

"REACCIONES DE HIDROCRACKING EN
CATALIZADORES DE Pt/ZEOLITA Y"

TESIS QUE PRESENTA LA

Q. JULIA AGUILAR PLIEGO

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA

Noviembre, 1985

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN EL LABORATORIO
DE CATALISIS DE LA UAM-IZTAPALAPA, BAJO LA
DIRECCION DEL DR. ALBERTO ALARCON DIAZ.

A MIS PADRES, DAVID Y DOLORES

Y

HERMANOS, JUDITH Y JULIAN

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ricardo Gómez, Jefe del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa.

A CONACYT por su apoyo económico para la realización de este trabajo.

A Gilberto Córdova, por su ayuda en la determinación volumétrica.

A Francisco Zubillaga, por la realización de los dibujos.

A todos los compañeros del Area de Catálisis, por su ayuda y apoyo.

A Fernando Romo, por su gran ayuda durante los cursos recibidos durante la Maestría.

Y muy especialmente a Francisco Pedraza, por su colaboración.

A la Dra. Gabriela Díaz, por sus consejos.

I N D I C E

	página
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES	3
I.1 Catalizadores monofuncionales	4
I.2 Reacciones de hidrogenación	4
I.3 Reacciones de deshidrogenación	6
I.4 Reacciones de oxidación	7
I.5 Reacciones de hidrodealquilación	7
I.6 Otras reacciones	8
I.7 Catálisis con catalizadores metal-zeolita que presentan carácter polifuncional.	9
I.8 Reacciones de isomerización	10
I.9 Reacciones de hidroisomerización	11
I.10 Otras reacciones	12
I.11 Reacciones de hidrocracking	13
CAPITULO II	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
II.1 Método de preparación de catalizadores soportados	18
II.2 Métodos de caracterización	19

II.3	Métodos de adsorción	21
	a) Mediciones volumétricas	21
	b) Mediciones gravimétricas	21
II.4	Difracción de Rayos-X	22
	a) Ensanchamiento de las líneas de difracción	22
	b) Método de desviación a pequeño ángulo	23
II.5	Síntesis de los catalizadores	24
	1) Caracterización de los catalizadores	25
	2) Resultados	30
	3) Discusión	31

CAPITULO III

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA REACCION DE DEHIDROGENACION DE BENCENO	33
--	----

III.1	Reacción	36
	1) Cálculos	38
	2) Resultados	39
	3) Discusión	40

CAPITULO IV

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA REACCION DE HIDROCRACKING DE n-DECANO, DECALINA Y TETRALINA	43
---	----

IV.1	Hidrocracking de alcanos	45
a)	Catalizadores con propiedades fuertemente ácidas y con actividad hidrogenante media.	45
b)	Catalizadores con alta actividad hidrogenante.	45
c)	Hidrocracking de alquilbencenos.	46
IV.2	Reacción	52
1)	Cálculos	53
2)	Resultados	55
3)	Discusión	55
CAPITULO V		
CONCLUSIONES		68
BIBLIOGRAFIA		69

INTRODUCCION

Las zeolitas conteniendo metales son eficientes catalizadores para un gran número de reacciones orgánicas e inorgánicas, muchas de las cuales forman la base de la refinación del petróleo y de los procesos petroquímicos. Otros catalizadores recientemente desarrollados son de uso potencial en el futuro (1).

La actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores de metales soportados en zeolitas son en gran medida, determinadas por la composición química y la estructura del componente zeolítico, la cual es responsable de sus propiedades únicas.

Las funciones catalíticas de los sistemas metal-zeolita dependen de su preparación, modificación y condiciones de aplicación; el mismo catalizador puede ser mono y multifuncional dependiendo del carácter de la reacción y condiciones de uso. Además los avances en este campo dependen de la aplicación de nuevos métodos de investigación, de la síntesis de nuevas zeolitas y del desarrollo de nuevas técnicas que se emplean para la modificación de sus propiedades.

Los sistemas polimetálicos obtenidos por intercambio iónico, impregnación (simultánea o subsecuente), y la combinación de estos métodos representan nuevas rutas sintéticas de sistemas catalíticos.

Otro aspecto interesante de estos materiales radica en la posibilidad de llegar a la preparación de sistemas en los cuales se combinen la actividad catalítica del metal soportado como la actividad intrínseca del soporte.

Una de las reacciones en las cuales los catalizadores del metal soportado en zeolita actúan bifuncionalmente, es la reacción de hidrocracking, cuya importancia en los últimos años se ha ido incrementando en la refinación del petróleo, en la producción de combustibles ligeros y en algunas otras aplicaciones.

Con el fin de estudiar algunos de estos factores se prepararon catalizadores de platino soportado en zeolita $\text{NH}_4\text{-Y}$, por el método de intercambio iónico.

Estos catalizadores se caracterizaron química y físicamente, así también se determinó su actividad en reacciones de hidrogenación de benceno e hidrocracking de hidrocarburos lineales y cíclicos, con el fin de analizar comparativamente la actividad y selectividad de estos materiales.

En este trabajo se hace primeramente una revisión de los estudios realizados sobre este tipo de catalizadores, y los tipos de reacciones en que son utilizados como catalizadores monofuncionales y polifuncionales, posteriormente se presenta el desarrollo experimental en el cual se explica la forma de síntesis de las muestras y su caracterización química y física, el estudio de actividad con las diferentes reacciones antes mencionadas y finalmente se muestran los resultados, discusión y conclusiones a las que se llegaron.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

Los catalizadores metálicos soportados son ampliamente usados en la refinación del petróleo y en las industrias químicas y petroquímicas (1).

Esos catalizadores son importantes en la síntesis de amoníaco, conversión de hidrocarburos con vapor de agua para gas de síntesis, reforming, hidrocracking, hidrorefinación, hidrodealquilación, dehidrociclización, isomerización de parafinas y cicloalcanos, etc.

Las propiedades de esos catalizadores dependen en gran medida del estado y dispersión del componente metálico (2,3,4,5,6). El soporte por lo tanto juega un papel muy importante en este aspecto.

Las zeolitas, debido a sus propiedades específicas (habilidad de intercambio iónico, estructura cristalina con poros regulares de tamaño molecular) se utilizaron como soporte para preparar catalizadores conteniendo metales altamente dispersos.

El interés de los sistemas metal-zeolita surge del estudio de la introducción de platino y la alta dispersión obtenida del metal dentro de las estructuras porosas presentando alta resistencia al envenenamiento con azufre (7).

Las propiedades particulares de estos catalizadores han permitido el desarrollo de teorías en áreas como: interacción metal-soporte, propiedades de partículas muy pequeñas de va-

rios metales en poros de sólidos cristalinos, así como el desarrollo de algunos catalizadores eficientes para reacciones importantes practicadas comúnmente en el ámbito comercial, tal como lo es el selectoreformado; un proceso de hidrocracking para n-parafinas con isoparafinas e hidrocarburos aromáticos para reformar gasolinas (8).

I.1 Catalizadores monofuncionales

Bajo ciertas condiciones y dependiendo del tipo de reacción, los sistemas metal-zeolita pueden actuar como catalizador monofuncional y en este caso la zeolita puede ser considerada como un soporte inerte. Sin embargo, dado que el estado del metal depende de la composición y estructura del cristal de la zeolita, las propiedades de esos catalizadores dependen significativamente del tipo de zeolita usada.

Entre las reacciones en que se utilizan este tipo de catalizadores se mencionan: hidrogenación, oxidación, etc.

A continuación se discuten algunos aspectos de esas reacciones.

I.2 Reacción de hidrogenación

La propiedad hidrogenante de los metales soportados en zeolitas ha sido ampliamente estudiada en reacciones de olefinas (9, 10, 11, 12), ciclos con dobles enlaces, hidrocarburos aromáticos y compuestos conteniendo oxígeno.

Las actividades de los metales del grupo VIII B soportados en zeolitas del tipo X o Y sodadas, son comparables a la actividad que presentaron estos metales en forma másica, ju-

gando estas zeolitas un papel exclusivo de soporte inerte.

Sin embargo una diferencia en actividad es observada cuando se depositan metales en zeolitas previamente decationizadas; las propiedades hidrogenantes del metal se aumentan notablemente, ya que en este caso el metal penetra en las cavidades zeolíticas.

En las reacciones de hidrogenación la actividad catalítica del metal muestra el siguiente orden: Pt-NaY > Pd-NaY >> Ni-NaY, similar al de los catalizadores mássicos. Por lo tanto para estos sistemas, las diferencias en actividad para el mismo tipo de metal, serán debidas a diferencias en la dispersión metálica (13).

Una propiedad característica de los catalizadores metal-zeolita, es su habilidad para hidrogenar selectivamente mezclas de olefinas.

Weisz, et.al. (14,15,16,17) mostraron que los sistemas metal-zeolita son selectivos para la hidrogenación de etileno, en presencia de isopropileno o bien de propileno en presencia de isobutileno.

En el caso de catalizadores Pt-zeolita se han encontrado que los centros activos de Pt no son accesibles para las isoolefinas, por lo tanto estos sustratos no son hidrogenados por este tipo de catalizadores.

Las propiedades de las zeolitas conteniendo metales han sido estudiadas con detalle en la reacción de hidrogenación de benceno, debido a que esta reacción es de gran importancia técnica y es un modelo conveniente para estudiar la de-

pendencia de la actividad catalítica del metal, del tipo de soporte, de la composición de la zeolita, tamaño del cristal metálico, interacción entre metal-zeolita y otros factores (18).

Con moléculas más voluminosas como el mesitileno, a presión atmosférica y temperatura de 200°C, un catalizador al 53% de Pt-CaX no presenta actividad en dicha reacción. En este catalizador todo el platino está aparentemente dentro de las cavidades de la zeolita y debido al mayor tamaño de la molécula de mesitileno, ésta no alcanza a penetrar en las cavidades de la zeolita. En comparación, si se tiene un catalizador al 1.8% Pt-CaX, la conversión a hidrocarburos es de 10% en peso, debido a que la hidrogenación se realiza sobre las partículas de platino localizadas en la superficie de la zeolita.

I.3 Reacción de deshidrogenación

Gutyrya, Galich, et.al. (19,20,21) fueron los primeros en estudiar los catalizadores de zeolita Y en reacciones de deshidrogenación de n-parafinas. Logrando la producción de olefinas, a partir de n-hexano y n-heptano.

Sin embargo, se encontró que los metales soportados en zeolitas X y A muestran baja actividad y selectividad en la deshidrogenación de n-alcanos del tipo C₆ y C₇.

La actividad deshidrogenante de estos catalizadores depende también de la dispersión. Las muestras con partículas de platino más pequeñas que 20 Å presentan baja actividad en la reacción de deshidrogenación (22).

I.4 Reacción de oxidación

En 1961, se realizó la reacción de oxidación de etileno con catalizadores de Cu, Ag o Au soportados en zeolitas (23) y recientemente se ha reportado que los catalizadores de plata soportada en zeolitas X y A, mostraron actividad en este tipo de reacción.

También se observó, cuando el metal se encuentra en la cavidad (catalizadores preparados por intercambio iónico), es activo para la reacción de oxidación, pero no selectivo en la formación de óxido de etileno, sin embargo las muestras preparadas por impregnación mostraron gran selectividad y alta actividad.

El orden de selectividad en estos catalizadores varía de la siguiente manera: Ag-CaA > Ag-KA > Ag-NaA > Ag-NaX. En general en estos sistemas se encuentra que la actividad y selectividad se incrementa linealmente con el aumento de contenido de Ag soportada en la zeolita.

Los resultados de estos estudios han dado origen a investigaciones en las propiedades y especificidad de los catalizadores de metales soportados en zeolitas.

I.5 Reacción de hidrodealquilación

Para esta reacción, con Tolueno, Cumeno y Etilbenceno, se ha observado que con un catalizador de Ni-CaA al 5% preparado por impregnación y reducido, los productos gaseosos consisten principalmente de CH_4 , indicando que la dealquilación proceda por medio de un desdoblamiento sucesivo de grupos CH_3 . Entonces el orden de demetilación decrece en la si-

guiente forma: Cumeno>Etilbenceno>Tolueno.

Los catalizadores metálicos soportados en zeolitas faujasitas muestran alta actividad en hidrodemetilación con Tolueno (24,25) y en la dealquilación de aromáticos, contenidos en destilados de petróleo ligero.

I.6 Otras reacciones

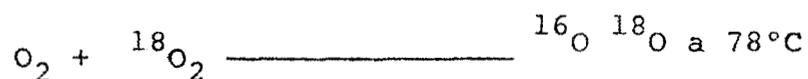
Los catalizadores de metales soportados en zeolitas presentan actividad en otro tipo de reacciones, a continuación mencionaremos algunos de los resultados de estos estudios.

Hall, et.al. (79) demostraron la eficiencia de la zeolita SK-400 (1% de Ni-NaY y AW-300) como catalizador en la descomposición de 3-cloro-3-metilbutileter, produciendo isopreno.

En la reacción de n-hexano con vapor de agua para la producción de gas de síntesis se ha observado que los catalizadores de Ni y Co soportados en zeolitas Y y mordenitas presentan una actividad apreciable.

También han sido estudiadas las propiedades del catalizador de Pt-zeolita en la descomposición de H_2O_2 , a 20 y 40°C.

Minachev, et.al. (26), observaron que el catalizador de Ni-NaY acelera la reacción de intercambio:



Se ha observado que con zeolitas conteniendo metales como Na, Li o una mezcla de ellos, pueden ser catalizadores

selectivos en la reacción de polimerización de olefinas. También se encuentra en la literatura que los metales del grupo VIII B soportados en zeolita Y han sido propuestos como catalizadores para la síntesis de amoníaco.

I.7 Catálisis con catalizadores metal-zeolita que presentan carácter polifuncional.

Estos catalizadores son aquellos en que el soporte y la fase soportada activan distintos pasos elementales de la reacción química, así por ejemplo se mencionan algunas reacciones químicas que son aceleradas por estos catalizadores: la isomerización de hidrocarburos saturados, monoisomerización de aromáticos y olefinas, dehidroisomerización de naftalenos para producir aromáticos, hidrocracking y otras reacciones las cuales tienen una gran importancia a nivel industrial.

Los catalizadores de metales soportados en zeolitas han alcanzado un gran desarrollo en varios procesos y se consumen grandes volúmenes de estos materiales anualmente. Se han descubierto nuevas reacciones en estos materiales por lo que el campo de la catálisis heterogénea se ha ampliado considerablemente.

Algunos datos interesantes del mecanismo de las reacciones sobre estos catalizadores sirve como base para la presentación de nuevas teorías acerca de la actividad catalítica de zeolitas y otros sólidos cristalinos. Sin embargo, no se hablará detalladamente de estos estudios en este campo sino de los problemas más importantes y los resultados serán revisados brevemente.

A continuación comentaremos algunos tópicos de estos estudios haciendo énfasis en los aspectos más interesantes.

I.8 Reacciones de isomerización

Rabo, et.al. (27,28) fueron los primeros en observar la alta actividad de los catalizadores de platino y paladio soportado en zeolita Y en las reacciones de isomerización de n-pentano y n-hexano. Para estas reacciones encontraron que los catalizadores de metales soportados en zeolitas presentan las siguientes características:

a) Las zeolitas conteniendo cationes univalentes son prácticamente inactivos.

b) Las formas en cationes multivalentes, decationizadas, hidrogenadas de zeolitas soportando metales, muestran alta actividad (27,29,30,31).

c) Los cationes de la zeolita que tengan la carga más grande y el radio más pequeño, presentan la actividad más alta.

d) Cuando la zeolita es intercambiada en mayor grado, se observa un incremento en la actividad del catalizador sintetizado por intercambio iónico.

e) Con un incremento en la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en zeolitas tipo faujasita o mordenita, la actividad del catalizador se incrementa considerablemente lo cual permite realizar la reacción a temperaturas menores. Por ejemplo en un catalizador de Pd-Hmordenita se observó una alta actividad en la isomerización cuando el soporte presentó una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 16 a 18, y el valor más conveniente

en la relación de sílice-alúmina en zeolitas faujasita no se ha establecido todavía.

f) La actividad, selectividad y estabilidad del catalizador, depende de la naturaleza y concentración del componente metálico.

La actividad del catalizador soportado en la zeolita NH_4NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.0$) se incrementa linealmente con el aumento de la concentración de Pt y Pd en la reacción de isomerización (32).

También se ha observado que en la reacción de isomerización, al aumentar el peso molecular de n-parafinas, se incrementa la conversión en esta reacción.

I.9 Reacciones de hidroisomerización

Los hidrocarburos aromáticos, olefinas y cicloolefinas se hidroisomerizan con catalizadores de metal soportado en zeolita, acutando en forma bifuncional. La relación entre los productos de hidrogenación e hidroisomerización dependen de la composición del catalizador y las condiciones del proceso.

Por ejemplo, sobre el catalizador de $\text{CaY}(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.4)$ al 5% de Pd a 320°C y con la relación molar de $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6=5$, dando como producto metilciclopentano en un 20.1% de conversión y de ciclohexano de 63.5% de conversión. El incremento en la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la zeolita CaY por arriba de 4.5 da como resultado un aumento en la producción de metilciclopentano (67.3% de conversión).

Una alta actividad de hidrocracking se observó a 320°C con catalizadores de Rh e Ir, en el catalizador de Rh la conversión de los productos fue de 16.9% y de un 60% con el catalizador de Ir y la conversión de productos en la hidroisomerización fue de 12 y 5.8% respectivamente.

I.10 Otras reacciones

Las zeolitas NaX, NaY y Na-mordenita conteniendo metales del grupo VIII y IB muestran solamente una función como catalizador en reacciones de hidrocarburos (oxidación, hidrogenación, dehidrogenación). Sin embargo, en la conversión de n-butilaldehído en presencia de H₂, estos sistemas actúan como catalizadores típicos de función bifuncional (33).

De esta manera, se tiene un catalizador de Ni-NaY al 4% preparado por impregnación de la zeolita NaY con una solución de acetilacetato de Ni en CHCl₃, con la descomposición subsecuente de la sal en aire corriente a 500°C seguida por una reducción en presencia de hidrógeno a 450°C, se produce butanol, isooctanol, 2-etilhexanal y 2-etilhexenal.

Así, las propiedades de los catalizadores son modificadas considerablemente durante la reacción; con una disminución en la actividad hidrogenante del aldehído a butanol, los productos de la condensación se incrementan, la conversión de butilaldehído a 2-etilhexanol y 2-etilhexenal alcanza su máximo antes de 2.5 y 5 horas de reacción respectivamente y el producto de 2-etilhexenal se incrementa al término de 9 horas y por lo tanto no es afectada. La

conversión total del aldehído decrece. Esto es probablemente causado por los diferentes coeficientes de adsorción del n-butiraldehído y sus productos de conversión. A diferentes temperaturas y presiones, la reacción puede variar. Sobre zeolita NaY sin níquel, ocurre sólo condensación protónica de n-butiraldehído a 2-etilhexenal.

La hidrocondensación de pequeños aldehídos puede ser realizada sobre catalizadores de La, Ce, Cd, Ba, Sr, Zn, Ca o zeolitas X y Y conteniendo Pt o metales del grupo del Ni.

Los catalizadores de metal soportado en zeolitas pueden también acelerar la desproporción de alcanos e isoalcanos, C_3-C_7 , a isoalcanos con altos y bajos pesos moleculares así como la oligomerización de olefinas C_2-C_4 .

I.11 Reacciones de hidrocracking

En presencia de un metal soportado en una zeolita tipo ácida, como puede ser la tipo X, Y mordenita o erionita, la reacción de hidrocracking es acompañada de varias reacciones de hidrocarburos. La medida de una reacción de hidrocracking depende de la composición del catalizador del metal, y su concentración de la acidez de la zeolita y de los parámetros de la reacción.

Por ejemplo, sobre un catalizador de Rh-CaY al .5% de Rh ($SiO_2/Al_2O_3=3.4$) a $390^\circ C$, presión de 30 atm y una relación molar de $H_2:nC_6H_{14}=3.2$ la conversión a isómeros de hexano y productos de hidrocracking fueron de 25.8% y 21.9%, respectivamente mientras que en un catalizador similar de Ir a $310^\circ C$ los valores de conversión fueron de 6.3% y 26.2% respectivamente (34,35).

En las mismas condiciones mencionadas anteriormente, un catalizador de Pt y Pd soportados en una zeolita CaY, el hidrocracking no excede el 4% de conversión y la producción de isómeros fue de 58.0 a 59.4%.

Casos similares a estos fueron observados durante la isomerización de ciclohexano y la hidroisomerización de benceno (36).

El hidrocracking de hidrocarburos superiores y fracciones de petróleo son de interés particular y de gran importancia práctica. La reacción de hidrocracking es usada para obtener hidrocarburos gaseosos como material de alimentación para las industrias petroquímicas, para gasolinas y combustibles de jets, para combustible diesel, etc.

Muchos catalizadores, principalmente los que contienen metales del grupo VIII B (Pt, Pd, Ir, Ni) soportados en zeolitas y decationizadas y tierras raras en zeolitas tipo Y, (37,38,39) se han empleado en la reacción de hidrocracking y también han resultado eficientes catalizadores de tipo polimetálico (40).

Los catalizadores de Ir al .1% y Re al .2% sobre zeolita decationizada muestran alta actividad en la reacción de hidrocracking de hidrocarburos al compararlos con los catalizadores de Pd y Pt sin soportar.

El uso de las zeolitas como catalizadores en la reacción de hidrocracking en la refinación de materiales crudos, evita el envenenamiento debido al N_2 , S_2 o hidrocarburos aromáticos policíclicos y también desfavorecen el incremento de productos no deseados.

El hidrocracking de hidrocarburos individuales (41,42) y sus mezclas han sido muy estudiadas (43,44,45,46), como ejemplo tenemos la mezcla de propano y butano que resultaron ser los productos predominantes en el hidrocracking de n-heptano con un catalizador de Pt-NaY en un intervalo de 340-400°C, presión de 40 atm y una relación molar de $H_2:C_7H_{16}=4.5$. La conversión total de los productos a 400°C fue de un 65% (42).

Al aumentar el poder hidrogenante del catalizador Pt-NaY con el n-heptano, se incrementó en los productos el contenido de isoheptano y la conversión total de n-C₇H₁₄ y la actividad de hidrocracking no varía apreciablemente.

Con catalizadores de poco poder hidrogenante, la cantidad de hidrocarburos, C₅ y C₆ aumentó pero esto no corresponde a la cantidad de CH₄ y C₂H₆ que se obtiene.

En esta forma la conversión y la composición de los productos del hidrocracking de n-alcanos se puede controlar al variar la relación de las funciones de hidrodehidrogenación y cracking del catalizador. Se ha observado que la reactividad de las parafinas, en esta reacción, se incrementa con el aumento de la cadena.

En el hidrocracking de n-decano en un catalizador de Pd-CaY al .5% ocurre a una temperatura por debajo de 250°C y a 300°C la conversión es de 100% (47). La reacción procede por un mecanismo dual (48).

Un papel importante realizan los factores de adsorción y difusión en los catalizadores de metales soportados en zeolitas y esto puede comprobarse observando los resulta-

dos obtenidos del hidrocracking de n-decano, decalina y la mezcla de estos en catalizadores de mordenita (49). El estudio se realizó en dos muestras: una de Pd-HM al .5% (A) obtenido por impregnación de la zeolita NH_4 -mordenita con un compuesto de Pd y tratado térmicamente en corriente de aire a 538°C y la otra muestra de Pd-HM al .5% preparado con NH_4 -mordenita dealuminada (B). En la reacción de n-decano a 260°C , el catalizador B fue 4.4 veces más activo que el catalizador A, la energía de activación aparente es de 44 y 33 Kcal/mol respectivamente.

Una relación similar entre las actividades de estos catalizadores fueron observadas en la reacción de hidrocracking de decalina y bajo las mismas condiciones en que se realizó la reacción de n-decano, la conversión de la decalina resultó ser más difícil. Sin embargo, de la mezcla $\text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{C}_{10}\text{H}_{18}$ con ambos catalizadores la decalina presenta un rompimiento más rápido.

Lo anterior puede ser debido a que la decalina es un hidrocarburo cíclico e impide el acceso de las moléculas de n-decano a los centros activos del catalizador.

Los coeficientes de difusión de la decalina en A y B a 93°C fueron de 4 y 2.5 veces respectivamente, por lo tanto estos valores son más bajos que con el n-octano.

Con mordenita dealuminada, la adsorción y desorción del hidrocarburo es más rápida. Por lo tanto el efecto inhibitor de la decalina en la reacción con n-decano en presencia del catalizador B es menos predominante.

Como se puede observar, las reacciones de hidrocracking

tienen gran interés y su campo de investigación es todavía no agotado por lo cual esta reacción forma parte de nuestro estudio con catalizadores de Pt soportado en zeolita NH_4Y a diferentes concentraciones de metal.

Esta reacción de hidrocracking se efectuó con tres reactivos diferentes (n-decano, decalina y tetralina) y se estudió la actividad de los catalizadores, la distribución de los productos y la selectividad.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1 Método de preparación de catalizadores soportados

Como se ha mencionado previamente, el método de preparación de un catalizador soportado, influye directamente en la dispersión y localización del metal en las zeolitas.

El Pt y el Pd son generalmente soportados en zeolitas faujasita por el método de intercambio iónico, intercambiando el ión $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ y $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ provenientes de las soluciones acuosas de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ o $\text{PtCl}_2(\text{PdCl}_2)$ en solución amoniacal (50).

También pueden emplearse otros métodos, como el de impregnación, co-precipitación y deposición, siendo utilizados preferentemente cuando se desea depositar al metal en la superficie externa del soporte (51, 52).

El método de intercambio iónico en soluciones es una ruta usual para introducir al metal en una estructura porosa como en el caso de las zeolitas. El intercambio del ión se realiza fácilmente en estos materiales, por lo que el catalizador alcanza una alta dispersión metálica. Rabo, et.al. (53) obtuvieron platino atómico altamente disperso por reducción de un catalizador PtY al .5%.

El tamaño y localización del metal depende de las condiciones de los tratamientos térmicos y de las condiciones establecidas para la reducción. Por ejemplo, se tiene un cata-

lizador de Pt/NaY con .24% de Pt obtenido por intercambio iónico en una solución $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, resultando partículas de Pt de 15 a 55 Å. Este catalizador se trató térmicamente a 300°C en aire y posteriormente se redujo a 500°C por 3 horas (50). A una temperatura menor de reducción se origina un tamaño de partícula menor en zeolitas intercambiadas iónicamente (50).

El uso del platino como catalizador es muy extenso ya que es utilizado en una gran variedad de procesos, que van desde la refinación petroquímica, hasta su uso en los escapes de automóviles para la purificación de los gases de combustión (52).

Debido a los recursos limitados y al alto precio de este metal, el uso eficiente de cada átomo utilizado es esencial para la producción a gran escala. Por lo que este metal soportado en diversos materiales ha sido objeto de muchos estudios en los últimos años. Y por lo tanto su consecuente interés en el grado de dispersión obtenido.

II.2 Métodos de caracterización

A los átomos metálicos del catalizador que toman parte en la reacción se les da el nombre de sitios activos. En el caso de la catálisis heterogénea encontramos que cuando se tienen partículas metálicas pequeñas se dispone de una área superficial mayor y por lo tanto se encontrarán mayor cantidad de sitios activos.

Es por esto que se hace necesario conocer el grado de dispersión de un catalizador soportado y en general, al gra-

do de dispersión se le define como el porcentaje de átomos o moléculas de fase activa, situados en la superficie del catalizador respecto al total presente en toda la masa catalítica y para su determinación existen diferentes métodos físico-químicos entre los cuales tenemos: medición del área superficial por adsorción física y quimisorción, análisis de rayos-X, microscopía electrónica, etc.

Las medidas de adsorción en catalizadores soportados proporcionan valores de área superficial (dispersión) pero no dan información de la microestructura de las partículas.

Las técnicas de rayos-X son de dos tipos, dependiendo del ángulo de incidencia del haz estudiado.

A ángulos de incidencia menores de 2° grados el rayo efectúa un barrido continuo en la muestra llamándose a esta técnica desviación de rayos-X a pequeño ángulo.

Los estudios efectuados a ángulos mayores caen dentro de las técnicas normales de rayos-X y permiten, además de conocer las características estructurales de los catalizadores, el tamaño de partícula del metal por medio de la medida de ensanchamiento de las líneas de difracción.

El uso del microscopio electrónico complementa y proporciona información de la geometría de las partículas.

II.3 Métodos de adsorción

Las técnicas más comunes para medir área superficial de catalizadores son: adsorción física, en donde presentan fuerzas de Van der Waals y quimisorción de gases, en la cual existen interacciones adsorbato-adsorbente, presentándose formación de enlaces químicos entre la molécula adsorbida y la superficie metálica.

A continuación se describirán diferentes métodos para la determinación de dispersión, basados en la adsorción de gases.

a) Mediciones volumétricas

El aparato básico para medidas de gas consiste de un dosificador de gas, un aparato para medir su presión, una celda y los aditamentos necesarios para el manejo del gas y el sistema de vacío.

La cantidad de gas adsorbido es determinada al tomar la diferencia entre la cantidad de gas dosificada en el volumen que contiene a la muestra y la cantidad registrada en el volumen muerto (52).

b) Mediciones gravimétricas

Por este método la masa del material adsorbido es medido directamente por medio de una microbalanza.

La aplicabilidad de las medidas de adsorción en la microbalanza necesitan ser analizadas en relación al incremento de masa esperado y la sensibilidad disponible.

Para efectuar un estudio de adsorción de este tipo se requiere que la superficie metálica se encuentre limpia para que se permita suponer que las fuerzas que existen en el sistema se deban a la interacción adsorbato-adsorbente.

Para obtener la superficie metálica limpia del catalizador se realiza una desgasificación a altas temperaturas (52).

II.4 Difracción de rayos-X

a) Ensanchamiento de las líneas de difracción

El análisis de difracción de rayos-X da información de la estructura y composición cristalina.

Una disminución del tamaño de cristal o de los materiales policristalinos causan un ensanchamiento en los perfiles de difracción. El tamaño promedio del cristalito se calcula con la ecuación de Scherrer:

$$dx = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde k es una constante dependiente de la forma del cristal y λ es la longitud de onda del rayo, β es la anchura de la línea y θ es el ángulo de Bragg.

Se puede observar el tamaño del cristal con valores menores de 100nm, pero la técnica es particularmente apreciable a tamaños de cristal de 3 a 50 nm; con valores de 3 nm la línea de difracción es tan ancha que se llega a perder, mientras que con el tamaño de cristal de 50 nm el cambio en

la forma del pico es pequeña y el método por consiguiente no es sensible.

Los límites de esta técnica dependen de la cantidad de metal soportado y algunas dificultades son encontradas con cantidades de metal menores de .5%.

b) Método de desviación a pequeño ángulo

En el método de desviación a pequeño ángulo se utiliza la información proporcionada por la desviación del haz con valores menores de 5° grados del rayo primario.

La intensidad de barrido $I(h)$ de la radiación depende del número de distribución y tipo de átomos en la partícula. La intensidad se expresa por la siguiente ecuación(54):

$$I(h) = I_e(h)F^2(h)$$

en donde h es el ángulo de barrido $2\theta/\lambda$, donde el numerador en radianes, es el ángulo y λ la longitud de onda de la radiación.

$I_e(h)$ es la intensidad del haz de electrones que alcanzan a la partícula metálica en el catalizador y $F(h)$ es el factor de estructura de la partícula.

Esta técnica fue utilizada por Somorjai (55) para seguir el crecimiento de partículas de Pt soportado en alúmina durante el tratamiento térmico a temperaturas elevadas.

También en los últimos años ha sido de gran interés la

caracterización de catalizadores por medio del microscopio electrónico y este se utiliza frecuentemente para complementar otras técnicas analíticas.

El microscopio electrónico permite observar el tamaño, forma y distribución de partículas.

II.5 Síntesis de los catalizadores

Se prepararon dos tipos de catalizadores, con un contenido metálico de platino, de 1% y 5% respectivamente.

Ambos se prepararon de la siguiente manera: se pesó una cantidad determinada de zeolita NH_4Y de fórmula $(\text{NH}_4)_{56} \text{H}_5^- (\text{AlO}_2)_{61} (\text{SiO}_2)_{131}$, y se deshidrató en una estufa durante una hora a 150°C . Posteriormente se hizo el intercambio iónico con una solución acuosa de la concentración requerida de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$; la cantidad pesada de zeolita se coloca en un vaso de precipitado y se le añade la solución acuosa del complejo de platino y se mantiene en agitación durante 24 Hrs.

Al finalizar el proceso de intercambio se filtra la muestra y se lava 3 ó 5 veces con agua tridestilada, posteriormente se seca en una estufa durante una hora a 150°C .

Las zeolitas intercambiadas con Pt^{2+} fueron pretratadas "insitu", primero en una corriente de O_2 a 180°C durante 2 horas, posteriormente se incrementó la temperatura lentamente a una velocidad de 2.0°C por minuto hasta 450°C , manteniendo esta temperatura durante 12 horas.

A continuación se introdujo una corriente de N_2 y se disminuye la temperatura hasta 300°C , en estas condiciones

se introdujo una corriente de H_2 durante 2 horas, al término de este tiempo, se incrementó nuevamente la temperatura hasta $450^\circ C$ durante 2 horas.

En la figura 1 se indica la secuencia de los tratamientos térmicos.

1) Caracterización de los catalizadores

Posteriormente se realizó la caracterización de los catalizadores por Difracción de Rayos-X, por el método de Debye-Scherrer y desviación a pequeño ángulo, también por adsorción de gases (H_2).

El sistema de volumetría, está construido en vidrio Pyrex al igual que el sistema de vacío el cual consta de:

- 1) Una bomba mecánica
- 2) Una bomba de nitrógeno líquido
- 3) Una trampa de nitrógeno líquido
- 4) Un medidor de vacío tipo McCleod con intervalo de 10^{-5} a 10^{-1} Torr.
- 5) Un medidor de presiones Valadyne modelo CD-23.
- 6) Válvulas para alto vacío

El experimento se realizó de la siguiente manera:

Se reactiva la muestra a $380^\circ C$ durante una hora y media, a continuación se hace vacío en el sistema de vidrio (1×10^{-6} torrs), a la misma temperatura; posteriormente se disminuye la temperatura hasta condiciones ambiente ($25^\circ C$) para efectuar las quimisorciones de hidrógeno.

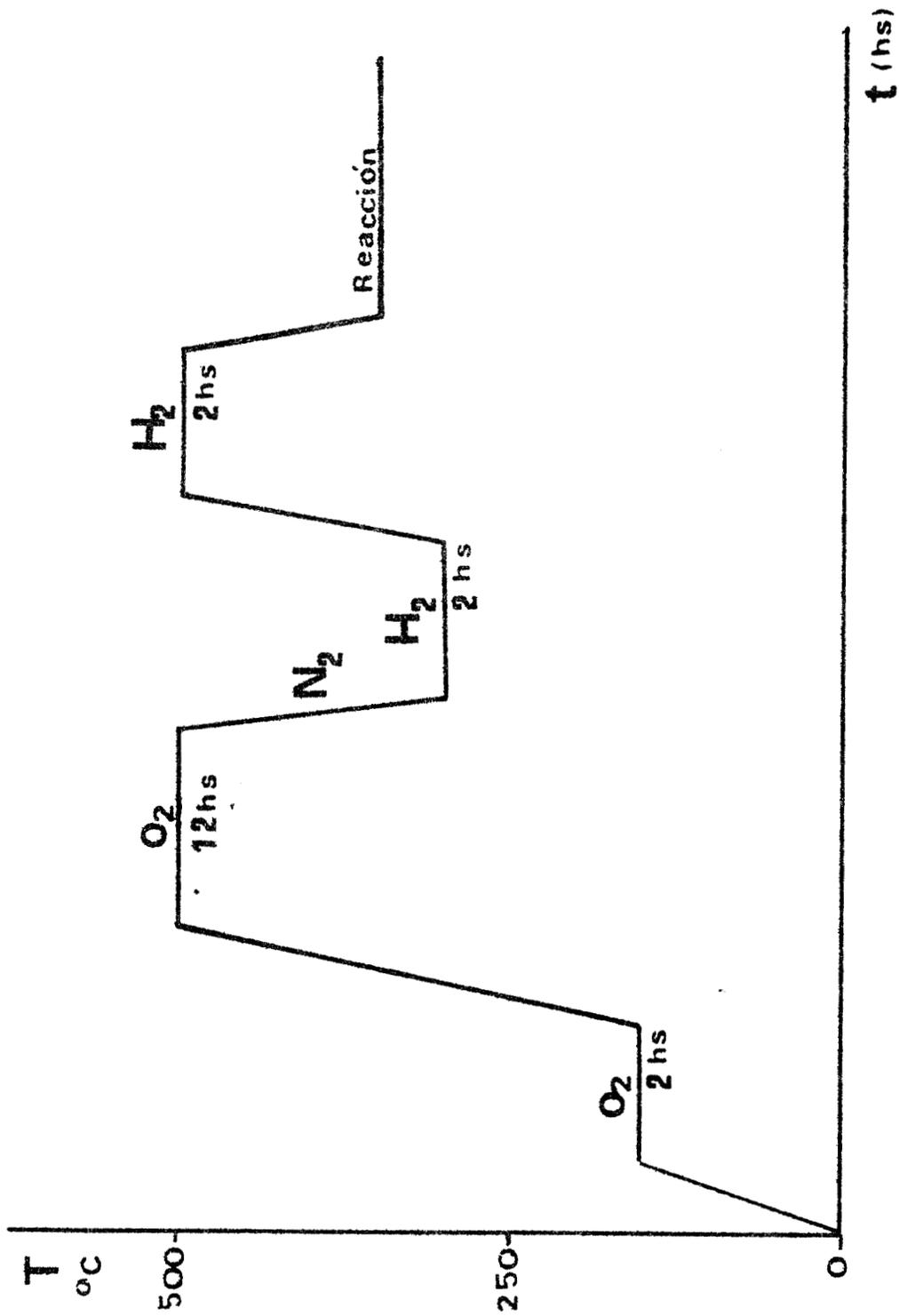


Diagrama de Tratamientos

FIGURA 1

Se efectúa la introducción de una determinada cantidad de gas hasta condiciones de equilibrio, repitiendo la operación incrementando la cantidad de gas introducida hasta obtener el número de puntos necesarios para la construcción de la isoterma. Toda la secuencia anterior se efectuó con cada muestra.

Con las diferencias de presión obtenidas es posible calcular el número de moles adsorbidas, representándose estos en el eje de las Y y la presión en mmHg en el eje de las X para obtener la curva (isoterma tipo Langmuir). La cantidad de gas adsorbido se calcula de acuerdo a lo siguiente (56):

Para la primera experiencia:

$$Na_1 = Ni - NR_1$$

$$Ni = \frac{PiVc}{RT}$$

$$NR_1 = \frac{P_{f1}(Vc+Vm)}{RT}$$

Para la segunda experiencia:

$$Na_2 = N_2T - NR_2$$

$$N_2T = 2Ni - Pf_1Vc$$

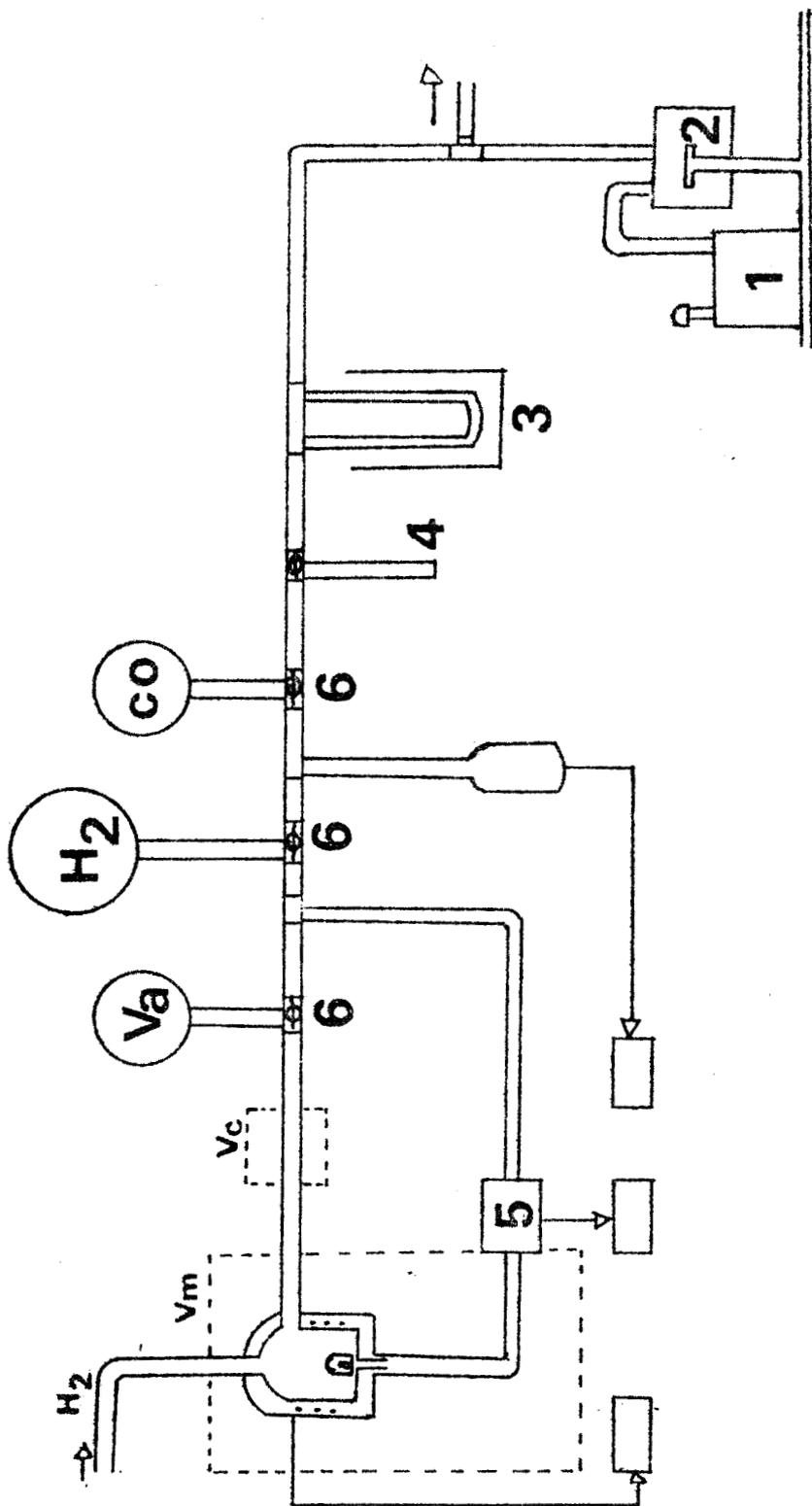
$$NR_2 = \frac{Pf_2(Vc+Vm)}{RT}$$

Para n experiencias:

$$Nan = NnT - NRn$$

$$NnT = Nni - Pfn - lVc$$

$$NRn = \frac{Pfn(Vc+Vm)}{RT}$$



Sistema de Volumetria

FIGURA 2

$$\%D = \frac{\text{número de moles adsorbidos}}{\text{g/catalizador}} \times 100 = 44.58\%$$

y para obtener el tamaño de partícula,

$$\varnothing = \frac{1000}{\%D} = 22.43 \text{ \AA}$$

para obtener el número de sitios metálicos activos,

$$\begin{aligned} N_o &= \frac{\%D}{100} \times \text{número de moles de Pt totales} = \\ &= 2.2735 \times 10^{-5}. N_o \text{ de sitios activos/g de cat.} \end{aligned}$$

Todos estos cálculos se efectuaron también para el catalizador al 5% de Pt.

2) Resultados

TABLA I

Catalizador	No.de moles adsor.	$\varnothing \text{ \AA}$	%D	No. Sitios activos/g cat.
PtY 1%	4.32×10^{-6}	22	44	2.273×10^{-5}
PtY 5%	6.8×10^{-6}	74	14	3.417×10^{-5}

En donde:

N_{aj} = número de moles adsorbidas
 N_i = número de moles suministradas
 N_{jT} = número de moles suministradas totales
 NR_n = número de moles residuales
 P_i = presión inicial
 P_{fj} = presión residual
 V_c = volumen calibrado
 V_m = volumen muerto

Para este sistema se calcula previamente:

$$V_c = 9.3 \times 10^{-4} \text{ l}$$

$$V_m = 11.13 \times 10^{-2} \text{ l}$$

Número de moles adsorbidos: 4.32×10^{-6} = Número total de moles adsorbidos

Como el catalizador se tiene con un contenido metálico de 1% en Pt, esto corresponde a 10 mg de Pt.

$$\frac{\text{g/metal}}{\text{g/mol}} = 5.1 \times 10^{-5} \text{ moles/g de platino}$$

$$\frac{\text{moles}}{\text{g de Pt}} \times \text{g de catalizador} = 9.69 \times 10^{-6} \text{ moles/g de catalizador}$$

En el catalizador al 1% de Pt se observa una dispersión superior con respecto al catalizador al 5% de Pt y la diferencia de los resultados de dispersión y tamaño de partícula, entre los dos métodos son aceptables (R-X y adsorción de gases).

Observando los resultados obtenidos en el análisis de difracción de R-X, para estas muestras reducidas, se encontró que se forman aglomerados de átomos de platino, los cuales tenderán a migrar a la gran cavidad en función de la temperatura de reducción. También se encontró una variación en el tamaño de estos aglomerados de acuerdo a las condiciones de calentamiento.

Del análisis por difracción de rayos-X, se encontró que los iones de Pt^{+2} se encuentran preferentemente dentro de la gran cavidad de la zeolita y las muestras reducidas presentan los siguientes tamaños de partícula.

Las muestras previamente tratadas con flujo de O_2 y N_2 (y a temperaturas de 180, 450 y 300°C) fueron reducidas a diferentes temperaturas, desde 200 hasta 450°C con flujo de H_2 y las condiciones en las que se encontró una reducción total fue con la muestra que se redujo a 450°C.

TABLA II

Catalizador	$\varnothing \text{ \AA}$	% D
PtY 1%	15	66
PtY 5%	45	22

No se encontró destrucción de la cristalinidad de la zeolita.

3) Discusión

Como se muestra en las Tablas I y II, los valores encontrados del tamaño de partícula y dispersión son los esperados según el contenido metálico de cada catalizador (78).

CAPITULO III

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA REACCION DE
HIDROGENACION DE BENCENO

Después de realizar la caracterización de los catalizadores por los métodos mencionados anteriormente, se procede primeramente a efectuar la reacción de hidrogenación de Benceno para estudiar la actividad catalítica de estos catalizadores.

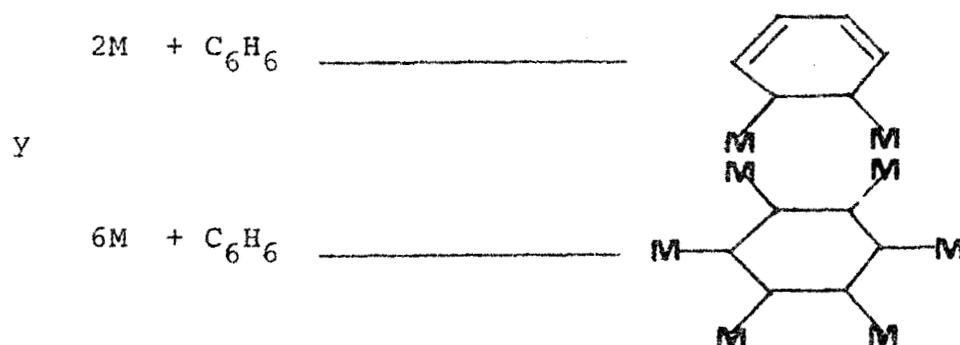
La hidrogenación de Benceno es uno de los procesos más importantes de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y ha sido una reacción efectuada en presencia de diferentes metales soportados.

Se ha encontrado que esta reacción es insensible a la estructura, es decir, es del tipo clasificada por Boudart (55) como reacción fácil.

También la importancia de esta reacción radica en que puede emplearse como prueba catalítica para nuevos materiales catalíticos, dado que se tiene un solo producto de reacción (el ciclohexano), esto facilita la determinación de la actividad catalítica (57).

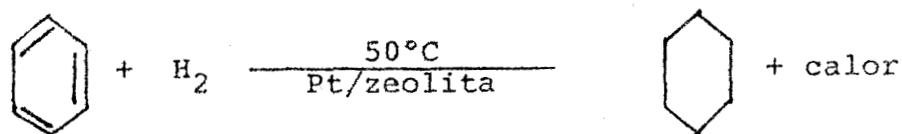
Se ha acordado que dentro del mecanismo de esta reacción, el benceno es adsorbido por el sólido y al encontrarse adsorbido pierde su energía de resonancia y resulta un valor pequeño del calor de adsorción.

Selwood (58) mostró que cuando el benceno es quimisorbido a 150°C por el sistema Ni soportado, la magnetización relativa del catalizador decrece hasta determinada cantidad, lo cual se explicaría considerando que el benceno se ha unido sobre la superficie por los 6 enlaces.



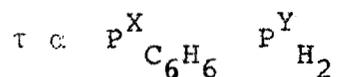
Trabajos recientes han demostrado que la adsorción del benceno en un metal, se efectúa por medio de la nube de electrones π del benceno sobre un sitio metálico (55).

En cuanto a la cinética de esta reacción se ha encontrado que es de primer orden con respecto al benceno y de orden cero con respecto al hidrógeno.



Sin embargo, se ha observado que en la reacción en fase gaseosa, la velocidad es independiente de la presión de benceno y proporcional a la presión de H_2 y algunas veces el exponente (en la expresión cinética) de la presión de hidrógeno se incrementa con la temperatura, adquiriendo un valor cerca-

no a la unidad.



Esta reacción es efectuada bajo diferentes condiciones desde temperatura ambiente hasta 500°C y a presiones de 0.01 a 100 atmósferas, dependiendo de la selectividad del catalizador y a temperaturas altas se presenta una disminución de la actividad catalítica (57).

Gallezot, et.al. (59) encontró que la velocidad de hidrogenación de benceno en partículas de 10 Å de platino en muestras de PtNaHY (N_o de turnover de 80 a 100 hr⁻¹ a 25°C) son comparables a las medidas en catalizadores de Pt/Al₂O₃ o Pt/SiO₂.

Naccache, et.al. (60) encontraron que la velocidad de hidrogenación a 295°K es 100 veces más rápida en partículas de 10 Å o en las de 15 a 20 Å de platino en PtNaY, que en los catalizadores de Pt/Al₂O₃ o Pt/SiO₂.

Figueras, et.al. (61) observaron que las actividades de los catalizadores de PdY para la hidrogenación de benceno se incrementan cuando los sitios de Brönsted o cationes multivalentes están presentes. Por lo tanto las frecuencias del número de turnover en PdHY, PdLaY y PdCeY son 2.5 veces más grandes que en el catalizador de PdNaY y 4 veces más grandes que en los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pd/SiO₂.

III.1 Reacción

Las muestras de catalizador reducidas a 450°C se estudiaron en esta reacción de acuerdo al procedimiento siguiente: se coloca una cantidad determinada de muestra (reducida) en el reactor diferencial que se utiliza en la reducción y en los tratamientos térmicos, sólo que esta ocasión se conectó a un sistema de reacción el cual está conectado a un cromatógrafo de gases. Dicho sistema de reacción se presenta en la Figura 3.

Sistema catalítico

- a) saturadores de benceno
- b) reactor diferencial
- c) horno vertical eléctrico
- d) termómetro digital
- e) cromatógrafo de gases
- f) registrador
- g) vaso Dewar

El cromatógrafo de gases utilizado es un aparato Perkin-Elmer modelo Zigma 4B, cuyas características son las siguientes: la columna está empacada con Carbowax 20M al 8% Cromosorb W y es de acero inoxidable de un octavo de pulgada de diámetro y 2 mts. de longitud, la columna se mantiene a una temperatura de 70°C. El cromatógrafo se encuentra conectado a un integrador Shimadzu C-RIA.

Ya fijadas las condiciones del cromatógrafo se permite el paso de hidrógeno (2.4 ml/s) por el sistema de reacción hasta el saturador que contiene benceno, cuya temperatura es de 14°C con el fin de mantener constante la presión de va-

por del reactivo (56 torr) y asegurando de este modo una mezcla benceno-hidrógeno, con una relación molar constante. Se verificará que las válvulas que aíslan el catalizador colocado en el reactor diferencial estén cerradas para poder efectuar una corrida estándar, esto es, se introduce la mezcla gaseosa al cromatógrafo, por medio de una válvula de inyección para efectuar la separación de los reactivos. Posteriormente se efectúa la reacción haciendo pasar hidrógeno por el saturador de benceno y por el reactor diferencial, efectuando la reacción desde temperatura ambiente hasta 60°C. Los reactivos y productos son separados por la columna del cromatógrafo y determinadas sus concentraciones. Para los diferentes catalizadores se siguió el mismo procedimiento.

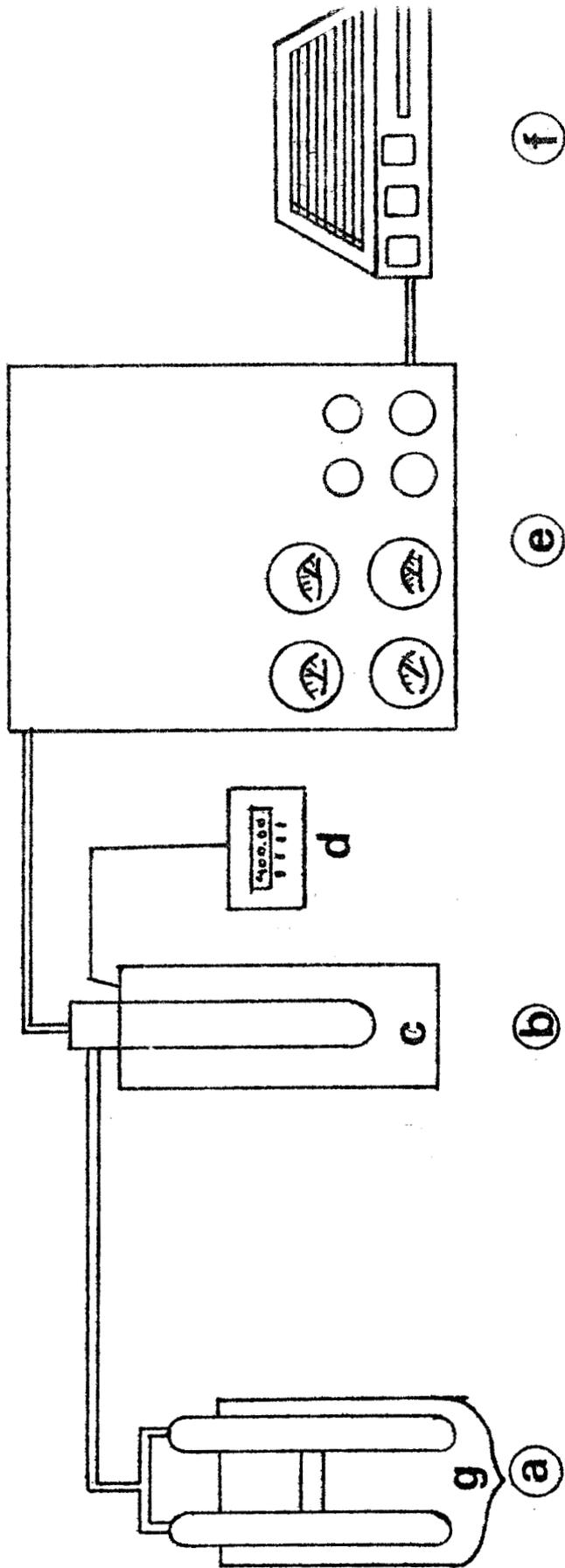
1) Cálculos

Para el cálculo de la velocidad de reacción en moles de benceno transformados por gramo de catalizador se utilizó la siguiente expresión (62)

$$V = \frac{D}{22400} \times \frac{P}{760} \times \frac{273}{T} \times \frac{1000}{m} \times \frac{\%C}{100}$$

donde

- D = flujo de hidrógeno en ml/s
- P = presión parcial del benceno en el saturador
- T = temperatura ambiente
- m = masa del catalizador
- %C = porcentaje de conversión



Sistema Catalítico

FIGURA 3

El cálculo de la actividad por sitio, T.N., que indica la relación de moléculas de benceno transformadas en la unidad de tiempo y por sitio activo de metal, se realizó con la siguiente expresión:

$$T.N. = \frac{V}{\text{número de sitios activos/g de catalizador}}$$

V = velocidad de la reacción (moles/g s)

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius es posible conocer la energía de activación E_a para esta reacción.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

k = constante de velocidad

A = factor de frecuencia

T = temperatura

E_a = energía de activación

Al representar gráficamente $\ln k$ contra el inverso de la temperatura absoluta, la pendiente de la recta obtenida nos permite determinar correctamente el valor de la energía de activación.

2) Resultados

Los valores obtenidos de energías de activación son:
PtY 1% de 7.40 Kcal/mol^{°K} y para PtY 5% de 5.00 Kcal/mol^{°K}.

En la Tabla III se muestran los porcentajes de la conversión, las velocidades y actividades por sitio para la reacción efectuada a la temperatura de 50°C (325°K).

En la Figura 4 se representa la velocidad específica en función de la temperatura para los diferentes catalizadores PtY al 1% y PtY al 5% en esta reacción.

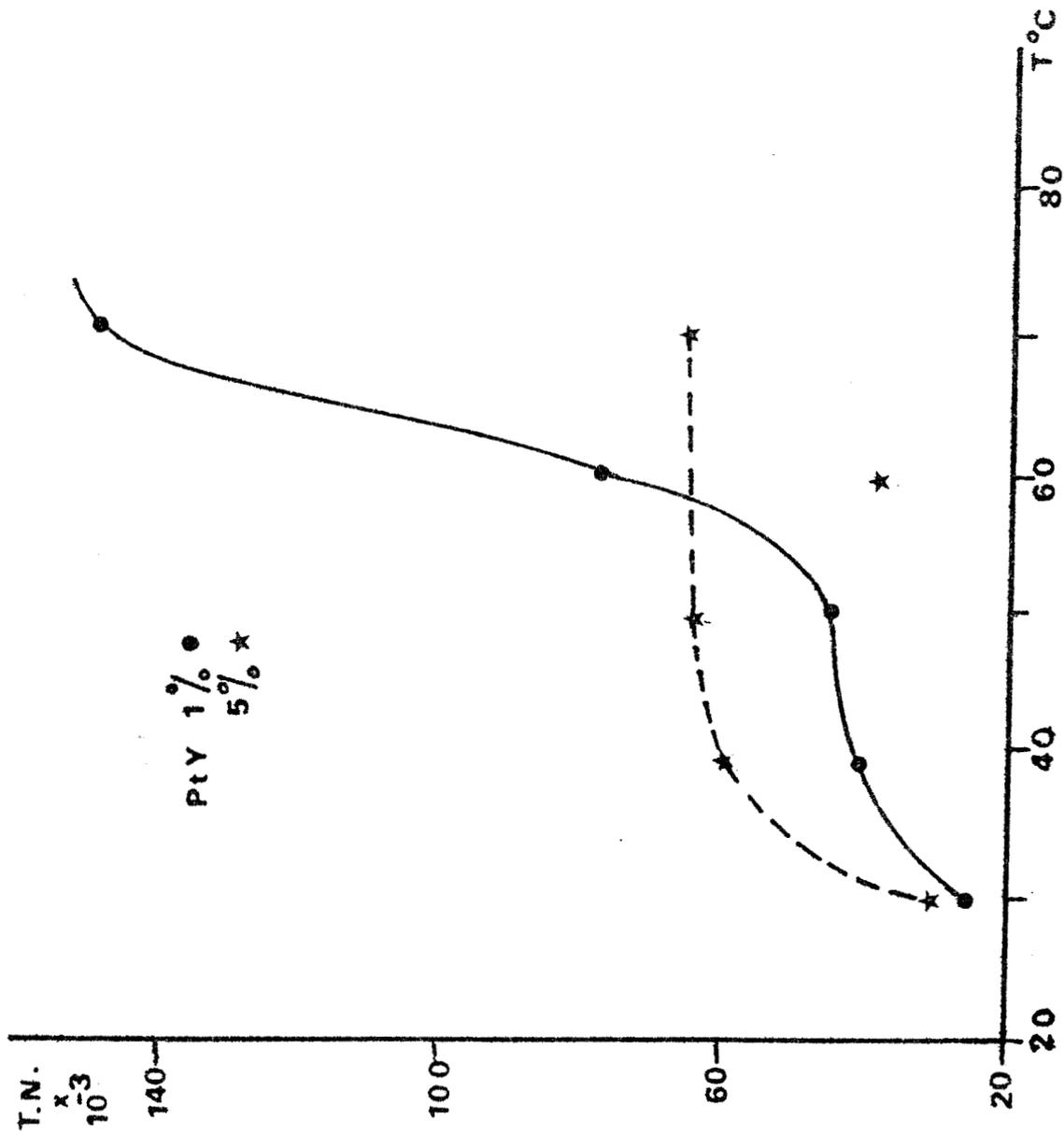
TABLA III

Catalizador	%C	V(X10 ⁻⁶) moles/g s	T.N. x 10 ⁻³
PtY 1%	1.35	1.02	44
PtY 5%	2.90	2.19	64

3) Discusión

En primer lugar, se observa de la Figura 4, que ambos catalizadores presentan actividad para la hidrogenación de benceno. Dicha actividad varía incrementándose en el intervalo de temperaturas de 30 a 50°C, para los catalizadores con diferente contenido metálico.

Con el catalizador PtY al 5% se observó una mayor conversión a ciclohexano en comparación con el catalizador al



Hidrogenación de Benceno

FIGURA 4

1% de Pt, hasta una temperatura de 50°C, ya que a partir de esta temperatura se observa con el catalizador al 1% un incremento notable de la conversión a ciclohexano debido a la exotermicidad de la reacción.

Con el catalizador al 5% se observa que a partir de 40°C la conversión a ciclohexano permanece constante, lo cual nos lleva a pensar en una desactivación de la muestra.

CAPITULO IV

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA REACCION DE HIDROCRACKING DE n-DECANO, DECALINA Y TETRALINA

La reacción de hidrocracking es el mayor proceso de refinado que se realiza en presencia de hidrógeno a presión. De esta manera el hidrocracking consiste en la conversión de hidrocarburos de alto punto de ebullición a productos de bajo punto de ebullición (63).

Esta reacción de hidrocracking es una combinación de cracking catalítico y de la hidrogenación por lo que los catalizadores utilizados para esta reacción son bifuncionales: constan de un componente ácido y un componente hidrogenante.

Las reacciones que ocurren y los productos formados dependen del balance entre las contribuciones de cada componente.

Por ejemplo, cuando se efectúa la reacción de hidrocracking para la producción de gasolinas, se requieren catalizadores con propiedades fuertemente ácidas, tales como los silico-aluminatos amorfos y las zeolitas además del componente hidrogenante.

La presencia de estos materiales en los catalizadores aceleran reacciones generalmente asociadas al cracking catalítico. Estas reacciones producen un alto porcentaje de productos ramificados y productos de cadena lineal, conservándose los compuestos de anillos monocíclicos, además

se efectúa una gran producción de isómeros debido a la ruptura β , formando cationes terciarios como intermediarios.

La función del componente hidrogenante (el metal) es la de evitar la formación de olefinas a partir de los cationes o para reducir compuestos de dobles enlaces que se encuentren como intermediarios, para obtener posteriormente los alcanos correspondientes.

El tratar de evitar al máximo la formación de olefinas en los productos previene la polimerización y en consecuencia también evita la formación de coque, el cual generalmente se deposita sobre los catalizadores y los desactiva.

Se tiene que cuando se hidrogena gas de aceite para producir combustibles de jets, se utilizan catalizadores con una acidez media y con una fuerte actividad hidrogenante.

En una categoría especial se estudian los catalizadores de zeolitas selectivas, en las cuales su estructura porosa permite el acceso de determinados reactivos y la salida de productos y está limitada a moléculas de una forma y tamaño particular.

Entre los metales con mayor fuerza hidrogenante se tiene al platino, níquel, paladio, molibdeno y cobalto. Y entre los catalizadores con propiedades fuertemente ácidas y actividad hidrogenante media se tiene a los sulfuros de metales, tales como níquel, cobalto o tungsteno soportados en sílice-alúmina.

IV.1 Hidrocracking de alcanos

a) Catalizadores con propiedades fuertemente ácidas y con actividad hidrogenante media.

El sulfuro de níquel sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es uno de los catalizadores utilizados frecuentemente para el hidrocracking de gas oil comercial. Se han analizado los resultados de la distribución de productos obtenidos en el hidrocracking de n-decano (63) con los siguientes catalizadores: catalizador para cracking $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, Ni depositado en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sulfuro de Ni depositado en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El catalizador que contiene sulfuro de Ni presenta una mayor conversión de n-decano que cualquiera de los otros dos catalizadores. La distribución de productos en la reacción que se emplea el catalizador de sulfuro de Ni es similar a la obtenida con el catalizador de $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

b) Catalizadores de alta actividad hidrogenante

Los catalizadores de alta actividad en la hidrogenación que presentan una acidez media presentan distribución de productos diferente a la obtenida con un catalizador de gran acidez.

Las reacciones que se realizan con este tipo de catalizadores incluyen isomerización del reactivo sin efectuar el cracking e hidrogenólisis y en presencia de metales nobles la ciclización.

En soportes no ácidos, la hidrogenólisis es la única reacción que presentan los alcanos con metales no sulfurados.

Algunos catalizadores de metales nobles frecuentemente son mencionados como catalizadores de hidrocracking y están constituidos de Pt y Pd sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Así mismo, se ha observado que en este tipo de catalizadores con un incremento en el contenido de Pt; se efectúa una adsorción selectiva del metal por cada sitio ácido, el cual causa una reducción en la acidez de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

c) Hidrocracking de alquilbencenos

Los productos de la reacción de hidrocracking de alquilbencenos, cuando se tiene como reactivo al cicloalcano, presentan una amplia variación y gran dependencia de la estructura específica del reactivo.

En la reacción de t-pentilbenceno se obtienen como productos benceno e isopentano, en el caso de utilizar butilbenceno se obtienen benceno e hidrocarburos de C_4 los cuales son una mezcla de butano e isobutano. Cuando los grupos alquilo son más grandes el anillo de benceno es atacado y los productos de reacción llegan a ser más complejos, observándose una cicloalquilación.

Con catalizadores no ácidos se efectúa la reacción de hidrocracking de alquilbencenos, y la reacción de hidrogenólisis, pero la reacción de isomerización presenta baja con-

versión.

También es de importancia mencionar que otra característica de los catalizadores para hidrocracking, es que contengan al metal bien disperso en los poros de la zeolita (64). Cuando un fuerte material hidrogenante como el Pt está presente, se observa una alta selectividad hacia la hidroisomerización así como productos primarios puros de cracking (metano, etano).

En este caso se puede tener un conocimiento considerable del mecanismo de la reacción, por esta razón Weitkamp(65) introduce el término de hidrocracking ideal. También se ha reportado que el catalizador Pt/US-Y mostró un comportamiento ideal con el hidrocracking de n-decano como reacción prueba (66). Otra característica de este catalizador es la ausencia de la desactivación.

La hidroisomerización y el hidrocracking proceden principalmente por medio de iones carbonio (67). Los alcanos pueden ser convertidos en iones carbonio directamente por abstracción de un hidruro ($-H^-$) o por protonación ($+H^+$) de intermediarios olefínicos por deshidrogenación en el metal.

El patrón de reacción vía olefinas es todavía aceptado para reforming, hidroisomerización e hidrocracking de alcanos, sin embargo, este modelo está sujeto a discusión (67).

Los iones carbonio pueden reordenarse o bien seguir por una ruptura beta. Esta ruptura da origen a pequeños iones carbonio y a un fragmento olefínico, el cual es inmediatamente hidrogenado. La rápida hidrogenación de hidrocarburos insaturados es una razón superior para la ausencia de desac-

tivación del catalizador por coquificación. Muchas reacciones paralelas y consecutivas de hidrogenación, isomerización y cracking toman lugar en la hidroisomerización y el hidrocracking.

Entonces se puede considerar al n-decano como el modelo ideal de hidrocarburo y un gran número de productos son formados. El modelo cinético resulta ser como el de una reacción compleja y es difícil de tratar. La aproximación común que se le da, es considerar sólo la velocidad de desaparición global del hidrocarburo (n-decano) reactivo (68,69).

Una investigación detallada realizada por Weitkamp, et. al. (65, 70, 71) sobre la distribución de los productos en la hidroisomerización e hidrocracking de alcanos de cadena larga sobre zeolitas proporciona una importante información de las reacciones de reordenamiento y rompimiento de iones alquilcarbonio.

También los estudios realizados con n-decano y n-dodecano mostraron que la isomerización es una función única de la conversión total y la selectividad hacia isomerización es cercana al 100% a niveles de conversión bajos, y esta observación hace suponer la posibilidad de que un cracking directo del n-decano se realice sin que éste sufra un reordenamiento estructural.

En cuanto a la distribución de productos se observa que se forman estructuras de alcanos monoramificados lo cual indica que estas especies son predominantes. La cantidad relativa de isómeros diramificados y multiramificados en los productos de la reacción de cracking, se incrementan a altos niveles de conversión.

Se observó que el hidrocracking de n-alcanos es precedido por una hidroisomerización y este reordenamiento de la estructura de los n-alcanos ramificados, proviene de una transición de un ión carbonio secundario hacia un ión carbonio terciario, así estructuras altamente ramificadas son formadas por reacciones consecutivas, por lo tanto el número total de isómeros que se producen es mayor cuando se tienen alcanos de cadena larga.

Por ejemplo, se reporta que de los productos de alcanos de cadena larga (como el n-decano), han sido identificados 20 isodecanos, de un total de 70 isómeros posibles.

Así mismo, es importante hacer notar que estructuras ramificadas pueden presentar rompimientos cuando son adsorbidas como iones terciarios en la superficie de la zeolita.

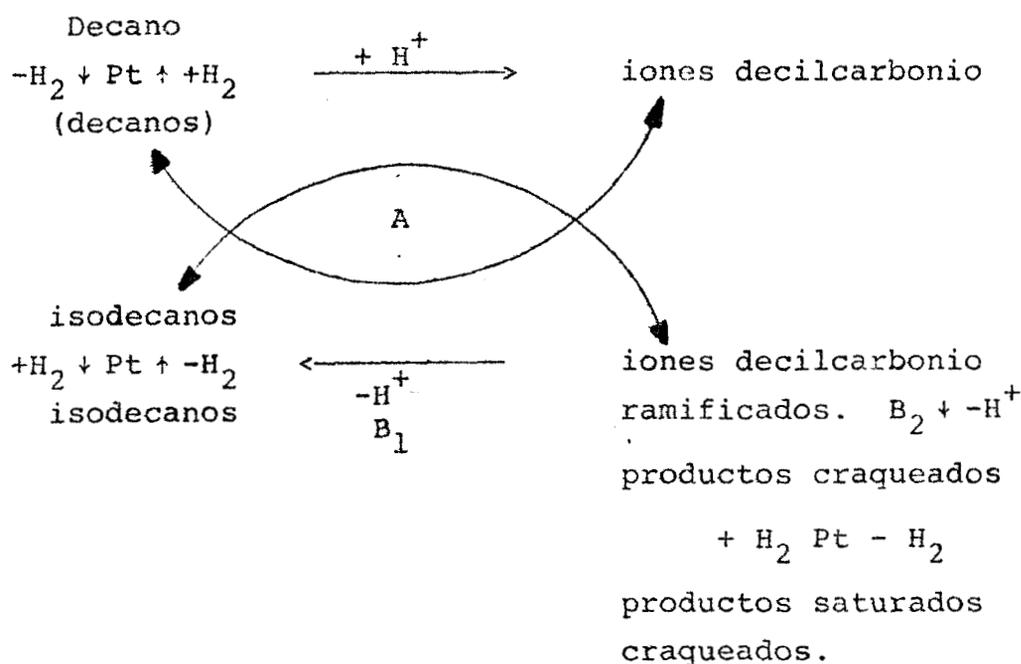
Además algunas moléculas de varias ramificaciones que forman iones carbonio pueden romperse de acuerdo a 2 ó 3 rutas alternas. De la existencia de diferentes rutas depende la obtención de productos craqueados.

También Pniak y Rodomyski (72) reportaron que para procesos de transformación de naftas pesadas en gasolinas, la actividad de los catalizadores de Pt soportado en zeolita y mezclada con gama-alúmina, en la reacción de hidrocracking de n-decano y la distribución de productos fue: productos de isomerización (isodecanos), productos de hidrocracking y de dehidrociclización (aromáticos de punto de ebullición de temperaturas mayores a las de el n-decano). No se detectó la presencia de metano, benceno, tolueno y xilenos.

Las selectividades para esta reacción muestran que la posibilidad de romper enlaces centrales C-C en la molécula de n-decano, es la misma con catalizadores a los cuales se les varía el contenido de gama-alúmina.

Entre los productos detectados en el cracking se encuentran pentanos, hexanos e isopentanos.

Analizando el mecanismo de conversión de n-decano, como un mecanismo bifuncional clásico (73) se observan los siguientes pasos:



En este mecanismo observamos que los decanos son adsorbidos en la superficie del platino soportado en la zeolita-H.

La velocidad de reacción está determinada por el reordenamiento de los iones carbonio del n-decano.

La selectividad entre el de cracking (B_2) y la isomerización (B_1) es determinada (en la ruta A todos los factores permanecen iguales), por la vida media de los iones carbonio; los tiempos de vida media podrían ser mayores como resultado de la presencia de fuertes sitios ácidos y por lo tanto existirá una alta conversión de productos craqueados.

El valor máximo para la selectividad de isomerización es también determinado por la fuerza de los sitios de Brönsted involucrados en la formación de iones carbonio. Si se efectúa un mecanismo bifuncional, la selectividad hacia isomerización será menor en presencia de sitios más fuertes de Brönsted (73, 74).

Cuando se tiene la mayor parte del metal presente, con tamaños de partícula de 20 nm de diámetro fuera de las cavidades de la zeolita, el criterio de catálisis bifuncional no es aplicable, ya que la distancia entre las partículas metálicas y los sitios de Brönsted es muy grande (70).

Beecher, et.al. (75) estudiaron la reacción de hidrocraqueo de n-decano y decalina con un catalizador de Pd-soportado en mordenita-H a una temperatura de reacción de 450 a 610°V. El n-decano es hidrocraqueado con mayor facilidad que la decalina. La distribución de productos obtenida para el n-decano es menor en C_3 - C_4 y mayor en C_4 , C_5 y C_6 .

En el caso del hidrocracking de decalina se observa también producción de C_3 - C_4 en menor relación y una mayor relación de C_4 - C_4 , así como la producción de C_5 y C_6 y compuestos de un solo anillo.

Como se ha observado, en los últimos años la reacción de hidrocracking con catalizadores de Pt soportados en zeolitas ZSM-5, son de gran interés por su utilidad en una amplia variedad de reacciones (76, 77).

IV.2 Reacción catalítica de hidrocracking

Para la determinación de la actividad en la reacción de hidrocracking con n-decano, decalina y tetralina se utiliza un sistema constituido por un reactor diferencial, horno eléctrico, saturador de arrastre, un cromatógrafo de gases y un integrador.

El cromatógrafo consta de las siguientes características; es un aparato Perkin-Elmer 3920-B con una columna capilar de acero inoxidable de 150 pies de longitud y .010 pulgadas de diámetro, empacada con escualeno. La temperatura de la columna es de 100°C. El integrador utilizado es marca Shimadzu modelo C-R1A.

En el reactor se coloca una determinada cantidad del catalizador tratado de una manera similar a los catalizadores utilizados en la hidrogenación de benceno. Se eleva la temperatura hasta 450°C manteniendo el catalizador bajo corriente de hidrógeno.

Se reactiva a esta temperatura durante una hora y enton-

ces se enfría hasta 250°C repitiéndose la reacción con temperaturas de 275, 300, 350 y 400°C.

Se efectúa una corrida estándar antes de realizar la reacción, posteriormente se realiza esta con flujo de H₂ a las temperaturas antes descritas.

Este procedimiento se realizó con cada uno de los reactivos, n-decano, decalina y tetralina y con cada catalizador.

El saturador que contiene al reactivo se mantiene a temperatura ambiente, las presiones de vapor para cada reactivo son: Pv. n-decano, 1.7321 torr, Pv cis-decaína 1.169 torr y para la trans-decaína 422 torr.

1) Cálculos

Para calcular la velocidad de reacción, en moles de n-decano, transformadas por segundo y por gramo de catalizador, se utiliza la misma expresión que para la hidrogenación de benceno:

$$V = \frac{D}{22400} \times \frac{P}{760} \times \frac{273}{T} \times \frac{1000}{m} \times \frac{\%C}{100}$$

en el caso del n-decano:

$$D = 1\text{ml/s}$$

$$P = 1.7321 \text{ torr}$$

$$m = 40 \text{ mg}$$

Habiendo calculado la velocidad de reacción se realizan los cálculos de la actividad por sitio, T.N.

$$T.N. = \frac{V}{\text{No de sitios activos/g de cat}}$$

V = velocidad de reacción (moles/g s)

Nota: el número de sitios activos considerado fue en base a la superficie metálica.

Para el cálculo de la selectividad, de acuerdo con los valores obtenidos de % de conversión en el cromatograma, se relacionan con un factor llamado F, definiéndose como la relación del peso molecular del producto obtenido entre el peso molecular del reactivo.

$$F = \frac{\text{P.M. del Producto}}{\text{P.M. del reactivo}}$$

Este factor calculado se multiplica por la conversión registrada del cromatógrafo y la suma de estas nuevas concentraciones representan el 100% de la conversión y posteriormente sólo se necesita relacionar cada concentración a esta suma para conocer la abundancia:

$$\% - iC_6 = .7408$$

$$\% - C_6 = 11.4162$$

$$\% - iC_{10} = 87.8443$$

De una manera similar se efectuaron los cálculos de selectividad para las reacciones de hidrocracking de decalina y de tetralina.

2) Resultados

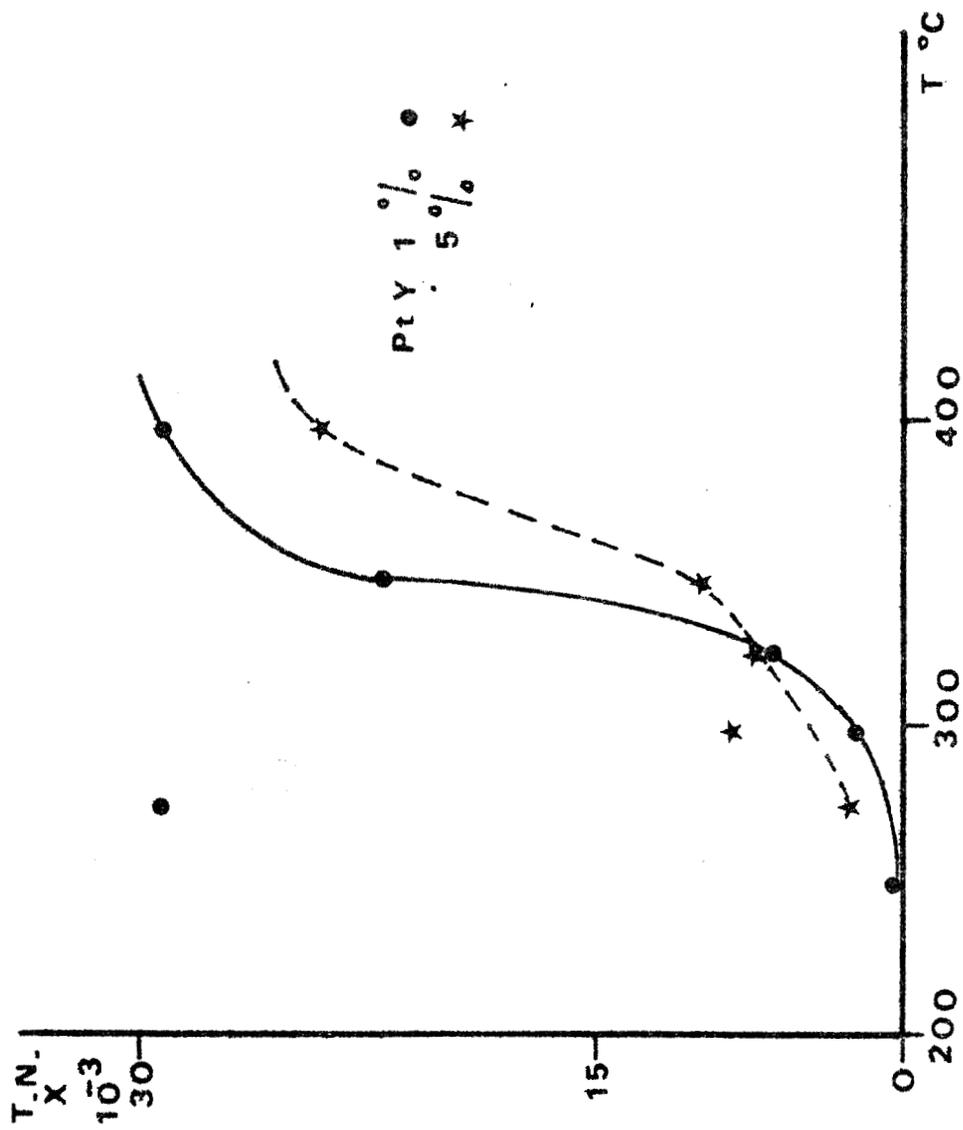
En la Figura 5 se representa la variación de la velocidad específica por sitio activo en la reacción de hidrocracking de n-decano efectuada entre 250 y 400°C.

En la Figura 6 se muestra la variación de la velocidad específica por sitio en función de la temperatura para la reacción de hidrocracking de decalina y en la Figura 7 se representan los resultados de velocidad específica para la reacción de tetralina.

En las Figuras 8, 9, 10, 11, 12 y 13 se representan los valores de selectividades de los diferentes productos obtenidos en las pruebas catalíticas realizadas.

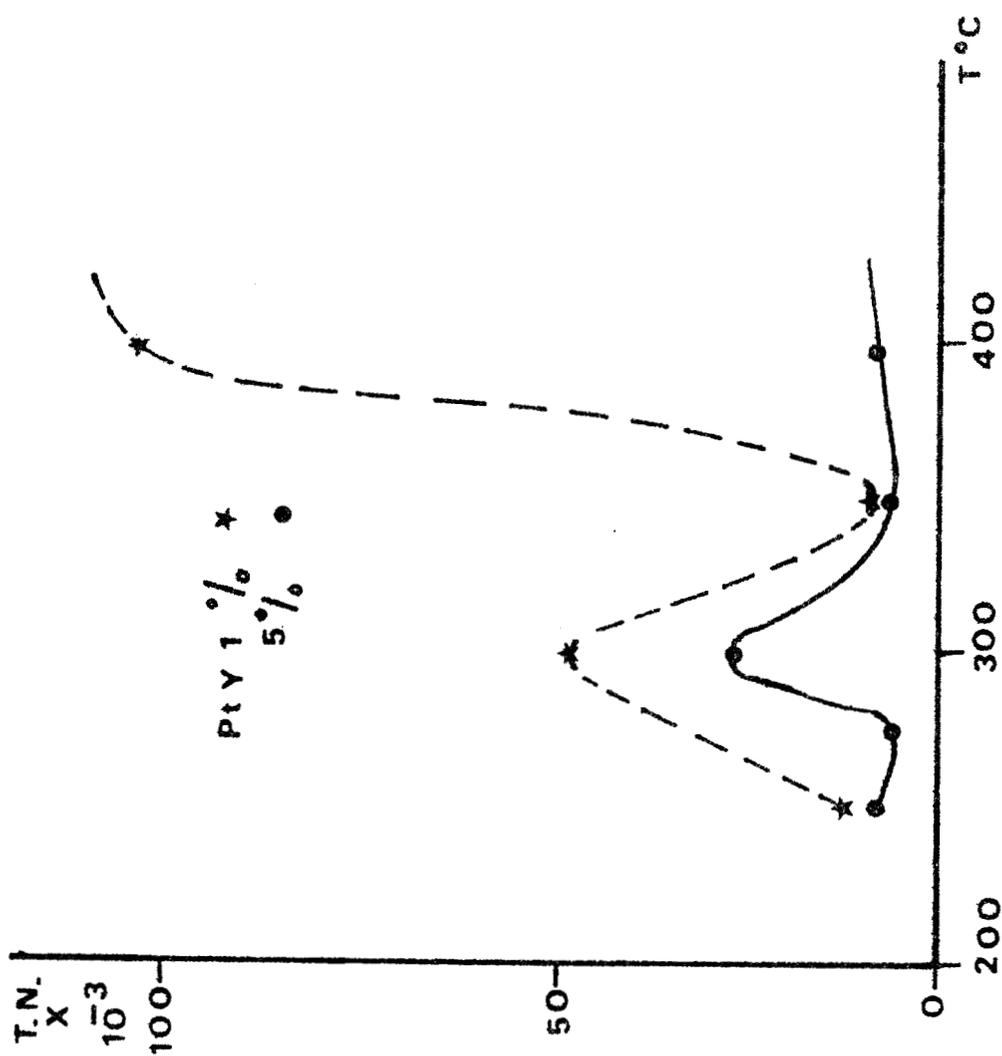
3) Discusión

De los resultados presentados en las Figuras 5, 6 y 7



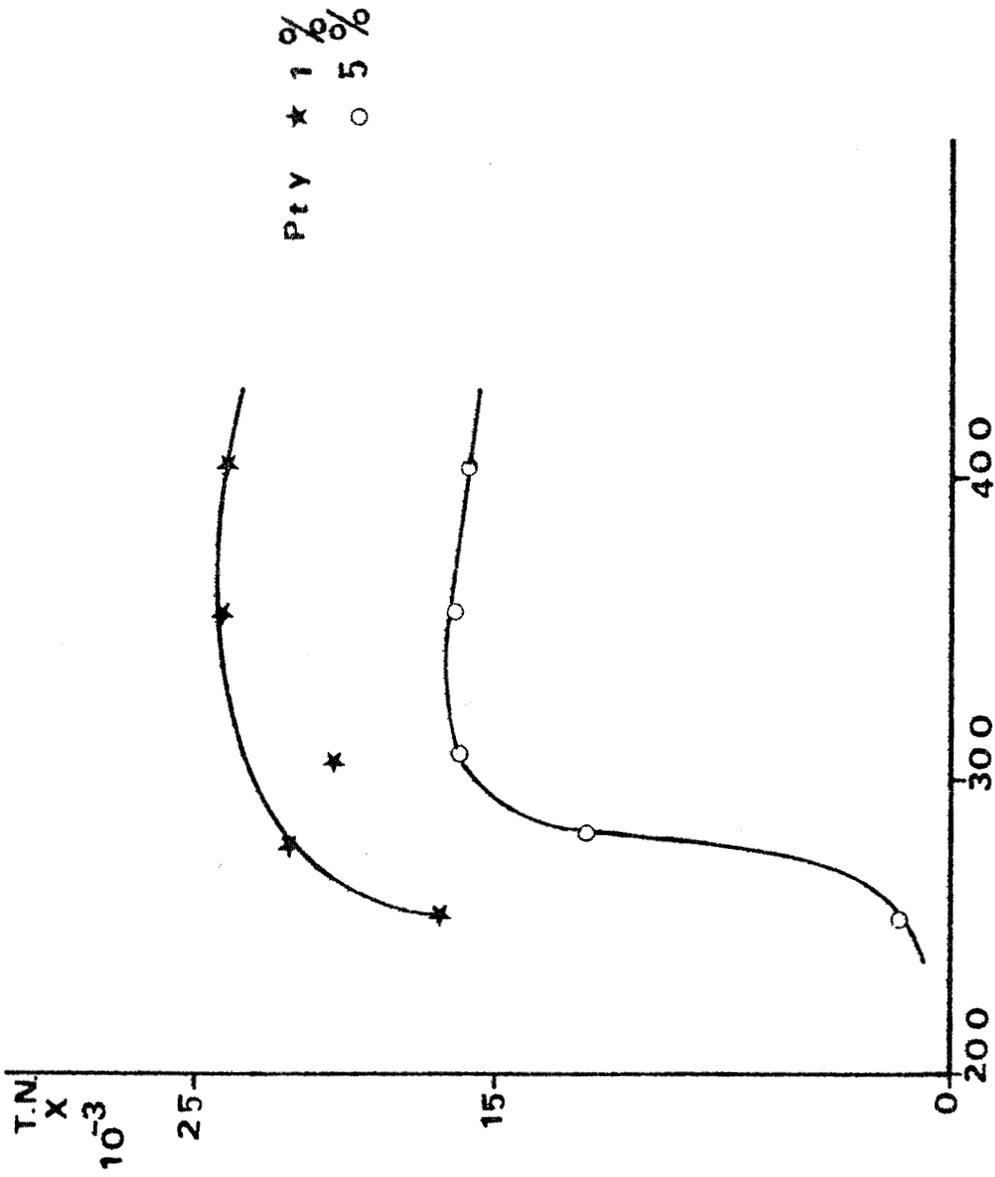
Hydrocracking de n-Decano

FIGURA 5



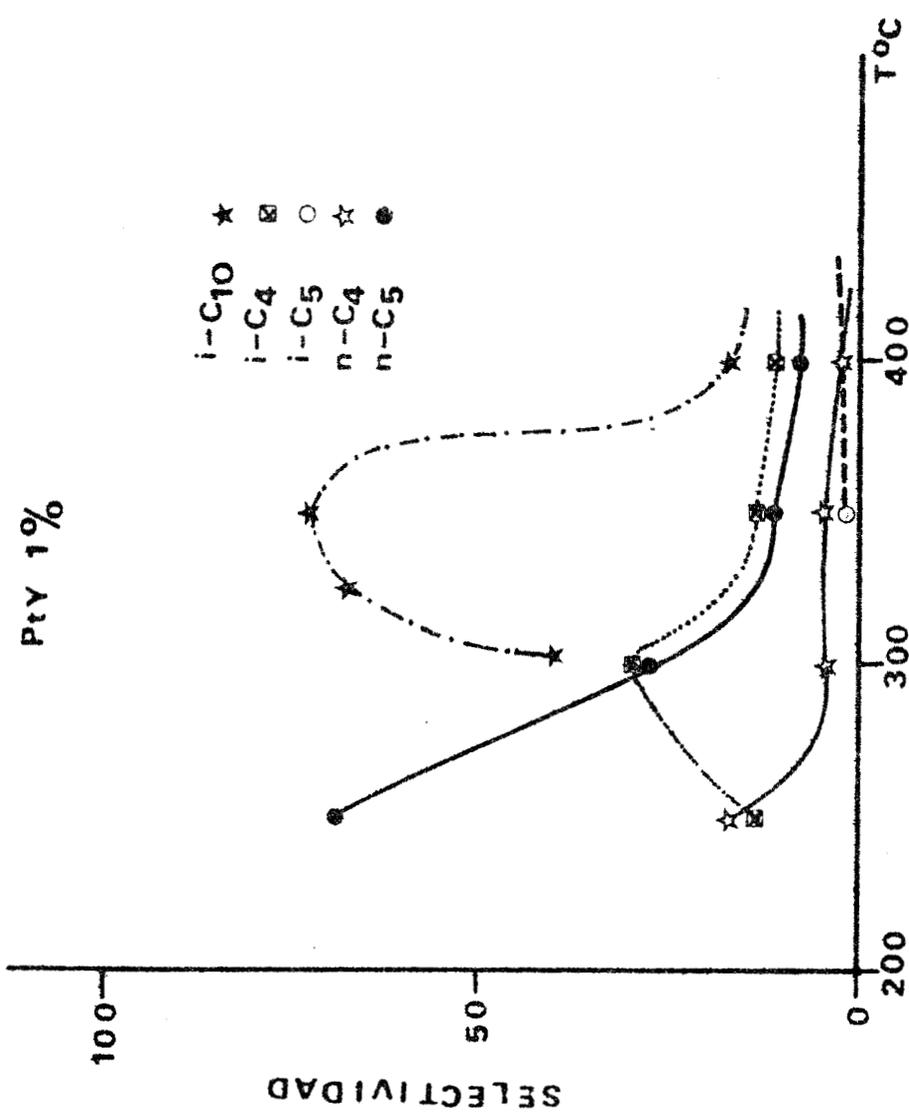
Hydrocracking de Decalina

FIGURA 6



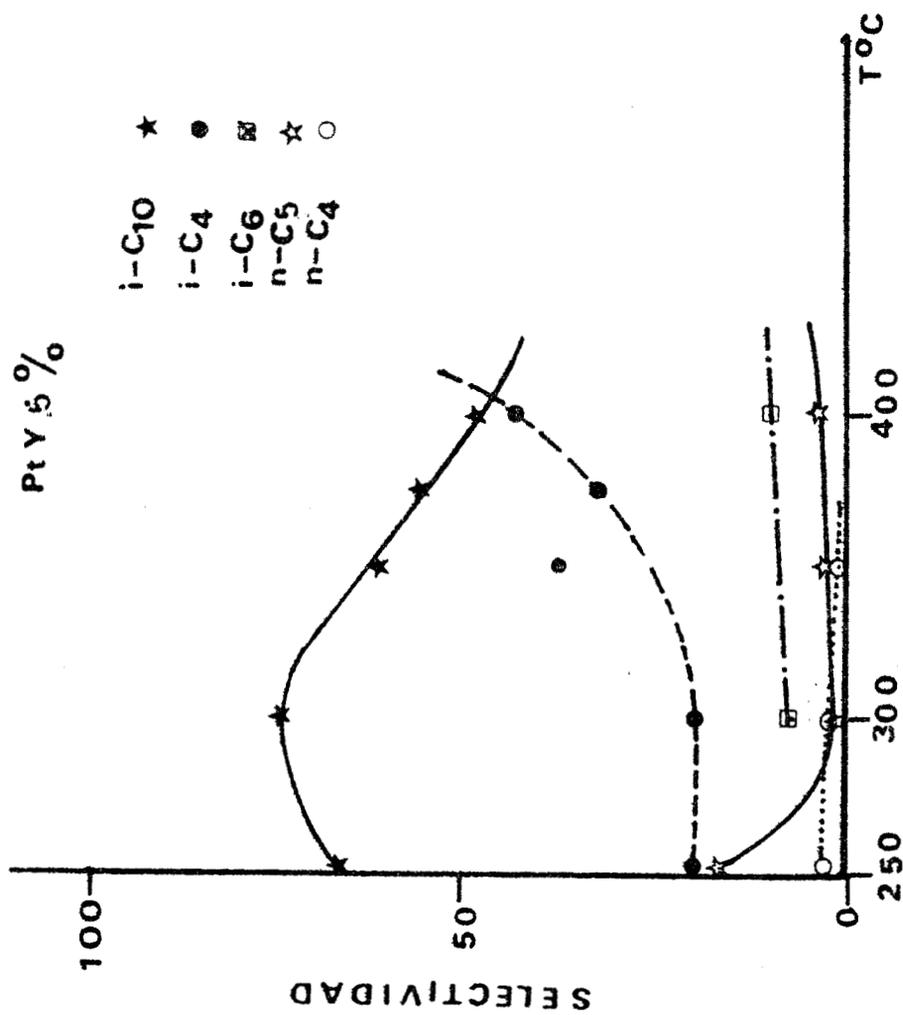
Hydrocracking de Tetralina

FIGURA 7



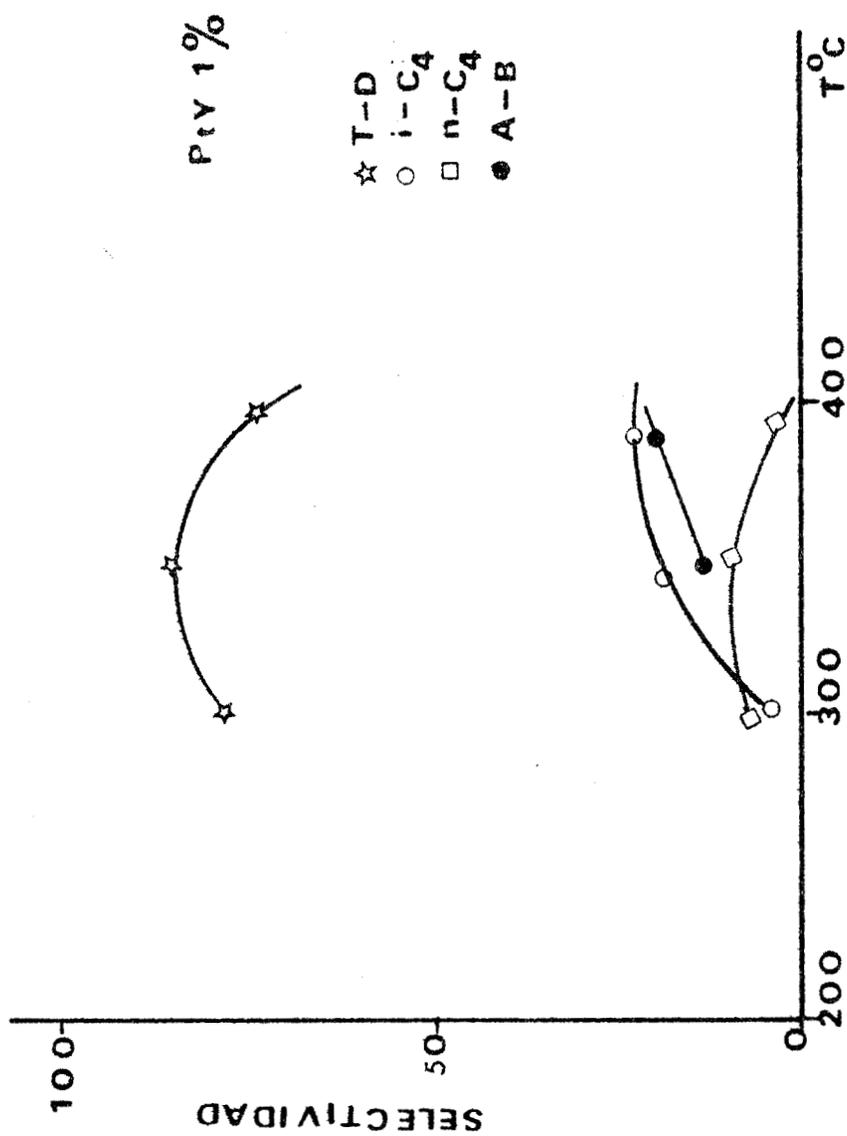
Hydrocracking de n-Decano

FIGURA 8



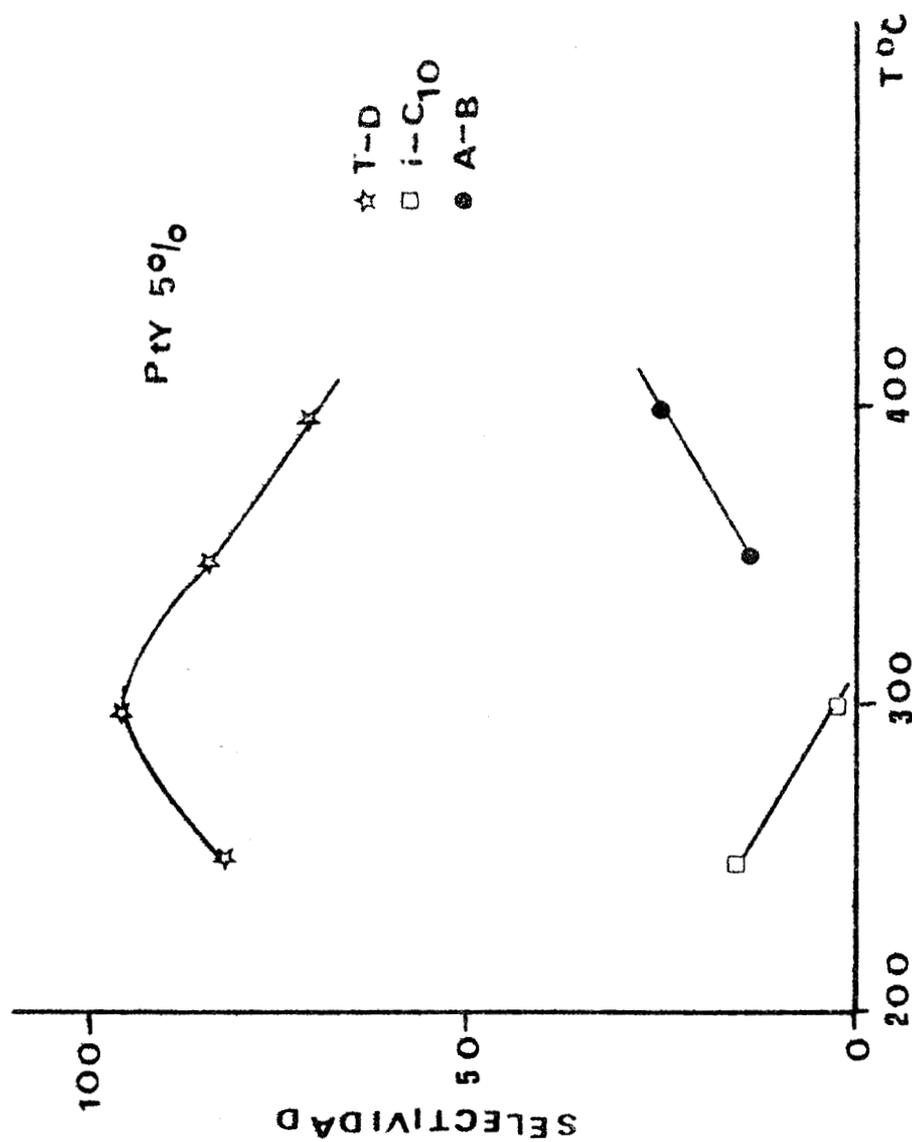
Hydrocracking de n - Decano

FIGURA 9



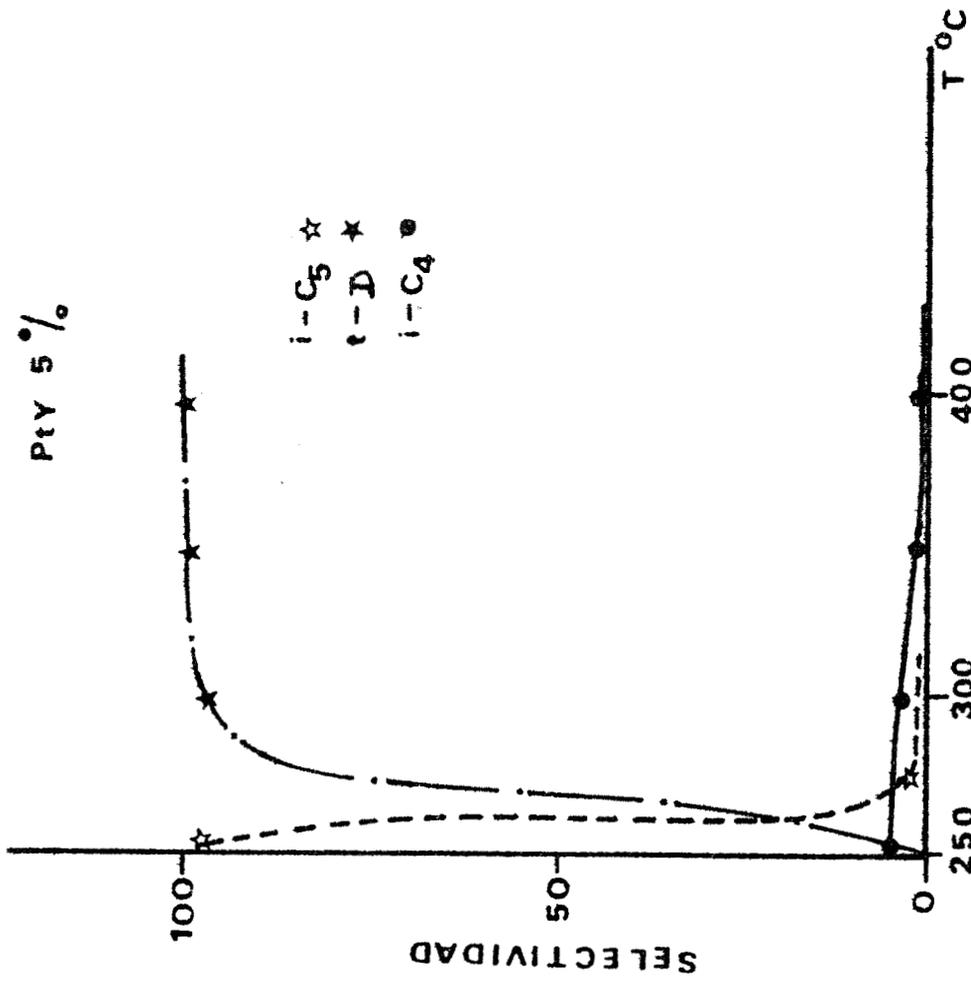
Hidrocracking de Decalina

FIGURA 10



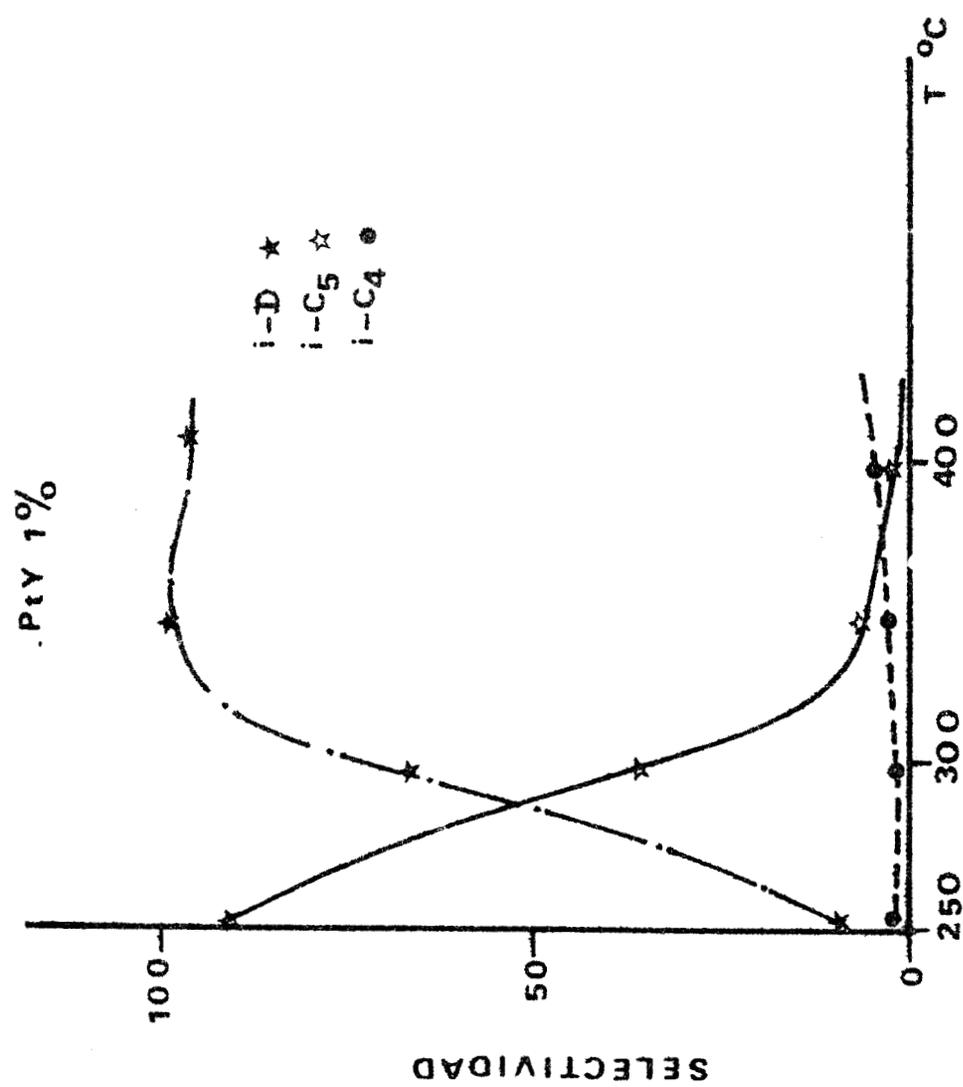
Hydrocracking de Decalina

FIGURA 11



Hydrocracking de Tetralina

FIGURA 12



Hydrocracking de Tetralina

FIGURA 13

los diferentes catalizadores estudiados son activos en las reacciones de hidrocracking de n-decano, decalina y tetralina.

En el caso de los catalizadores al 1% y 5% de Pt en la reacción de n-decano, estos presentan un comportamiento similar en su velocidad específica por sitio metálico. Este valor es similar al encontrado por Steijins (66) y es posible explicarlo en base a la facilidad de acceso de las moléculas lineales a los sitios activos localizados en el interior de la zeolita.

En relación a la velocidad en la reacción de hidrocracking de decalina, se encuentra también un comportamiento similar en ambos catalizadores hasta una temperatura de 350°C y a partir de esta temperatura el catalizador al 1% de Pt presenta una actividad superior (10 veces) con relación al catalizador al 5% de Pt. Esto podría explicarse debido a la variación del carácter ácido de los sitios activos ya que al incrementar la temperatura se favorece la fuerza ácida en el caso de los catalizadores más dispersos (73).

En el caso de los catalizadores al 5% de Pt utilizados en la reacción de hidrocracking de tetralina, se encuentra una menor actividad catalítica que para los catalizadores al 1%. A partir de 300°C la actividad catalítica permanece constante, dado que la reacción se realiza sobre la superficie externa de la zeolita.

Al analizar los resultados de selectividad encontramos que para la reacción de hidrocracking de n-decano, Figuras 9 y 10, la distribución de productos es similar a la obser-

vada por Steijins (66), en donde se presenta una mayor isomerización y una menor cantidad de hidrocracking a temperaturas menores de 250°C y a partir de esta temperatura la reacción de hidrocracking es superior a la de isomerización.

Con el catalizador de PtY al 1% encontramos que a partir de 250°C el producto principal de reacción es nC₅.

A partir de 300°C se empiezan a producir reacciones secundarias, tales como la isomerización de los productos craqueados y se llega a detectar la presencia de iC₁₀.

En el caso del catalizador al 5% de Pt a la temperatura de 250°C se presentan reacciones consecutivas de hidrocracking e isomerización del n-decano.

Es interesante notar la presencia de una pequeña fracción de iC₆ en un intervalo de temperatura de 300 a 400°C.

En el caso de la reacción de decalina con el catalizador al 1% de Pt se encuentra, que a partir de 300°C la producción de nC₄ e iC₄ es favorable y en el intervalo de temperatura de 300 a 400°C se encuentra un incremento gradual de la Trans-decalina, así mismo, a partir de 350°C este producto presenta una disminución y empieza el rompimiento y la dehidrogenación de uno de los anillos de la molécula, siendo corroborado por la presencia de compuestos alquilbencenos.

Con respecto al catalizador al 5% de Pt no se presenta la formación de hidrocarburos ligeros, la reacción está orientada preferentemente a la formación de iC₁₀ y a Trans-decalina, con esta molécula, Trans-decalina se presenta un

máximo de selectividad a 300°C y a partir de esta temperatura la selectividad empieza a disminuir, nuevamente se encuentra la producción de alquil-bencenos.

Esto podría atribuirse a que la reacción de hidrocracking se efectúa en la superficie externa de la zeolita debido a que es una molécula cíclica y el acceso al interior de la zeolita resulta difícil.

Para la reacción de hidrocracking de tetralina, los catalizadores al 1% y al 5% de Pt presentan un comportamiento muy similar, a partir de 250°C la selectividad está orientada a la formación de iC_5 e iC_4 principalmente y a partir de esta temperatura se encuentra una disminución en la selectividad de estos productos, entonces la reacción se dirige a la producción de Trans-decalina. Esto puede explicarse también, a que la tetralina es una molécula cíclica y su acceso a las cavidades de la zeolita es poco probable como en el caso de la decalina.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

1. Ambos catalizadores, PtY al 1% y PtY al 5% presentan actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de benceno y en la reacción de hidrocracking de n-decano, decalina y tetralina.

2. En la reacción de hidrocracking de n-decano, decalina y tetralina, la distribución de productos resulta diferente con cada uno de los reactivos, debido a que la molécula de n-decano es un hidrocarburo lineal y su difusión y acceso al interior de las cavidades de la zeolita resulta más factible que con las moléculas de hidrocarburos cíclicos, como lo son la decalina y la tetralina.

3. En la reacción de hidrocracking con n-decano, se encontró preferentemente la formación de isómeros de C_5 , C_4 y C_{10} . En el caso de la reacción con decalina, es notoria una alta producción de Trans-decalina en el intervalo de temperatura de 300 a 400°C y a partir de 350°C se observa la producción de alquil-bencenos, lo cual es trascendente debido a la importancia de estos productos en la industria petroquímica.

BIBLIOGRAFIA

1. Thomas, Ch. L., "Catalytic Processes and Proven Catalysts", Academic Press, New York and London, 1970.
 2. Weisz, P.B., *Advan. Catal.* (1962) 13, 137.
 3. Slenkin, A.A., Federovskaya, E.A., *USP. Khim* (1971)40, 1857.
 4. Ciapetta, F.G., Wallace, D.N., *Catal. Rev.* (1971)5,67.
 5. Cinneide, A.D.O., Clarke, J.K.A., *Catal. Rev.* (1972)7, 213.
 6. Whyte, T.E., *Catal. Rev.* (1973)8, 117.
 7. Rabo, J.A., Schomaker, U., Pickert, P.S., *Proc. Intern. Congr. Catal.*, 3rd. Amsterdam. 1964 (1965)2, 1264.
 8. Rabo, J.A., Pickert, P.E., Mays, R.L., *Inds. Eng. Chem.* (1961) 53, 733.
 9. Weisz, P.B., Frielitte, V.J., *J. Phys. Chem.* (1960)64, 382.
 10. Wiesz, P.B., Frielitte, V.J. Maatman, R.M., Monier, E.B., *J. Catal.* (1962) 1, 307.
 11. Minachev, Rh. M., Garanin, V.I., Knarlamov, V.V., Isakova, T. A., *Kinet. Catal.* (1972) 13, 1104.
 12. Minachev, Kh. M., Garanin, V.I., Novusov, T.A., *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.* (1973)330.
-

13. Aganof, A.V., Maslyanskii, G.N., Rogov, S.P., Havkin, V.A., Shipikin, U.V., Pannikova, R.F., Weltepererabetka Neftekhim. (1971)4, 1.
 14. Weisz, P.B., Frielette, V.J., J. Phys. Chem. (1960)64, 382.
 15. Weisz, P.B., et.al., J. Catal. (1962)1, 307.
 16. Chen, N.Y., Weiz, P.B., Chem. Eng. Progr. Sympos. Ser. (1963) 63.81.
 17. Weisz, P.B., Erdol Köhle (1965) 18, 525.
 18. Penchev, V., et.al., Advan. Chem. Ser. (1973)121, 461.
 19. Galich, P.N., et.al., Sb. "Sintety Cheskiye Zeolita, izd. An. N. SSSR.M., (1962).p. 260.
 20. Galich, P.N., et.al., Sb. Neftekhimiya, izd. A.N. Turk. SSSR. Ashchabad, (1963), p. 63.
 21. Galich, P.N., Gutyrva, V.S., Neimark, J.E., et. al., SB. Neftekhimiya, Naukova, Dumka, Riev, (1964), p.13.
 22. Kubo, T., Arai, H., Tominaga, H., Kumugi, T., Bull. Chem. Soc. Japan (1972)45, 613.
 23. Breck, D.W., Milton, R.N., U.S.Patent 3, 013082; Rzn. Khim, (1963), 8 12III.
 24. Pickert, P.E., U.S. Patent 3, 236, 904; C.A. (1966)64, 17478a.
-

25. Ryashententseva, M.A., Minachev, Kh.M., Neftekhimia (1971) 11, 198.
 26. Minachev, Kh. M., Antoshin, G.V., Shpiro, E.S., Isakov, Ya, I., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim (1973)2131.
 27. Rabo, J.A., Pickert, P.E., Stamires, D.N., Boyle, J. E., Actes Deuxieme. Congr. Internat. Catalyse, Paris, (1960)1961, 2, 2055.
 28. Rabo, J.A., Pickert, P.E., Mays, R.L., Ind. Eng. Chem. (1961) 53, 733.
 29. Minachev, Kh.M., Garanin, V.I., Kharlamov, V.V., Isakova, T.A., Kinet. Catal. (1972)13,1104.
 30. Yamamoto, N., et.al. Bull. Japan.Petrol.Inst.(1966)3.13.
 31. Minachev, Kh.M., Garanin V.I., Isakov, Ya.I., et.al., Ibid., p. 374.
 32. Okruzhnov, A.M., Izmailov, R.I., Verobyanz, R.A., Neftekhimiya (1964)4, 850.
 33. Isakov, Ya.I., Minachev, Kh.M., Usachev, N.Ya., Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim (1972)1175.
 34. Minachev, Kh.M., Garanin, V.I., Isakov, Ya.I., "Zeolity, iKh sintez, svoistvai primeneniye, Nauka, M.L., (1965), p. 374.
 35. Minachev, Kh. M., Garanin, V.I., Piguzova, L.I., Vitukhina, A.S., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim (1966)129.
-

36. Minachev, Kh. M., Garanin, V.I., Piguzova, L.I., Vitikhina, A. S., *Izv, Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim* (1966)1101.
 37. Richler, H., Schulz, H., Restemeyer, H.O., Weitkamp, V., *Erdöl Khole-Erdas-Petrochem.Ver.Breunst-Chem.* (1972)25, 494.
 38. Kittrell, J.R., U.S. Patent 3, 558, 472, *R.Zh.Khim*, (1971), 19, 257II.
 39. Kluksdahl, H.E., U.S. Patent 3,660, 310; *C.A.* (1972)17, 51003a.
 40. Pollitzer, E.L., U.S. Patent 3, 594, 310; *R.Zh. Khim.*, (1972), 8II118II.
 41. Penchev, V., Koleav, M., *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* (1966) 580.
 42. Oktuzhnov, A.M., Volefon, I.S., *Neftepreparatsiya. Neftekhim* (1970)9, 21.
 43. Cole, J.E., Konnenhoven, H.W., *Advan. Chem. Ser.* (1973) 121, 583.
 44. Volsfon, I.S., Okruzhnov, A.M., *Neftepererabotka. Neftekhim.* (1971)8,22.
 45. Voorhies, A., Hatcher, W.J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* (1969)8, 361.
 46. Yan, T.Y., *J. Catal.* (1972)25, 204.
-

47. Weitkamp, J., Schulz, H., J. Catal. (1973)29, 361.
 48. Weiz, P.B., Advan. Catal. (1962)13, 137.
 49. Beecher, R., Voorhies, A., Eberly, P., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop (1968)7, 207.
 50. Gallezot, P., Catal. Rev. Sci. Eng., 20, 1, 121-154(1979).
 51. Thomas, S.J. and Webb, G. Heterogeneous Catalysis. Oliver and Boyd. London. (1969).
 52. Anderson, J.R., Structure of Metallic Catalysts. Academic Press. London (1975).
 53. Rabo, J.A., Schomaker, V. and Pickert, E.P., in Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis, Amsterdam, (1964) 2, North Holland.
 54. Klug, H.P. and Alexander, L.G., X-Ray Diffraction Procedures. Wiley Ed. N.Y. (1954).
 55. Bond, C.G., Catalysis by Metals. Academic Press, London (1962).
 56. Marchand, I., Tesis Maestría (1984), U.A.P.
 57. Thomas, J.M. and Thomas, W.J., Introduction to the principles of heterogeneous catalysis. Academic. Press. London (1975).
 58. Selwood, P.W., J. Am. Chem. 79. 4637 (1957).
-

59. Gallezot, J., Datka, J., Massadier, M., Primet and B. Imelik, in Proceedings of the 6th. International Congress on Catalysis, London, (1976)2, Chemical Society, London, p. 696.
 60. Naccache, C., Kaufherr, N., Dafaux, M., Pandiera, J. and B.Imelik, in Molecular Sieves-II (J.R. Katzer, ed), Am. Chem. Soc., Wash. D.C. (1977), p. 538.
 61. Figueras, F., Gómez, R., and Primet, M., Adv. Chem. Ser., 121, 480 (1973).
 62. Villamil, A.R.P., Tesis Maestría (1983)U.A.M.-I.
 63. Pines, H. The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion, Academic. Press.N.Y. (1981).
 64. Jacobs, P.A., Carboniogenic, Activity of Zeolites, Elsevier Scientific Publ. Co. Amsterdam, Oxford, N.Y. (1977).
 65. Weitkamp, J. ACS Symp. Ser. (1975) 20.1.
 66. Steijns, M., Froment, G.F., Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., Weitkamp, J. Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. (1978), 31. 538.
 67. Poutsma, M.L. A.C.S., Monogr. (1976)171, 583.
 68. Beecher, R., Voorhies, A., Eberly, P. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. (1968) 7, 203.
 69. Engler, B. PhD. Tesis, Technical, University, Aachem Federal Republic of Germany (1976).
-

70. Weitkamp, J., Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. (1978) 31,13.
71. Weitkamp, J. Farag. H. Act. Phys. Chem. (1978)24, 327.
72. Pniak, B., and Radomyski, B., React. Kinet. Catal. Lett. (1983)23, 3-4, 387-391.
73. Rudham, R., and Stochwell, S., in Catalysis by Zeolites vol. t (B. Imelik, et.al. edc.) Elsevier, Amsterdam (1980), p. 113.
74. Coormadt, H.L., and Garwood, W.E., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. dev. (1964) 3.38.
75. Beecher, R., and Voorhies, A. Jr., Eberly, P. Jr. Iand Ec. Product. Research and Development (1968)7, 3 sep.
76. Jacobs, P., Catal. Rev.-Sci. Eng. (1982) 24(3).415-440.
77. Bizreh, Y.W., Gates, B.C., J. of Catal. (1984)88, 240-243.
78. Gallezot, P., Catal. Rev. Sci. Eng. 20, (1), 121-154(1979).
79. Hall, D.W., Dormish, F.L., Hurley, E., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. (1976)9, 234.