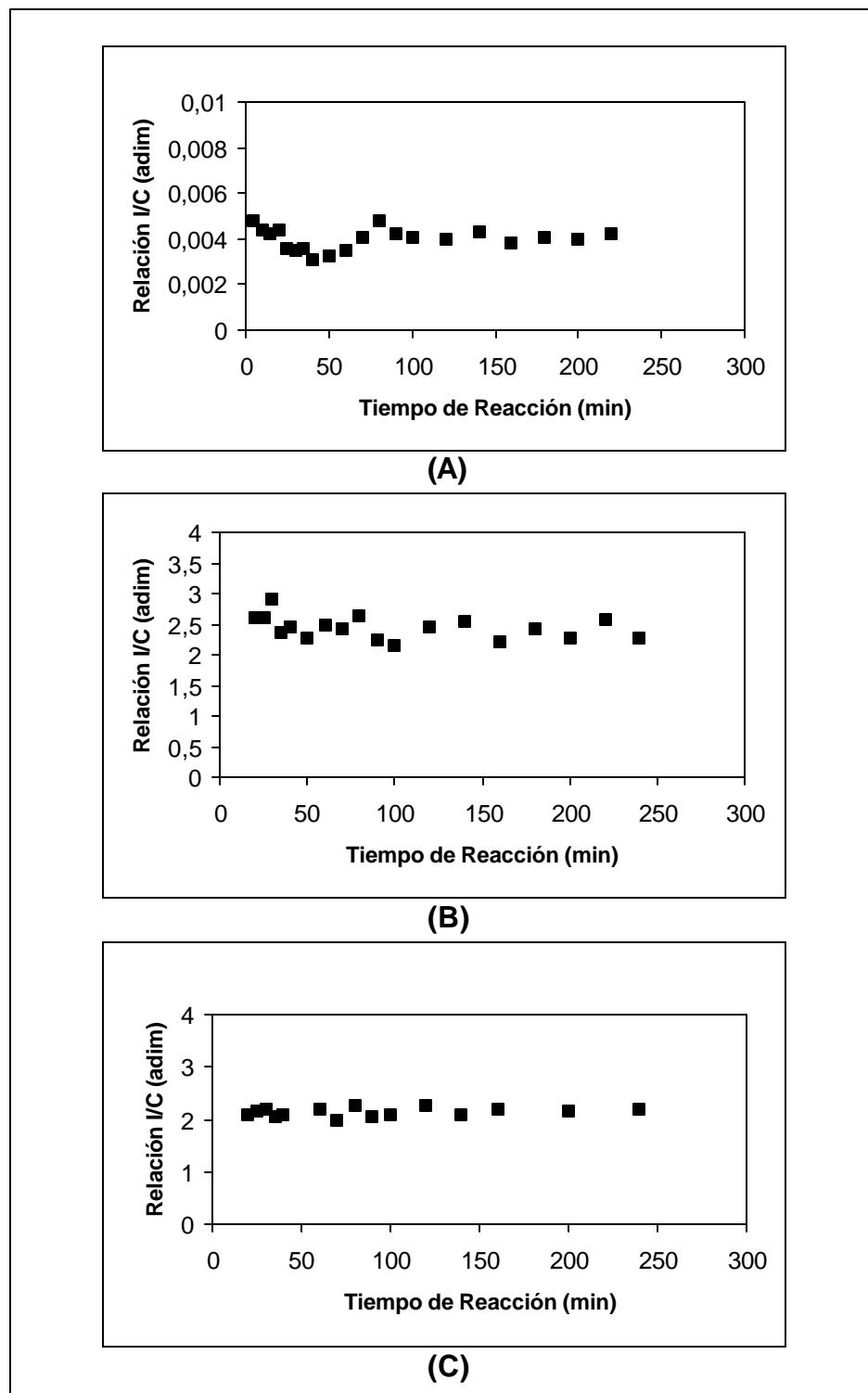


Figura No.60: Variación de la relación I/C para los catalizadores bimetálicos: (A) 1,25% Pd-Pt/HZSM-5 (B) 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃ y (C) 1,25% Pd-Pt/Al₂O₃(2)

Apéndice E

Hidrogenación de benceno

Condiciones de reacción:

- Temperatura: Variable (120-180 °C para los catalizadores monometálicos y 160-240 °C para los bimetálicos)
- Presión: 1 atm
- Flujo de Benceno: 4ml/h (para 0,2 g de catalizador)
- Relación de presiones parciales: $P_{H_2}/P_{benceno} = 4$
- Velocidad espacial: $17,5 \text{ h}^{-1}$

Condiciones de análisis:

- Presión de la línea:
 - Nitrógeno: 80 psig
 - Hidrógeno: 20 psig
 - Aire: 40 psig
- Presión en la cabeza de la columna: 6,5 psi
- Flujo total (split vent): 3,12 ml/s
- Flujo de purga (purg vent): 0,33 ml/s
- Temperatura del horno (oven temp): 35 °C
- Temperatura del inyector B: 150 °C
- Temperatura del detector B: 200 °C
- Tiempo de equilibrio: 0,20
- Temperatura máxima del horno: 250 °C
- Zero: 3
- Atenuación (att²): 4
- Velocidad del papel (cht sp): 1
- Área restringida: 0
- Ancho de pico (pk wd): 0,05
- Thrsh: 3
- Tiempo de inyección de los productos al cromatógrafo: 4 s

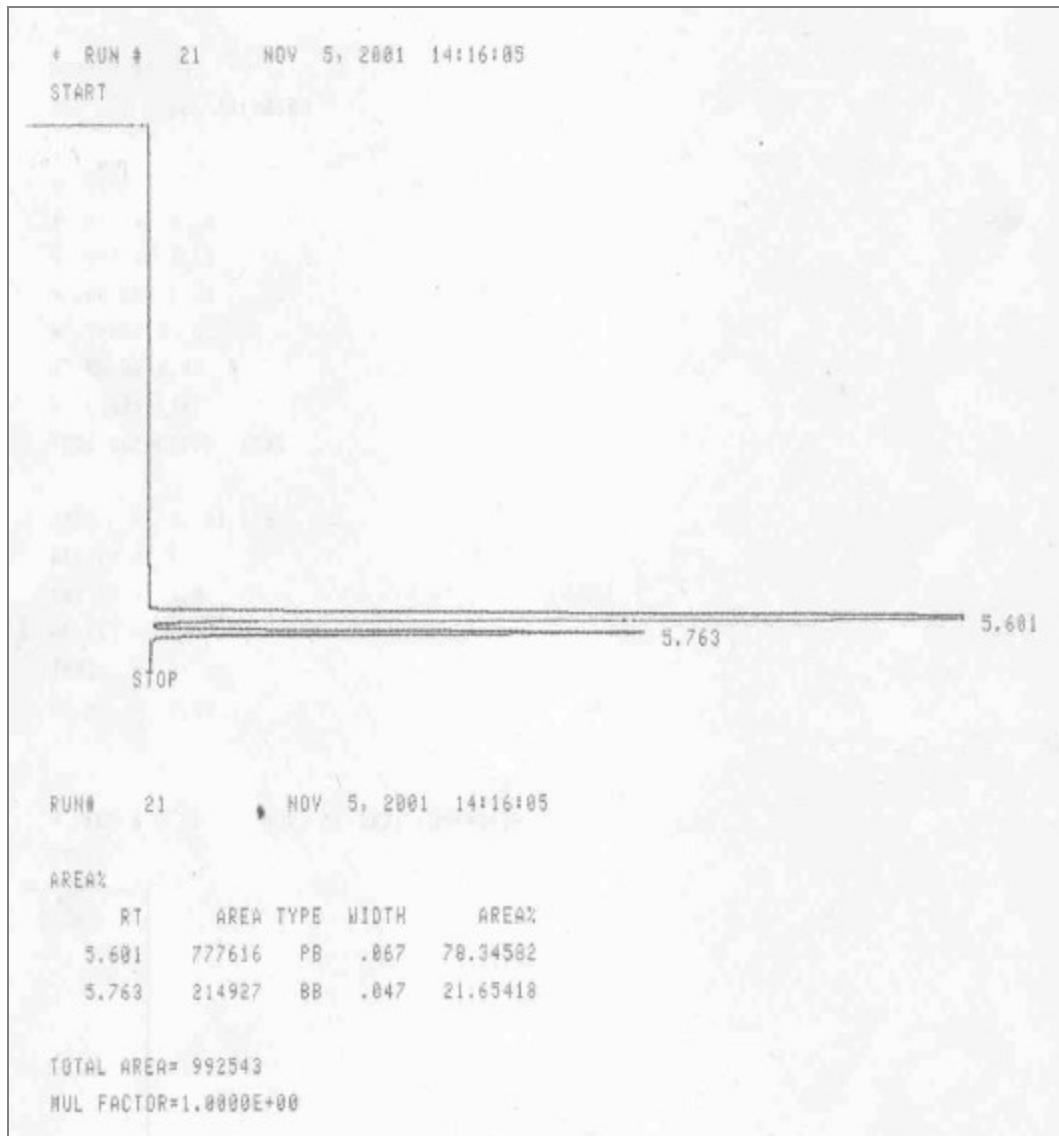


Figura No. 61: Cromatograma correspondiente a la reacción de hidrogenación de benceno

Tiempo (min)	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C
	Conversión (%)	Conversión (%)	Conversión (%)	Conversión (%)
5	-	-	-	-
10	4,5836	18,1150	54,1367	47,1793
15	-	18,4062	54,6393	-
20	4,3084	19,3565	50,8348	-
25	4,5040	18,0774	52,2590	-
30	4,4656	16,8119	48,6925	43,7053
35	4,5723	-	50,7263	44,3217
40	4,6395	-	-	43,1540
50	4,8114	20,6443	57,4106	-
60	-	19,2239	49,5859	41,4846
70	4,3864	20,0880	46,7949	43,4087
80	4,6173	21,0820	45,8146	39,7859
90	4,1551	19,9680	56,9783	46,4322
100	4,6304	20,3772	44,6424	43,0014
120	4,4500	19,9311	48,1320	43,2939
140	4,7596	18,1932	55,3979	44,5186
160	4,2377	18,3981	49,9929	-
180	4,0143	20,4779	-	40,7532
200	4,8752	17,8285	49,6786	40,7569
220	4,9044	19,1882	47,2618	41,1233
240	-	20,8981	52,5751	41,5630

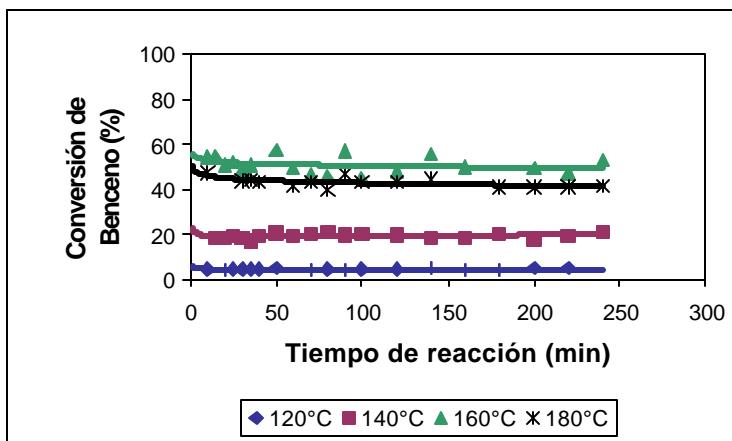


Figura No. 62: Hidrogenación de benceno para el catalizador 5% Pd/Al₂O₃

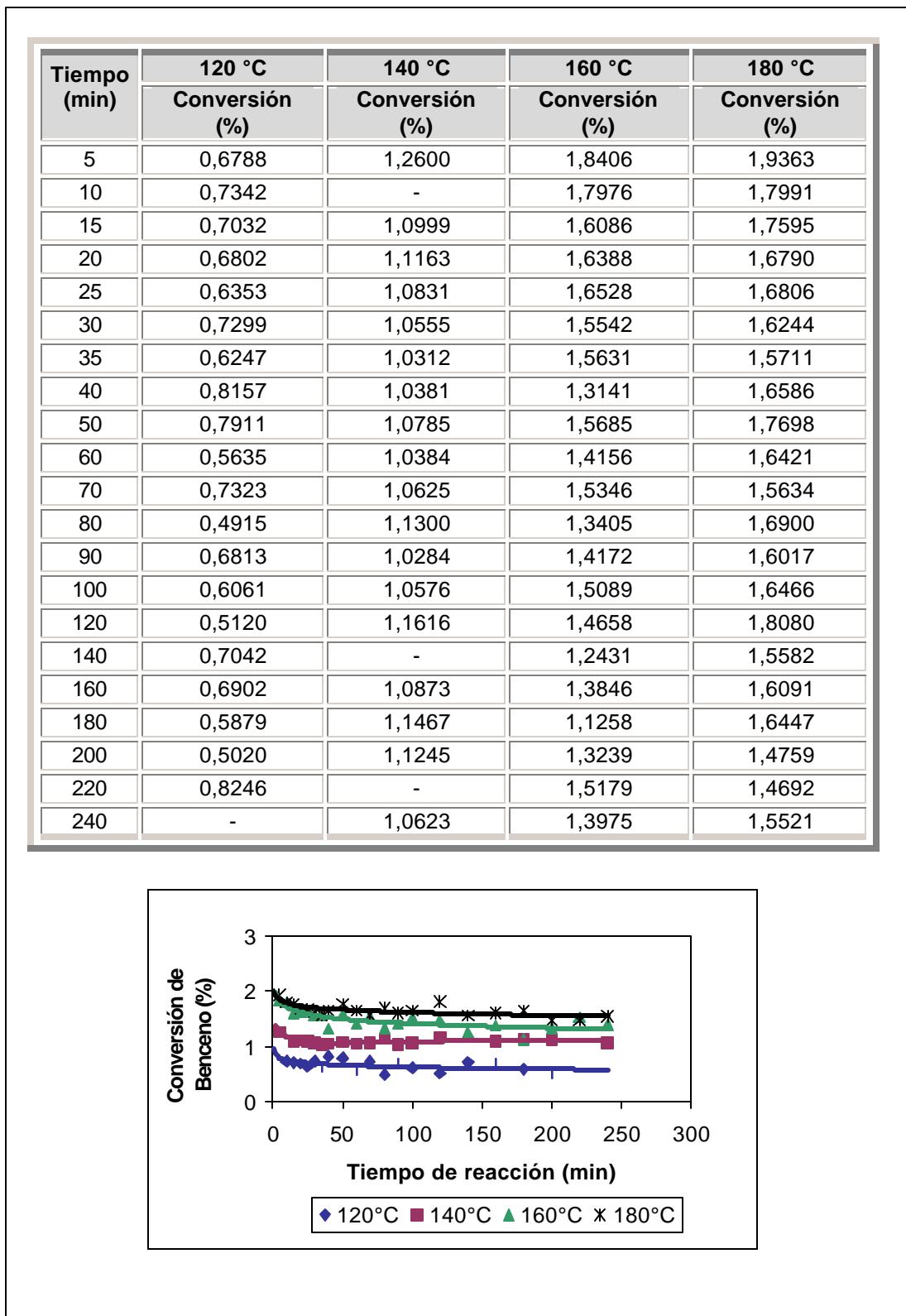


Figura No. 63: Hidrogenación de benceno para el catalizador 5% Pd/HZSM-5

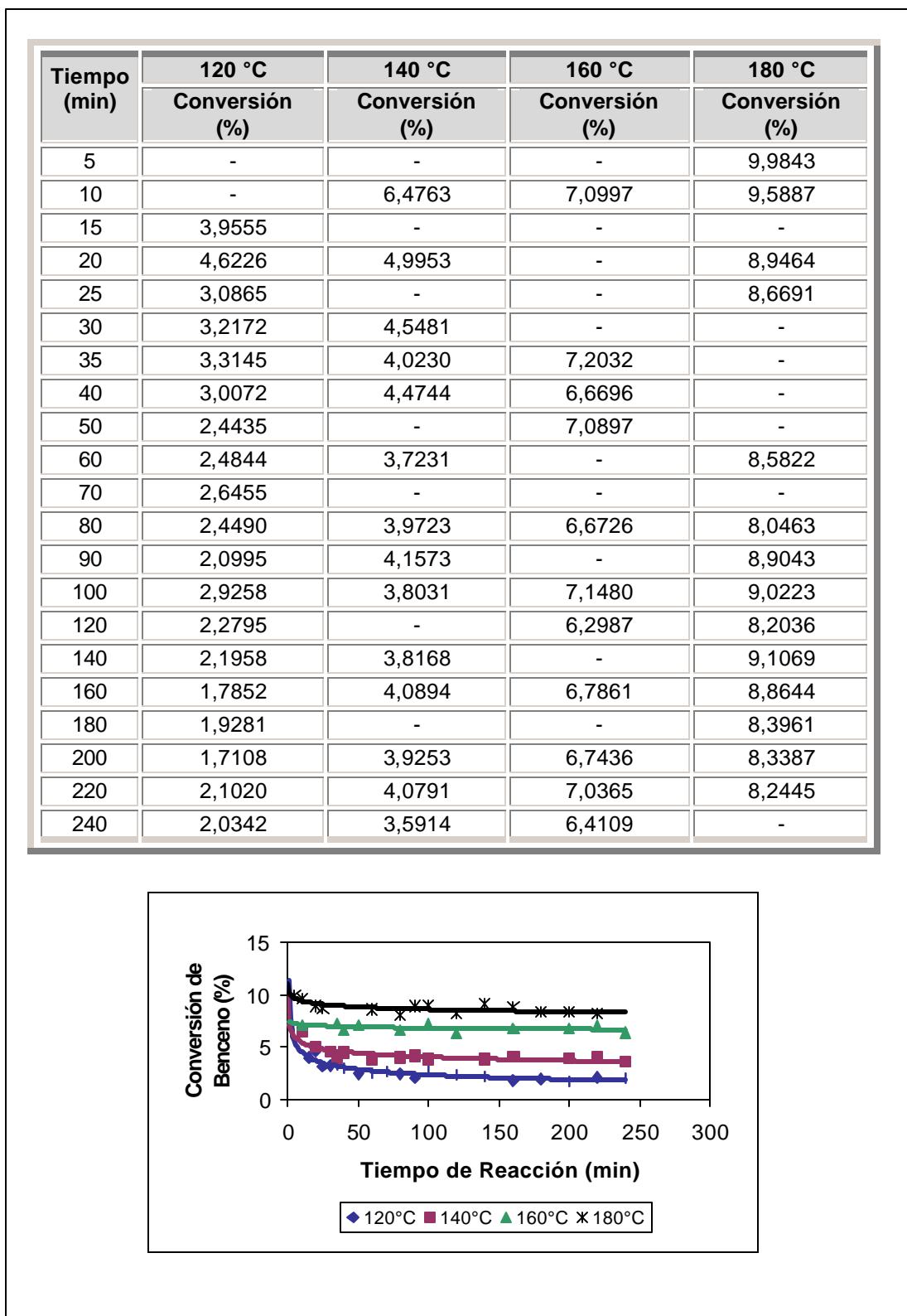


Figura No. 64: Hidrogenación de benceno para el catalizador 5% Pd/Al₂O₃ - HZSM-5

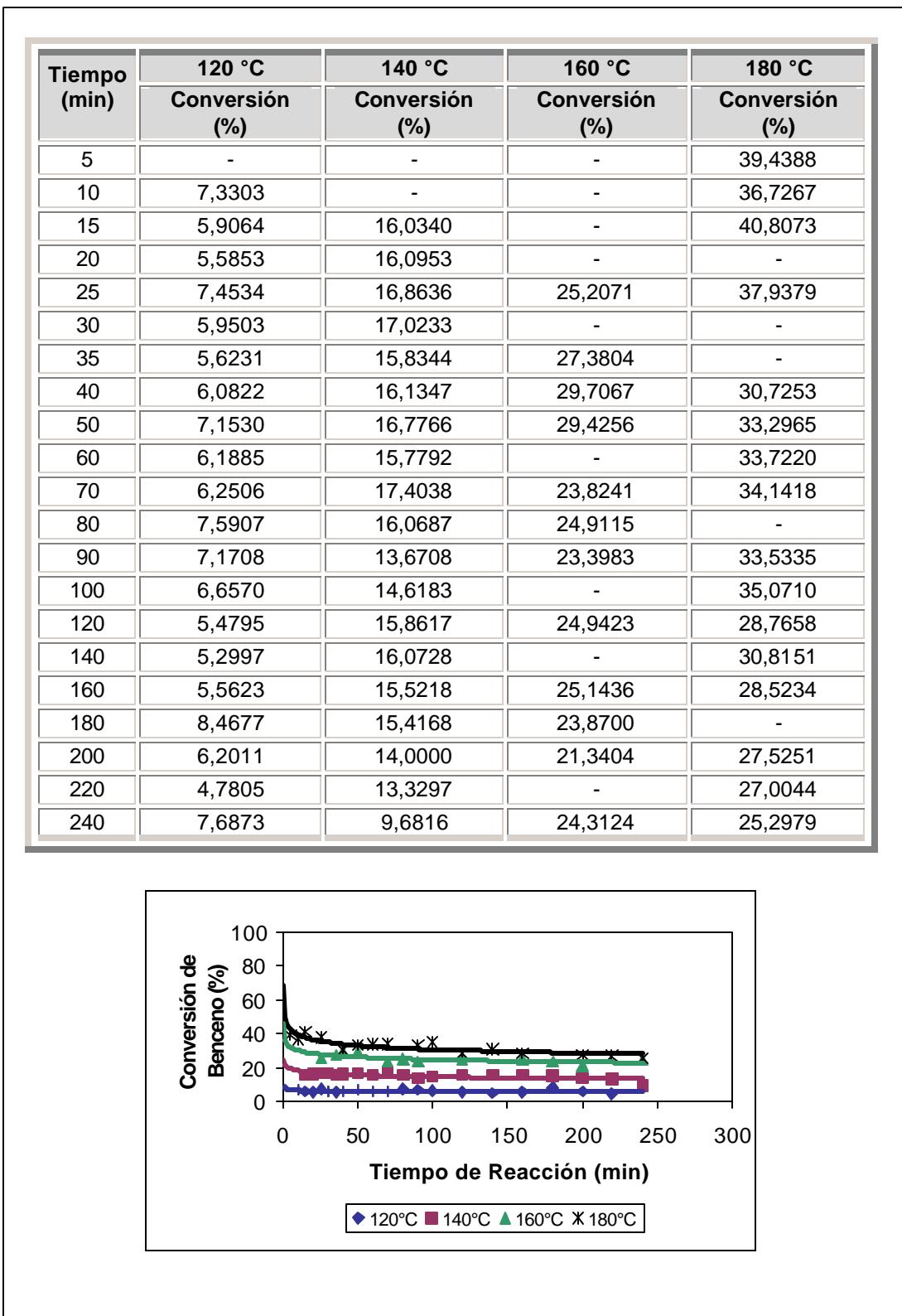


Figura No. 65: Hidrogenación de benceno para el catalizador 0,5 Pt/Al₂O₃ - HZSM-5

Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C
	Conversión (%)	Conversión (%)	Conversion (%)	Conversion (%)
5	0,5004	1,0830	-	-
10	0,5376	1,3939	-	0,9029
15	0,5139	0,5943	1,1305	0,9899
20	0,5269	0,5424	-	0,8548
25	0,4666	0,6438	-	0,7657
30	0,4665	0,5858	-	0,6902
35	0,3345	0,5557	1,3639	0,9731
40	0,4857	0,6154	0,8338	0,7380
50	0,4756	0,5133	0,7632	1,0246
60	0,4429	0,5518	0,8208	0,6361
70	0,4628	0,5629	0,8250	0,8727
80	0,4043	0,4918	0,6295	0,5967
90	0,4627	0,4692	1,0006	0,8935
100	0,3544	0,3642	0,8741	0,6029
120	0,3931	0,4206	0,6910	0,5895
140	0,3923	0,4113	0,7807	-
160	0,1908	0,3808	0,7837	0,6274
180	0,3164	0,3387	0,7853	0,6377
200	0,3567	0,3873	0,4416	0,7238
220	0,2192	0,3419	0,7060	0,7857
240	0,3764	1,0830	0,9406	0,6185

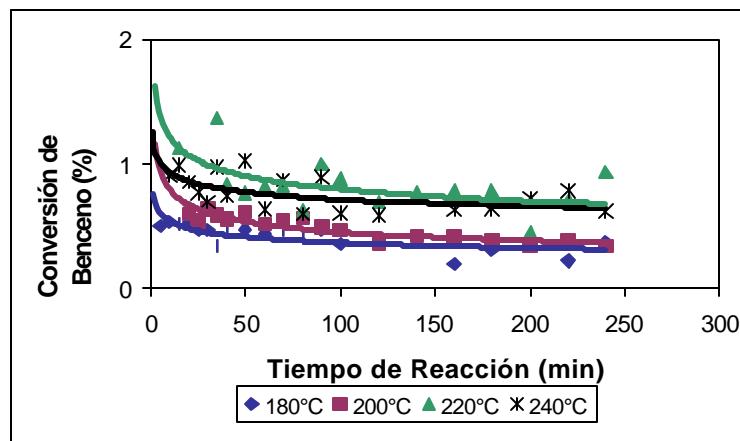


Figura No. 66: Hidrogenación de benceno para el catalizador 1,55 Pd-Pt/HZSM-5

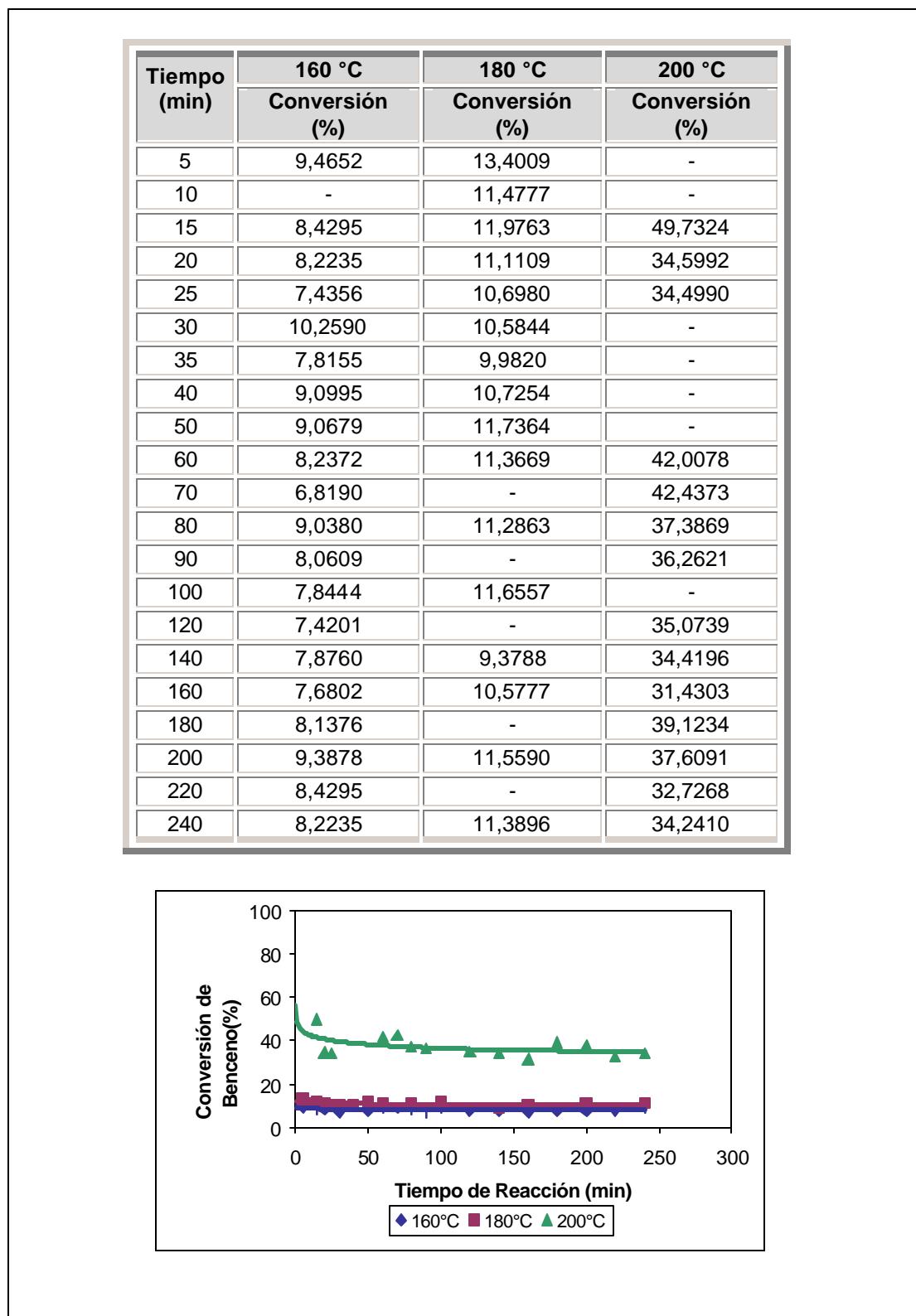
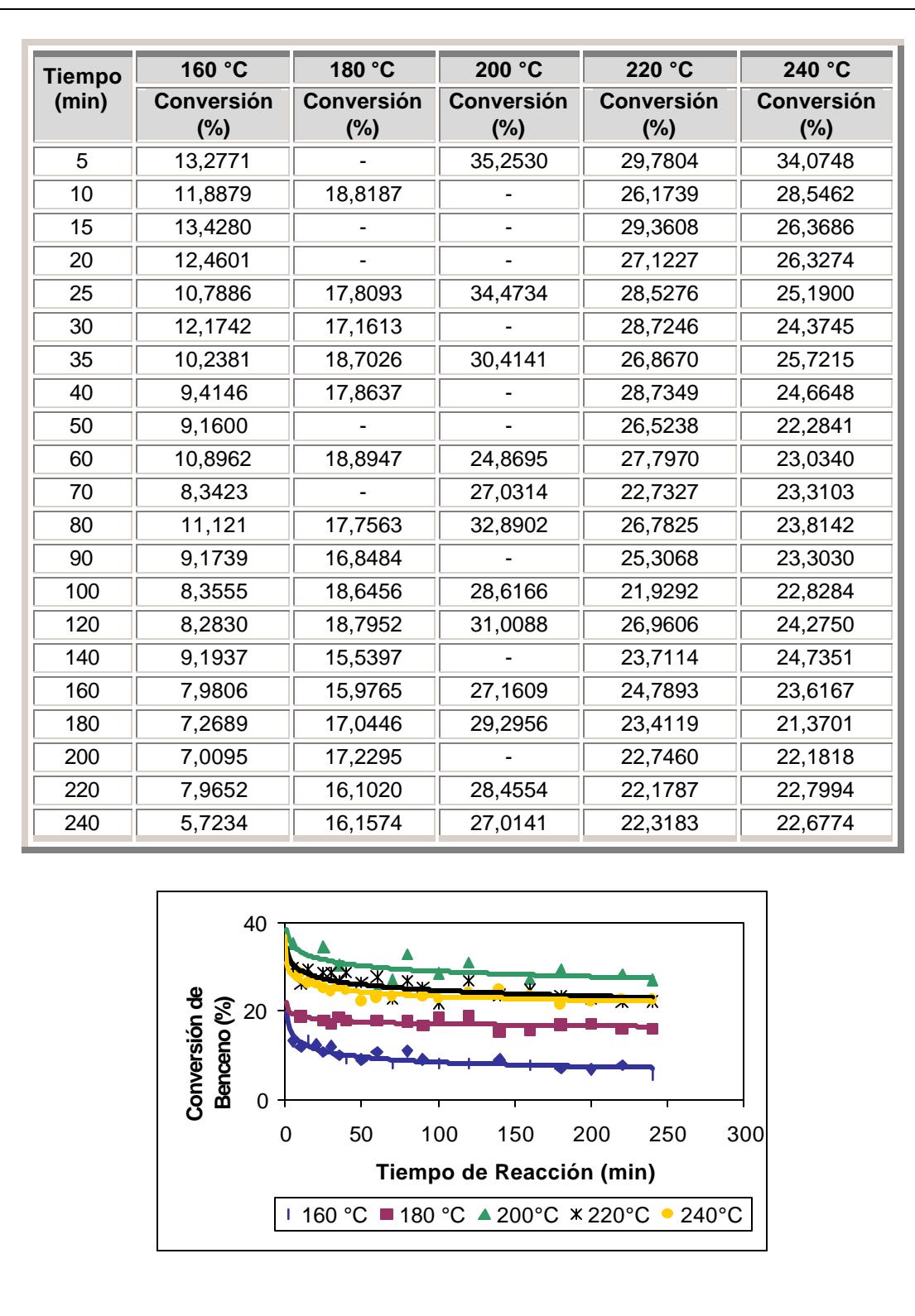


Figura No. 67: Hidrogenación de benceno para el catalizador 1,25 Pd-Pt/Al₂O₃

**Figura No. 68:** Hidrogenación de benceno para el catalizador 1,25 Pd-Pt/Al₂O₃(2)