



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA *Iztapalapa*

**ESTUDIO DEL SISTEMA Pt/ZEOLITA+ALÚMINA EN LAS
REACCIONES DE REFORMACIÓN DE GASOLINAS**

Tesis que presenta

Sergio Ramírez Amador

Para la obtención del Grado de

Doctor en Ciencias

Enero, 2000

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Estudio del sistema Pt/zeolita+alúmina
en las reacciones de reformación de gasolinas**

Acerca de.....

Después de varios intentos de organizar la información desarrollada en este proyecto, el orden presentado cumplió con los mínimos requerimientos de organización, facilidad de lectura y acceso a toda la información.

Cada uno de los tres capítulos experimentales está ordenado de manera independiente con una parte Experimental, Resultados, Discusión y Conclusiones. La descripción de procedimientos experimentales comunes a todos los capítulos está incluida en el anexo 5. Esta ubicación no significa que tenga menor importancia, si no que se evita la repetición innecesaria que dificulta el orden en el estudio del trabajo. Su ubicación como anexo, facilita su acceso y consulta al situarla aparte del resto del trabajo.

Contenido

Capítulo		Página
	Dedicatoria	i
	Agradecimientos	ii
	Resumen	iii
	Introducción	1
Uno:	Caracterización y control de acidez de la zeolita beta	9
Dos:	Preparación de catalizadores	45
Tres:	Reacciones de reformación en catalizadores Pt/zeolita+alúmina	75
Cuatro:	Conclusiones	113
Cinco:	Anexos	117
Seis:	Bibliografía	145

Indice analítico

	Página
Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Introducción	1
<i>General</i>	3
<i>Reformación Catalítica</i>	3
<i>Aplicación de los materiales zeolíticos al proceso de reformación</i>	5
<i>Objetivos y alcances</i>	7
Uno	
Caracterización y control de acidez de la zeolita beta	9
<i>Antecedentes</i>	11
<i>-Generalidades sobre las zeolitas</i>	11
<i>-Propiedades de la zeolita beta</i>	13
<i>Experimental</i>	20
<i>-Análisis de la zeolita comercial</i>	20
<i>-Intercambio iónico de la zeolita</i>	21
<i>Resultados y discusión</i>	23
<i>-Composición</i>	23
<i>-Propiedades estructurales</i>	25
<i>-Propiedades texturales</i>	29
<i>-Propiedades ácidas</i>	31
<i>Conclusiones</i>	44

Dos	Preparación de catalizadores	45
	<i>Antecedentes</i>	47
	<i>Experimental</i>	52
	-Programa de preparación de catalizadores	52
	<i>Resultados y discusión</i>	54
	-Catalizadores zeolita beta ácida + platino	54
	-Catalizadores zeolita beta + platino + cationes	57
	-Catalizadores zeolita beta + cationes + platino	59
	-Catalizadores zeolita beta +cationes + alúmina + platino	64
	-Catalizador alúmina + platino	71
	<i>Conclusiones</i>	73
Tres	Reacciones de reformación en catalizadores Pt/zeolita+alúmina	75
	<i>Antecedentes</i>	77
	-Reacciones catalizadas por la función metálica	77
	-Reacciones catalizadas por la función ácida	85
	-Reacciones bifuncionales.	87
	<i>Experimental</i>	89
	-Diseño experimental	89
	<i>Resultados y discusión</i>	93
	-Régimen de operación	93
	-Actividad catalítica	94
	-Estabilidad catalítica	98
	-Catalizadores zeolita beta + platino + cationes	98
	-Catalizadores zeolita beta + cationes + platino	102
	-Catalizadores zeolita beta +cationes + alúmina + platino	104
	-Catalizador alúmina + platino	106
	-Identificación de la fracción ligera	109
	<i>Conclusiones</i>	110

Cuatro	Conclusiones	113
Cinco	Anexos	117
	<i>1. Espectrometría de absorción atómica.</i>	<i>121</i>
	<i>2. Difracción de rayos X</i>	<i>122</i>
	<i>3. Termodesorción programada de amoniaco</i>	<i>123</i>
	<i>4. Espectrometría infrarroja</i>	<i>123</i>
	<i>5. Resonancia magnética nuclear</i>	<i>128</i>
	<i>6. Propiedades texturales</i>	<i>128</i>
	<i>7. Quimisorción de hidrógeno</i>	<i>129</i>
	<i>8. Microcalorimetría</i>	<i>130</i>
	<i>9. Pruebas de microreacción</i>	<i>131</i>
	<i>10. Tablas de resultados</i>	<i>134</i>
Seis	Bibliografía	145

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado profundamente a toda mi familia

Agradecimientos

A las siguientes personas e instituciones:

Director: Dra. Margarita Viniegra Ramírez.

Coasesor PCP: Dr. José Manuel Domínguez.

Sinodales: Dra. Julia Aguilar Pliego, Dr. Alberto Alarcón Díaz, Dra. María de Lourdes Guzmán Castillo, Dr. Francisco Javier Hernández Beltrán.

Colaboradores: Ing. Oscar Bermúdez Mendizábal, Ing. René Zárate Ramos, Ph. D. Valdiz Berzins, Ing. Persi Schacht Hernández, Ing. Rocío Santiago Barrera, Ing. María del Carmen Cabrera Reyes, Ing. Ricardo Agueda Rangel, Dr. Héctor Armendariz Herrera, M. en C. María Antonia Jácome Gómez, Gabriel Pineda Velázquez, Quím. Ericka Díaz Aranda, Ing. Alfonso García López, M. en C. Pedro Vega Merino, M. en C. Rubén Nares Ochoa, Dr. Louis Charles de Ménorval, Dr. Roger Dutartre.

Instituciones: Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratoire de Materiaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique ENSCM, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Centre National sur la Recherche Scientifique, Société Francaise D'Exportation des Ressources Educatives.

Gracias.

Resumen

El estudio de los materiales ácidos y sus aplicaciones es de gran importancia actualmente en la ciencia de materiales. El control de la acidez como un paso importante para moldear la actividad, selectividad de estos materiales es una de las etapas más discutidas. Entre los materiales más estudiados en la actualidad se destaca la zeolita beta, debido principalmente a su tamaño grande de poro y a la amplia variedad de relaciones de silicio y aluminio en las que puede ser sintetizada.

En la primera parte de este trabajo se estudiaron las propiedades ácidas de la zeolita beta ácida e intercambiada con cationes de cesio y litio utilizando para ello técnicas de caracterización como: Difracción de rayos X, FTIR de la adsorción de piridina, ^{27}Al -MAS-NMR, ^{133}Cs , ^6Li MAS-NMR, TPD-NH₃, área específica y volumen de poro así como la reacción de deshidratación de 2-propanol. Mediante el intercambio iónico de los cationes de litio y cesio fue posible controlar el número de sitios ácidos así como el tipo de ellos (Brønsted y Lewis) considerando las propiedades particulares de cada catión. Los patrones de difracción de rayos X y los resultados de ^{27}Al MAS-NMR nos llevaron a concluir que no existe una modificación importante de la estructura cristalina de la zeolita por efecto de los procesos de intercambio.

La preparación de catalizadores de platino soportado en zeolita se inició una vez que concluyó el diseño del soporte. Fue posible preparar catalizadores de platino altamente disperso en soportes de zeolita beta de acidez controlada. A pesar de que no existe una correlación clara entre la dispersión de platino y el contenido de cationes, se encontró que el platino se dispersa mejor cuando se añade a la zeolita previamente intercambiada. Las muestras que contienen cesio presentan el menor número de sitios ácidos, este valor no se altera por la adición de platino mientras que en las muestras con litio sí. El cesio y el litio provocan diferentes comportamientos del platino ya que, los resultados de FTIR de la adsorción de CO muestran que hay una transferencia electrónica del soporte al platino y que ésta es función del carácter básico del catión intercambiado en la zeolita. Finalmente, no existe modificación de la estructura de la zeolita debido a su incorporación al soporte de gama alúmina, las propiedades ácidas de estos catalizadores corresponden a los de ésta última.

Con relación a los resultados de actividad catalítica en la reacción de conversión de n-heptano, se encontró que la adición de cationes al platino soportado en zeolita beta provoca una disminución muy importante de su actividad. Los catalizadores preparados con zeolita beta en comparación con el soportado en gama alúmina son más activos, tienen mayor selectividad hacia la isomerización y menor hacia los aromáticos y poseen una mejor estabilidad. La selectividad de los catalizadores de zeolita beta + cationes + gama alúmina + platino no se modifica con la desactivación. El efecto de los cationes en la actividad es el mismo ya sea que la zeolita este soportada en gama alúmina o no. A pesar de las bajas concentraciones de zeolita y de los cationes intercambiados, existe un efecto importante en la serie Pt/zeolita beta +catión + alúmina. Se recomienda estudiar con mayor profundidad estos efectos. La distribución de componentes de los productos de desintegración no corresponde a mecanismos bifuncionales clásicos ni de dimerización, es resultado de complejos mecanismos de reacción.

Los sistemas estudiados muestran propiedades interesantes para su aplicación en el proceso de reformación catalítica, pero será necesario establecer un programa de escalamiento para su evaluación en sistemas de reacción más complejos.

Introducción

<i>General</i>	3
<i>Reformación catalítica</i>	3
<i>Aplicación de los materiales zeolíticos al proceso de reformación</i>	5
<i>Objetivos y alcances</i>	7

GENERAL

Los procesos de conversión de energía, en particular aquellos dedicados al transporte y la generación de energía eléctrica, sus crecientes demandas como una consecuencia del incremento en la población mundial así como su alto impacto ecológico, constituyen hoy en día un importante incentivo para la investigación y el desarrollo tecnológico. Mucho se escribe y se lee en todo el mundo sobre los altos consumos de combustibles fósiles y de su relación con el deterioro del medio ambiente y la calidad de vida en este planeta (1).

El desarrollo y aplicación de nuevas tecnologías a los procesos tradicionales de refinación de petróleo han incluido la aplicación de nuevos materiales catalíticos como las zeolitas en la desintegración catalítica, el hidrodesparafinado y la reformación selectiva (2-5). En los procesos de desintegración catalítica las zeolitas han conducido al desarrollo de aditivos para incremento de número de octano, volumen de gasolina o bien producción de olefinas, todos ellos elaborados a base de materiales zeolíticos con modificaciones muy cuidadosas en sus propiedades fisicoquímicas (6-8). En el proceso de desparafinado de lubricantes el empleo de las zeolitas ha permitido el desarrollo de nuevas tecnologías catalíticas para la obtención de aceites lubricantes que cumplen especificaciones de calidad muy rigurosas (9). En la reformación selectiva el empleo de las zeolitas ha promovido la producción de gas, olefinas ligeras y gasolina de alto número de octano a partir de corrientes de hidrocarburos de bajo valor comercial como el refinado y las gasolinas amorfas (10).

REFORMACIÓN CATALÍTICA

El origen del proceso de reformación se remonta al inicio de este siglo, como respuesta a la necesidad de producción de gasolina para la naciente industria automotriz. A partir de entonces ha evolucionado desde los incipientes procesos de reformación térmica hasta las más modernas e instrumentadas unidades. Hoy en día la reformación es uno de los procesos más importantes en los esquemas de refinación para el abastecimiento de gasolina de alto número de octano e hidrógeno. En México por ejemplo, se tiene actualmente una capacidad instalada de 156, 000 B/D que contribuye con el 40 % del volumen del total de gasolina que se comercializa en el país (11).

Actualmente las circunstancias ambientales han reorientado a este proceso en términos de la severidad de operación. Hasta hace algunos años se diseñaron unidades de reformación de alta severidad para la producción de gasolinas con número de octano superior a 100 unidades. Hoy en día se ha reconsiderado esta situación debido al elevado contenido de aromáticos, en particular de benceno, presentes en el producto reformado. El reformado de 92 de RON (número de octano de investigación) contiene aproximadamente 55 a 60 % vol. de aromáticos y 5 a 7 % vol. de benceno (12). La Norma Oficial Mexicana, NOM-086 (13), limita a 2 % vol. el contenido de benceno en la gasolina comercial para la Ciudad de México y considerando la contribución del reformado en esta gasolina, la severidad se encontraría en el límite superior. En un sentido opuesto, la severidad de operación también está comprometida con la mayor producción de hidrógeno, necesaria para la adecuada remoción de contaminantes presentes en otras corrientes de hidrocarburos como la turbosina, kerosina y diesel (procesos de hidrotreamiento). Se estima una producción de hidrógeno de 1.5 m³/Barril por cada número de octano adicional del reformado, en el intervalo entre 88 y 92 de RON (14).

Por lo anterior, se deduce que la tendencia actual y futura de la reformación catalítica se orienta hacia una severidad de operación moderada, establecida según las necesidades de producción de hidrógeno de cada refinería.

Desde un punto de vista del proceso, los desarrollos tecnológicos han involucrado principalmente la optimización de la actividad, selectividad y estabilidad (15).

En términos de actividad, se han desarrollado catalizadores con ultra dispersión de metales activos tales como Pt, Re, Ir minimizando los requerimientos en la temperatura de operación, así como el contenido de metales preciosos, con los beneficios económicos que esto representa. En términos de selectividad y en combinación con una adecuada selección de las condiciones de operación, se ha logrado aumentar la producción de hidrógeno y el rendimiento-octano. La estabilidad del catalizador ha sido mejorada mediante el desarrollo de los procesos de operación continua. La regeneración continua (proceso CCR de Universal Oil Products (UOP)) ha permitido disminuir los días en que la planta está fuera de operación y con ello obtener los máximos beneficios económicos (16).

A pesar de los avances mencionados, existen otros parámetros como el control de la función ácida del catalizador la cual está determinada por el equilibrio de la relación agua/cloro en el reactor. Este equilibrio depende de la temperatura, el estado del catalizador y las adiciones de agua y cloro a la unidad. Los catalizadores actuales de reformación aún los más avanzados, requieren un seguimiento muy cuidadoso de éstos y otros parámetros para mantener el equilibrio adecuado en la acidez del catalizador. Dependiendo del tipo de planta, un inadecuado nivel de acidez se manifiesta de la siguiente forma:

1. Unidades de operación continua: El problema de adición de cloro se presenta en el incremento de la cantidad de cloro requerida para mantener la función ácida a medida que el catalizador envejece, pierde área específica y por lo tanto capacidad de retención de cloro. En plantas industriales en México se ha observado que la cantidad de cloro requerida puede llegar hasta varias veces su valor inicial (17). Algunas de las compañías líderes en el área de la reformación catalítica como UOP, han logrado avances importantes en términos del incremento de la estabilidad del soporte para retener cloro y mantener su área específica (18). Otro intento ha consistido en el establecimiento de lavadores de gases de combustión provenientes de la torre regeneradora mediante corrientes alcalinas (18), así como la instalación de guardas de cloro en las corrientes de hidrógeno efluente de la planta hacia las unidades de hidrotratamiento (19). La consecuencia directa de las adiciones masivas de cloro sobre la planta ha sido, sin embargo, el incremento en la corrosión así como el taponamiento de las líneas de succión en los compresores de la unidad de hidrotratamiento por formación de sales de amonio. Quizá porque estos problemas no están asociados directamente a la calidad y los rendimientos de la planta, no han sido intensivamente evaluados por los refinadores.
2. Unidades semiregenerativas: En el caso de este tipo de unidades los problemas del balance agua/cloro si están directamente asociados a la calidad y al rendimiento de los productos de la planta, ya que el exceso o deficiencia de la función ácida provoca la pérdida de actividad, selectividad y estabilidad del catalizador, llegando en algunos casos a reducciones importantes en la duración del ciclo de operación de hasta un 50 % (20). Hasta la fecha, la operación adecuada de este tipo de unidades requiere de un seguimiento continuo de las principales variables de operación de la unidad, así como del uso de simuladores y correlaciones que permiten estimar el adecuado

balance ácido en la misma. Desde el punto de vista del diseño del proceso, se ha recomendado el empleo de equipos de muestreo de catalizador durante la operación normal en cada uno de los reactores, pero su uso no sea ha extendido debido principalmente a su elevado costo y peligrosa operación. Una opción interesante es el rediseño de los catalizadores, que involucren el empleo de elementos promotores de acidez controlada y aseguren una operación adecuada del catalizador en un intervalo de acidez más amplio.

APLICACIÓN DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS AL PROCESO DE REFORMACIÓN

La aplicación de materiales zeolíticos a los procesos de refinación de petróleo no es nueva, se han tenido aplicaciones importantes desde la década de los años sesenta (21, 22). Por ejemplo, en los procesos de desintegración catalítica hay numerosas aportaciones tanto en el desarrollo de proceso como del catalizador, partiendo de materiales naturales, logrando desarrollar toda una tecnología para la fabricación sintética de estos materiales. Esta investigación ha tenido como consecuencia la síntesis de una gran cantidad de zeolitas sintéticas, por ejemplo beta, ZSM-11, ZSM-23, L, etc. cuyas expectativas de aplicación industrial crecen día con día.

Se han efectuado estudios sobre la aplicación de los materiales zeolíticos al proceso de reformación (23-32) que consideran los mecanismos particulares de reacción que se desarrollan en el proceso, así como la naturaleza bifuncional de los catalizadores comerciales formulados a partir de platino, gama alúmina y cloro.

La Tabla 1 muestra en forma simplificada las reacciones que ocurren en el proceso de reformación, así como la función del catalizador asociada al desarrollo de cada una de ellas. Por ejemplo, la deshidrogenación de naftenos es una reacción que ocurre con una etapa previa de adsorción del hidrocarburo sobre los sitios activos del platino metálico. Las reacciones de isomerización y rearreglo de la estructura molecular involucran el reacomodo de iones carbonio sobre los sitios ácidos. Las diferentes etapas en las que suceden estas reacciones requieren eventualmente del concurso de ambas funciones (mecanismos bifuncionales) como en la deshidrociclización de parafinas. La atmósfera rica en hidrógeno y la quimisorción de éste sobre la superficie de platino satura a las moléculas olefínicas, reduce la polimerización y la formación de carbón, alargando así la vida del catalizador.

Tabla 1
Reacciones del proceso de reformación

Reacción	Función del catalizador
Deshidrogenación de naftenos	Metálica
Isomerización de parafinas	Ácida
Deshidrociclización de parafinas	Ácida y metálica
Hidrodesintegración	Ácida
Desalquilación	Ácida
Demetanización (Hidrogenólisis)	Metálica

Las propiedades ácidas de las zeolitas y el conocimiento de los mecanismos de las reacciones involucradas en el proceso, han sido la base de los estudios sobre la aplicación de las zeolitas a la reformación de gasolinas.

El empleo de materiales zeolíticos a los procesos catalíticos de refinación de petróleo, está sustentado por lo siguiente (33):

- Estabilidad ácida
- Estabilidad hidrotérmica
- Alta resistencia a la carbonización
- Regenerabilidad
- Altos niveles de actividad
- Selectividad de forma

Las ventajas asociadas a estas propiedades durante la operación industrial del catalizador son las siguientes:

Estabilidad ácida: Debido a que la acidez de la zeolita depende del contenido de Al^{3+} estructural, es factible la formulación de materiales cuyas propiedades ácidas no se modifiquen con el tiempo, eliminando el monitoreo y control de la acidez en el catalizador mediante la adición de agua y cloro bajo condiciones de operación normal. La ventaja final es la eliminación de la corrosión y la mejora en la estabilidad principalmente.

La estabilidad hidrotérmica es importante en la vida del catalizador, al mantener la cristalinidad, área superficial, etc. evitan la disminución de la calidad y cantidad de los productos a medida que envejece el catalizador.

La alta resistencia a la carbonización puede ser optimizada mediante el manejo adecuado de la selectividad en las reacciones químicas y de las condiciones de operación evitando la formación excesiva de coque.

La elevada actividad catalítica consecuencia de una mayor dispersión de los centros activos permite el aprovechamiento de los metales nobles de alto valor comercial tales como el platino y que tiene que ver directamente con una mayor resistencia a la carbonización y la sinterización.

Con el diseño del catalizador, la selectividad puede ser orientada hacia las reacciones deseables del proceso, como son la isomerización y deshidrogenación.

A pesar del panorama tan promisorio descrito anteriormente, los catalizadores zeolíticos deberán cumplir una serie de premisas previamente establecidas por las variables macroscópicas y microscópicas del proceso como son las siguientes:

- Uso en plantas ya existentes para su aplicación inmediata con el menor número de modificaciones en la unidad.
- Resistencia mecánica, tamaño de partícula, densidad, forma, resistencia a la abrasión y atrición.
- Alta dispersión de platino, de manera que no se incremente la cantidad de platino en el catalizador.

- Bajo contenido de zeolita, ya que los costos asociados a la manufactura y pago de derechos de propiedad son muy altos.
- Regenerabilidad con una alta recuperación de la actividad del catalizador fresco. Este es un factor de mucha importancia debido a la ausencia de cloro (dosificación controlada) en las etapas de operación y regeneración del catalizador. Se sabe que el cloro durante la etapa de oxidación es un elemento muy importante para lograr una adecuada redispersión del platino y por lo tanto de la recuperación de actividad catalítica en un nivel aceptable.

OBJETIVOS Y ALCANCES

Con base a lo establecido anteriormente, el objetivo y alcance de este trabajo es:

Estudiar las propiedades de un catalizador de platino soportado en zeolita beta y con ello la factibilidad de emplearlo como un catalizador de reformación de gasolinas.

Para lograr este objetivo, se han establecido las siguientes metas:

1. Caracterizar y controlar el número de sitios ácidos de la zeolita beta soporte del catalizador.
2. Estudiar los procedimientos de soporte de platino en la zeolita beta a fin de obtener un catalizador altamente disperso.
3. Correlacionar las propiedades ácidas y metálicas de estos sistemas en las reacciones de reformación de n-heptano.
4. Comparar los resultados de este catalizador experimental con los obtenidos con un catalizador soportado en gama alúmina y estimar las posibilidades de utilizar el sistema Pt/ZB como catalizador industrial.

Los estudios desarrollados en este proyecto han sido abordados en tres capítulos. En el Capítulo 1 estudiamos las propiedades de una muestra comercial de zeolita beta en forma ácida e intercambiada con cationes de litio y cesio. Caracterizando sus propiedades estructurales, texturales y ácidas.

En el Capítulo 2, soportamos el platino en las muestras de zeolitas estudiadas en el Capítulo 1 haciendo especial énfasis en las propiedades del platino ya soportado y en la modificación de las propiedades del soporte como resultado de la adición del metal.

Los resultados obtenidos en la reacción de n-heptano se muestran en el Capítulo 3, a fin de correlacionar las propiedades catalíticas con las propiedades del catalizador.

Como referencia se consideran las propiedades de una muestra de soporte de alúmina y un catalizador de platino soportado en gama alúmina.

Las conclusiones pertinentes de cada capítulo se encuentran al final de cada uno de ellos y las conclusiones globales del estudio se resumen en el Capítulo 4. El Capítulo 5 reúne la descripción los procedimientos analíticos comunes utilizados en la experimentación así como

información adicional como Tablas y Figuras que puedan auxiliar a la mejor interpretación de los resultados.

Capítulo

1

Caracterización y control de la acidez de la zeolita beta

Antecedentes	11
-Generalidades de las zeolitas	11
-Propiedades de la zeolita beta	13
Experimental	20
-Análisis de la zeolita comercial	20
-Intercambio iónico de la zeolita beta	21
Resultados y discusión	23
-Composición	23
-Propiedades estructurales	25
-Propiedades texturales	29
-Propiedades ácidas	31
Conclusiones	44

ANTECEDENTES

Generalidades de las zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura porosa regular y cationes o moléculas de agua adsorbidos o intercambiados que poseen la facilidad de movimiento ya sea por intercambio o deshidratación (34, 35). En los poros de la zeolita ocurren fenómenos de adsorción reversible de moléculas de diversas variedades.

Las zeolitas están construidas de unidades SiO_4^{-4} coordinadas tetraédricamente, con el ion silicio en el centro; cada oxígeno está compartido formando puentes entre dos tetraedros, las estructuras que contienen sólo oxígeno y silicio son eléctricamente neutras. Los tetraedros pueden tener un átomo sustituyente de aluminio trivalente, que proporciona a la estructura una carga negativa neta que debe ser equilibrada por cationes intersticiales. Los cationes más comunes son: sodio, potasio, calcio y otros metales alcalinos y alcalino térreos.

Los tetraedros de silicio-oxígeno y aluminio-oxígeno forman anillos de cuatro, cinco, seis, ocho y doce miembros, formando cavidades y canales cuyo ordenamiento espacial define a la estructura de la zeolita como se muestra en la Figura 1.1 para la zeolita beta (36). La Tabla 1.1 presenta los valores de número de tetraedros y dimensiones del canal más grande para un grupo seleccionado de zeolitas.

Tabla 1.1
Sistemas de canales de las zeolitas más comunes (37)

Zeolita	Número de tetraedros	Canal más grande, Å
Tipo A	8-8-8	4.1
Chabazita	8-8-8	3.6x3.7
Erionita	8-8	3.6x5.2
ZSM-22	10	4.5x5.5
ZSM23	10	4.5x5.6
ZSM-48	10	5.3x5.6
Ferrierita	10-8	4.3x5.5
ZSM-5	10-10	5.4x5.6
ZSM-11	10-10	5.1x5.5
ZSM-12	12	5.7x6.1
Tipo L	12	7.1
Mazzita	12	7.4
Mordenita	12-8	7.6x7
Ofretita	12-8-8	6.4
Faujasita	12-12-12	7.4
Beta (38)	12	6.8x7.3, 6.0x7.3

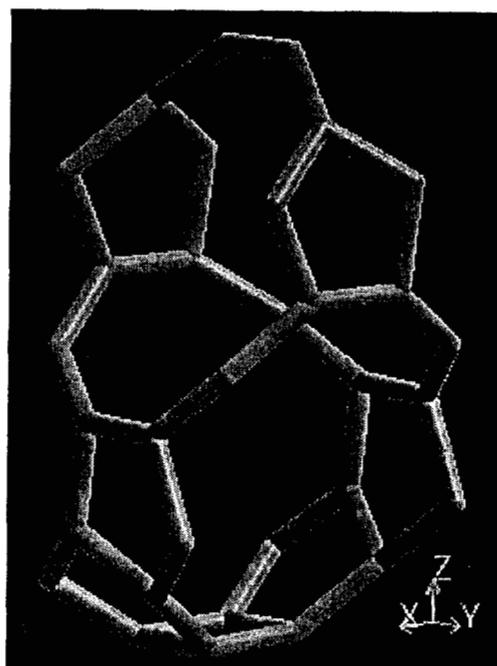


Figura 1.1 Zeolita beta. Estructura cristalina, intersección de canales de 12 átomos, vista normal al plano [001]. Los átomos T están ubicados en las intersecciones de las líneas. Los átomos de oxígeno se sitúan entre dos unidades T (36).

La estabilidad térmica de las zeolitas se incrementa con el contenido de silicio; debido a la variación en la composición catiónica de la zeolita no es posible establecer una temperatura de descomposición, por ejemplo, el intervalo de temperatura de descomposición de la chabazita se sitúa entre 600 y 865 °C, mientras que el de la laumontita está entre 345 y 800 °C.

Las zeolitas son importantes en catálisis debido a su estructura regular, elevada área específica y densidad de carga superficial debido a la presencia de sitios ácidos y a la elevada dispersión metálica que se obtiene al introducir los componentes activos en los sitios disponibles.

La accesibilidad de las cavidades y canales de las moléculas en fase gas juega un papel importante para el empleo de las zeolitas en la catálisis, por ejemplo, se han efectuado estudios de intercambio de diferentes cationes alquilados de amoníaco (39). Por razones estéricas ninguno de estos cationes aminados alcanza el completo reemplazo de los cationes originales de la zeolita. El grado máximo de intercambio disminuye al incrementarse el peso molecular y la polarizabilidad de los cationes y siempre es menor que el límite impuesto por el tamaño de los mismos. En los casos de competencia entre dos o más

especies moleculares, se verán favorecidas aquellas cuya polarización sea mayor, debido a las interacciones electrostáticas con la superficie de la zeolita. La capacidad de intercambio iónico de las zeolitas es regularmente mas alta respecto a otros materiales, por lo que se emplean también en la remoción de metales pesados en corrientes de agua (39).

Propiedades de la zeolita Beta.

Preparación

La zeolita beta fue sintetizada originalmente en 1967 por Robert L. Wadlinger y sus colaboradores (40) y tiene la siguiente composición:



Dónde:

$$X < 0.75$$

5 < TEA < 100, TEA representa el ion tetraetilamonio

w ≤ 4 dependiendo de la condición de hidratación y del catión metálico presente.

La zeolita beta puede ser sintetizada con relaciones SiO₂/Al₂O₃ en el intervalo de 5 a 100 y posee un sistema de poros tridimensionales de 12 tetraedros.

La zeolita beta se prepara bajo condiciones hidrotérmicas, Li-Jean Chu y colaboradores (41) investigaron los efectos de la relación sílice alúmina, el contenido de agua, el contenido del catión TEA⁺, la temperatura de cristalización y el tiempo de síntesis.

La zeolita beta también puede sintetizarse en presencia de los cationes alcalinos Na y K. Perez-Pariente y sus colaboradores (42), realizaron la síntesis de la zeolita beta bajo condiciones hidrotérmicas, utilizando como reactivos tetraetil ortosilicato, aluminato de sodio, hidróxido de tetraetil amonio, hidróxidos de sodio y potasio y agua, logrando establecer por medio de diagramas de composición, las proporciones necesarias para la obtención de zeolita beta, evitando la síntesis de fases secundarias como la zeolita phi, P o material amorfo. Estudiaron además los cambios de composición durante las etapas de cristalización y formación de la zeolita relacionados con la cristalinidad del material obtenido, encontraron que la velocidad de cristalización y el tamaño de cristal de la zeolita beta dependen fuertemente del contenido total y relativo de las especies alcalinas de Na⁺ y K⁺. La cristalinidad (43) se ve afectada por las relaciones agua/alúmina y TEAOH/alúmina. Se han obtenido grados elevados de cristalinidad después de dos semanas de tratamiento a 160 °C, si la relación H₂O/Al₂O₃ es menor de 600 y la relación TEAOH/Al₂O₃ mayor a 2.

En otro trabajo, Mae K. Rubin propuso en la patente USP 5,164,169 (44) un procedimiento para la síntesis de la zeolita Beta con relaciones de sílice/alúmina en el orden de 20 hasta 1000 utilizando un agente estructurante, por ejemplo, hidróxido, bromuro o fluoruro de tetraetilamonio obteniéndose un tamaño de cristal del orden de 0.2 a 2 micras. El tamaño de los cristales de las zeolitas también tiene una gran importancia en el desarrollo y selectividad para ciertas reacciones.

El desarrollo de diferentes procedimientos de preparación que han mejorado en varios aspectos la síntesis original consideran el empleo de diferentes relaciones de reactivos, disminución en los tiempos de cristalización, mejora en las condiciones de la síntesis, incremento en el rendimiento y las propiedades de los materiales sintetizados como puede ser la cristalinidad o la relación sílice alúmina, el tamaño de cristal, etc. (45).

Estructura

La estructura de la zeolita beta ha sido descrita por Treacy (38) y Higgins (46), es una combinación de dos estructuras diferentes pero estrechamente relacionadas, las cuales tienen simetría tetragonal (Polymorph A) y monoclinica (Polymorph B). En ambos sistemas se tienen canales lineales de doce miembros en dos direcciones cristalográficas perpendiculares mientras que el anillo de 12 miembros en la tercera dirección, paralelo al eje c es sinusoidal. El canal sinusoidal tiene aberturas circulares (5.5 Å) y los canales lineales tienen aberturas elípticas. La única diferencia entre las dos estructuras es la dimensión de los canales lineales. En el sistema tetragonal los canales lineales tienen aberturas de 6.0x7.3 Å mientras que en el sistema monoclinico son de 6.8x7.3 Å. La Figura 1.2 muestra un modelo de la estructura A, es posible identificar los sistemas de canales de 12 tetraedros en tres dimensiones, así como los anillos de 4, 5 y 6 elementos que conforman la red cristalina.

Un reporte muy reciente del grupo de investigación de la compañía Mobil Oil (47) ha permitido la identificación de un segundo tipo monoclinico C de este tipo de zeolitas. El estudio de difracción de rayos X de una muestra con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cercana a 10 indica una ligera tendencia, cerca del 60 % a la forma B. La zeolita beta puede acomodar en su interior moléculas de mayor tamaño en comparación con la zeolita ZSM-5 y así promover la isomerización de moléculas de tamaño intermedio mejor que las zeolitas faujasitas X y Y. Las intersecciones de los canales de la zeolita beta definen cavidades que permiten mayor libertad de movimiento de moléculas tales como la piridina, aunque no se conocen las posiciones de los átomos de hidrógeno ni la distribución del aluminio, ésta última se cree que es aleatoria (48).

La estructura de la zeolita beta ha sido determinada por medio de estudios de difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución. La Figura 1.3 muestra el patrón de difracción de rayos X de este sólido (49).

Propiedades estructurales

Como complemento a las técnicas mencionadas anteriormente, las zeolitas se han estudiado también por espectroscopia infrarroja. La región media del infrarrojo entre 200 y 1300 cm^{-1} contiene vibraciones fundamentales de las unidades Si, AlO_4 o TO_4 correspondientes a la red de la zeolita, proporcionando información importante de su estructura (50).

Perez-Pariente y sus colaboradores (42) identificaron las frecuencias de vibración IR características de la zeolita beta a 525 y 575 cm^{-1} las cuales fueron asignadas en un estudio más reciente de Smirniotis y Ruckenstein (43) de acuerdo a lo siguiente:

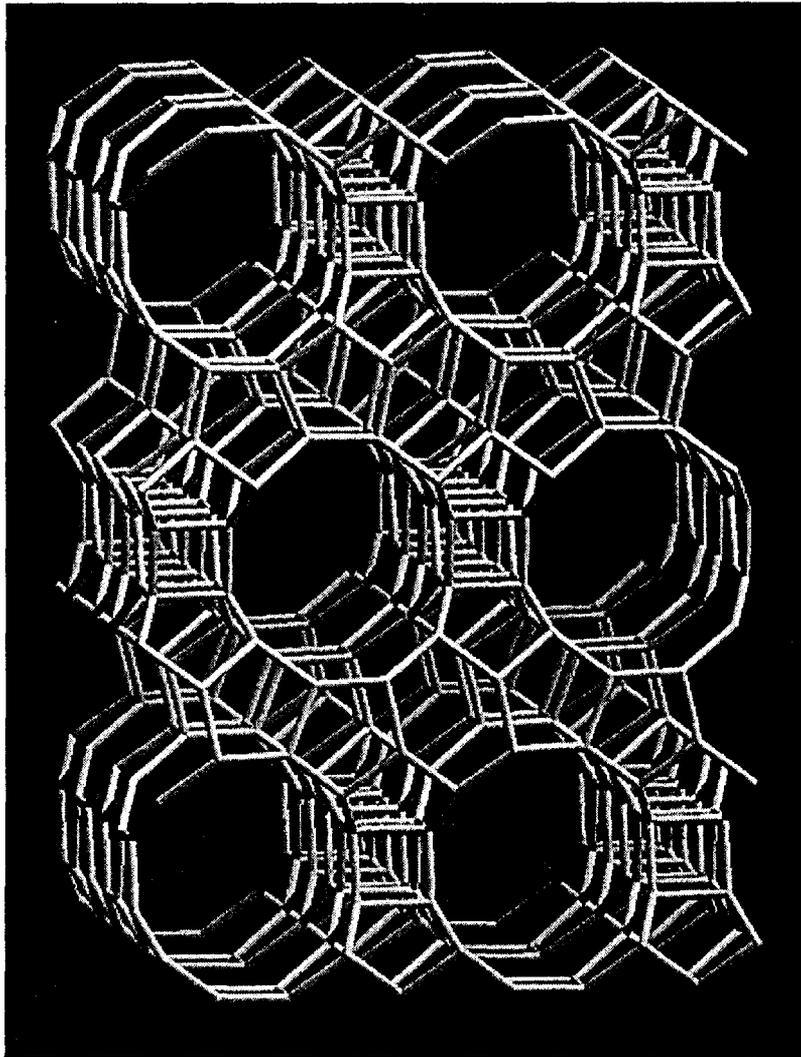


Figura 1.2. Estructura de la zeolita beta, vista a lo largo del plano [100], (36).

1. Vibraciones de estiramiento (stretching) entre 3100 y 2800 cm^{-1} y vibraciones de doblado (bending) entre 1500 y 1300 cm^{-1} .
2. En la región de vibraciones asimétricas de estiramiento (entre 1250 y 950 cm^{-1}) se puede observar una disminución de la altura del pico a 1228 cm^{-1} con incremento en la temperatura de calcinación. La disminución relativa de la altura del pico indica un cambio cristalográfico de la estructura de la zeolita a altas temperaturas ($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$). La banda que aparece a 1080 cm^{-1} es insensible al tratamiento térmico, como lo son todas las bandas IR originadas por los enlaces de tetraedros internos.

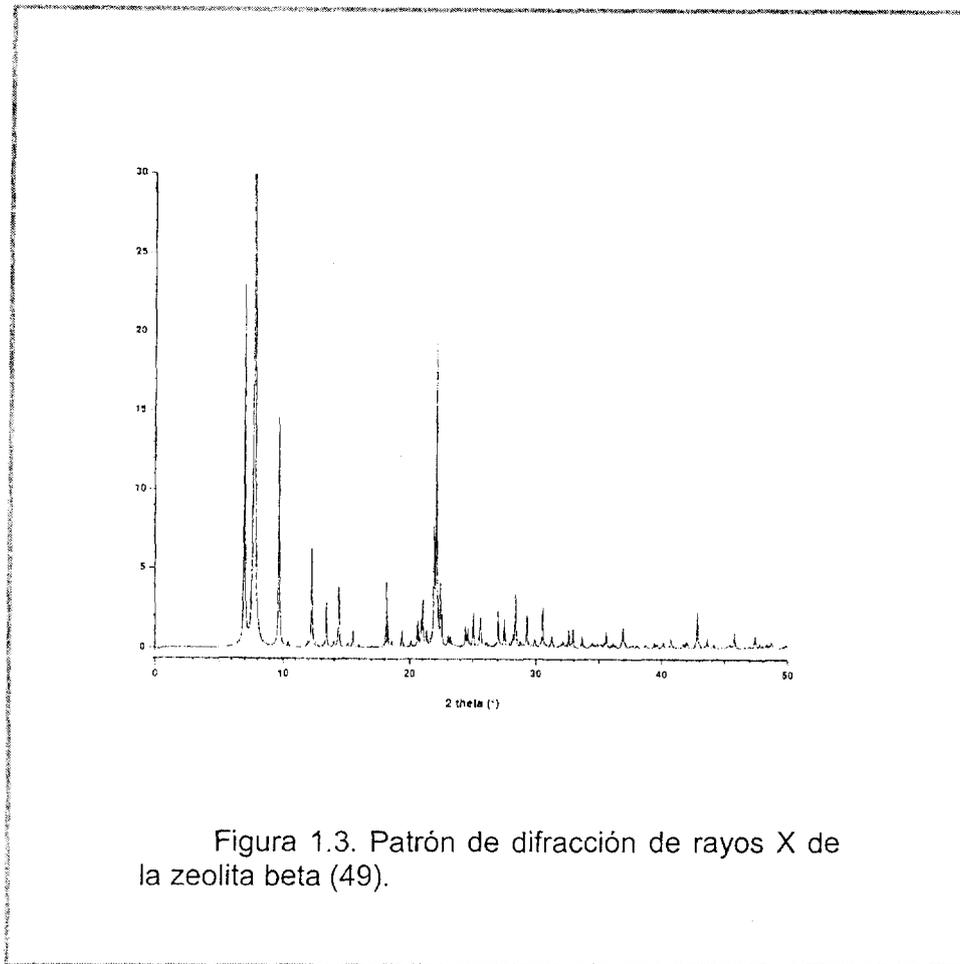


Figura 1.3. Patrón de difracción de rayos X de la zeolita beta (49).

3. En el intervalo de las vibraciones simétricas de estiramiento ($950\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) existe un pico principal asignado a vibraciones provenientes de uniones externas de tetraedros AlO_4 y su altura decrece con el incremento de la temperatura de calcinación.
4. Las bandas que aparecen a 574 y 526 cm^{-1} están en el intervalo de vibraciones correspondientes al doble anillo cuaternario (D4R), mientras que la vibración a 463 cm^{-1} puede ser asignada a vibraciones provenientes de uniones TO_4 de los tetraedros internos. La banda adicional que aparece a 526 cm^{-1} mostrada por la zeolita beta resulta de las vibraciones del doble anillo cuaternario, debido a que la estructura de la zeolita contiene una gran fracción de anillos de cuatro miembros (4R). Por otro lado, los cálculos muestran que las vibraciones en el infrarrojo correspondientes a D4R ocurren alrededor de 630 , 539 y 527 cm^{-1} , mientras que para anillos D6R las bandas ocurren alrededor de 605 , 584 y 510 cm^{-1} .

La espectroscopia infrarroja también es una herramienta importante para el estudio de los diferentes grupos oxhidrilo asociados a la superficie de las zeolitas (51, 52).

Estructurales o puenteados (sitios Brönsted).

$\nu=3605\text{ cm}^{-1}$: Absorción asociada a grupos OH puenteados fuertemente ácidos. La característica principal de esta banda es la acidez debido a que los grupos OH compensan

negativamente la carga asociada al aluminio, pueden ser divididos según el tipo de aluminio que hay en la red.

Grupos SiOH terminales localizados en defectos de la estructura ($\nu=3730\text{ cm}^{-1}$) (silanol). Los cristales de zeolita beta contienen defectos estructurales como resultado de los sitios vacíos de aluminio o silicio, que terminan generalmente con grupos OH. La banda a 3730 cm^{-1} que aparece en el espectro de la zeolita beta proviene de la existencia de grupos silanol internos. La banda que ocurre a 952 cm^{-1} es una prueba indirecta de defectos en la zeolita, ya que es atribuida a enlaces Si-O-Si, siendo esta banda mas pronunciada para las muestras con mayor contenido de silicio obtenidas por tratamiento térmico o hidrotérmico.

$\nu=3745\text{ cm}^{-1}$: Grupos terminales SiOH.

La concentración de grupos OH terminales está determinada principalmente por el tamaño del cristal, dado que las partículas más pequeñas requieren más grupos OH para cerrar la esfera de coordinación del silicio en la superficie exterior. Generalmente la síntesis de la zeolita beta produce pequeños cristales o aglomerados lo cual provoca la aparición de una banda de vibración IR relativamente intensa a 3745 cm^{-1} debido a los grupos OH terminales. Estos grupos OH no están influenciados por los tratamientos tales como el intercambio iónico o la adsorción de moléculas básicas como la piridina. El contenido de aluminio tampoco parece tener influencia sobre ellos. Por ejemplo, Perez-Pariente y sus colaboradores (53) obtuvieron espectros de IR en la región de $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. La banda a 3745 cm^{-1} asignada a grupos externos silanol terminales es visible en todas las muestras calcinadas.

Grupos OH localizados sobre cationes de carga multivalente

Grupos OH localizados en especies de aluminio fuera de la red cristalina (sitios Brønsted débiles). Entre $\nu=3660\text{ y }3680\text{ cm}^{-1}$ se les asigna una señal $\delta=2.6\text{ ppm}$ ($^1\text{H MAS-NMR}$) estableciéndose que estos sitios no son ácidos (54). Para $\nu=3782\text{ cm}^{-1}$ se les asocia con aluminio octaédrico fuera de la red. Estos últimos son moderadamente ácidos y contribuyen a la acidez Brønsted. Esta banda se observa en muestras calentadas a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío, agua o aire. La aparición de esta banda está asociada a una pequeña desaluminación, asignada a especies diversas que contienen aluminio.

La resonancia magnética nuclear (MAS-NMR) aplicada al estudio de la zeolita beta fue reportada por primera vez por Joaquín Perez-Pariente y sus colaboradores (53) quienes en 1990 publicaron los espectros de NMR de ^{29}Si y ^{27}Al de muestras de esta zeolita. Encontraron una línea típica de resonancia con δ (desplazamiento químico) = 0 ppm correspondiente a aluminio octaédrico que se favorece con los tratamientos térmicos, su intensidad relativa disminuye con el contenido de aluminio.

Jia y sus colaboradores (55) reportan que los espectros de NMR de la zeolita beta, tanto de silicio como de aluminio, muestran que la zeolita en forma amoniacal tiene dos picos ubicados en $-104\text{ y }-110\text{ ppm}$ en el espectro de ^{29}Si correspondientes a átomos de silicio en coordinación Si(3Si:1Al), Si(3Si:1OH) y Si(4Si) respectivamente. Las señales en el espectro de ^{27}Al en $\delta=0\text{ ppm}$ revelan una configuración octaédrica del aluminio. La interpretación de los espectros de ^{27}Al NMR requiere de especial cuidado al aplicarse a la determinación del número de coordinación del átomo de aluminio. E. Bourget-Lami (56) y F. Fajula (57) han demostrado que existe una transformación reversible que depende de los cationes o bases

adsorbidos sobre el material, han concluido que el aluminio coordinado octaedricamente puede existir en la red de la zeolita protónica debido a distorsiones locales de los sitios causados por adición de protones, además sus resultados muestran que la formación de aluminio octaédrico en la zeolita beta calcinada no necesariamente implica su extracción de la red cristalina. Ambas especies, aluminio distorsionado dentro de red y aluminio fuera de la red tienen estructura octaédrica y por lo tanto pueden contribuir a la señal con $\delta = 0$ ppm en NMR ^{27}Al y sus contribuciones relativas dependen del grado de desaluminación (56, 57).

El espectro ^1H de NMR de grupos oxhidrilo puenteados en zeolitas correlaciona con la electronegatividad intermedia de Sanderson (51). Sobre la base de estos resultados experimentales se ha sugerido que este último parámetro se utilice como una medida de la fuerza ácida, de manera que se han establecido diferentes métodos de identificación de especies protónicas adsorbidas en función del desplazamiento químico.

Recientemente se ha demostrado mediante un nuevo método de NMR (58, 59) el efecto paramagnético de moléculas de oxígeno adsorbido en zeolita X de bajo contenido de silicio deshidratada e intercambiada con litio y sodio (MLSX), que pueden hacer una discriminación entre sitios catiónicos accesibles y no accesibles en la superficie de la zeolita, lo cual ofrece la posibilidad de determinar la accesibilidad real y por ende la posición de los cationes intercambiados en la zeolita en estudio. Estos estudios se realizan utilizando oxígeno físisorbido como agente paramagnético (tratamiento de las muestras a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío), añadido al tubo de NMR que posteriormente se sella para medir el desplazamiento químico utilizando sondas especialmente diseñadas que hacen girar los tubos sellados hasta una frecuencia de 4 KHz (60).

Propiedades ácidas

Las propiedades ácidas de las superficies de silicoaluminatos son provocadas por la presencia de sitios ácidos tipo Brønsted o Lewis de acuerdo con el grado de hidratación y de la estructura superficial (61). Los sitios tipo Brønsted son creados por la sustitución de unidades SiO_4 por AlO_4^- en la estructura de la red. La carga negativa resultante es balanceada por la adición de un protón a un oxígeno puenteado (62).

La adsorción de moléculas básicas fuertes como son la trimetilfosfina, piridina o amoníaco, sobre sitios ácidos oxhidrilos con carácter Brønsted, conduce a la formación de especies protonadas que pueden ser identificadas en el espectro de IR. La interacción de piridina y grupos SiOH no ácidos conduce a la formación de complejos de adsorción unidos por hidrógeno, de aquí que la adsorción de piridina sea una técnica común para decidir si un grupo oxhidrilo es un sitio ácido Brønsted o Lewis (51). Se han ensayado diferentes moléculas para el estudio de la acidez superficial de las zeolitas, entre ellas la piridina y el amoníaco, las cuales permiten distinguir entre los sitios ácidos Brønsted y Lewis.

En términos de acidez es importante tomar en cuenta lo siguiente: (51):

- Concentración de sitios ácidos.
- Fuerza y distribución ácida.
- Accesibilidad de los sitios (eliminación de efectos difusionales)

Los métodos clásicos de espectroscopía infrarroja para el estudio de sitios ácidos tipo Brönsted están asociados a la medición de la perturbación de los modos vibracionales asociados a la interacción con bases; estos métodos están basados en observaciones experimentales de la formación de aductos $AH \cdots B$ entre un ácido AH y una base B vía la reacción ácido base del tipo: $AH+B=AH \cdots B$ es acompañada por un $\delta \nu$ (número de onda) la cual es proporcional a la entalpía de reacción (63).

Con esta misma orientación Paze y sus colaboradores (63), estudiaron la interacción de los sitios ácidos Brönsted con bases de diferente grado de afinidad protónica. Los resultados muestran que para aquellas bases con afinidad protónica menor a 200 Kcal/mol se forman aductos 1:1 caracterizados por transferencia incompleta del protón. Sólo para bases con $AP > 200$ Kcal/mol se observa una total transferencia del protón.

Estos mismos autores obtuvieron el espectro infrarrojo de la adsorción de piridina para la identificación de sitios ácidos Lewis y Brönsted. Las bandas a 1628, 1495 y 1450 cm^{-1} corresponden a moléculas de piridina coordinadas a sitios Lewis y las bandas que aparecen a 1633 y 1546 cm^{-1} corresponden al ion piridinio.

La Tabla 1.2 muestra la identificación de las especies adsorbidas para cada una de los picos en el espectro IR de la adsorción de piridina sobre la zeolita beta resumidos por Barzetti y sus colaboradores (64).

Tabla 1.2
Asignación de bandas del espectro IR de piridina adsorbida (64).

Absorción máxima cm-1	Especie adsorbida	Sitio ácido
1635	Ion piridinio	Brönsted
1621	Piridina	Lewis
1576	Piridina	Lewis
1545	Ion piridinio	Brönsted
1495	Enlace C-H alifático	-
1490	Ion piridinio+piridina	Brönsted+Lewis
1462	Enlace C-H alifático	-
1455	Piridina	Lewis
1445 (65)	Piridina coordinada	Lewis

El espectro de desorción de amoniaco para determinación de acidez total de la zeolita beta por termodesorción programada (TPD-NH₃) fue obtenido por S.G. Hegde y sus colaboradores (66). Estos resultados muestran dos picos de desorción de NH₃ a 120 °C y 380 °C. El primero de ellos corresponde a la desorción de amoniaco físicamente adsorbido en sitios silanol y el segundo de ellos correspondiente a una acidez media, menor que la de la zeolita ZSM-5; un último pico se observa a temperaturas tan altas como 500 °C sin embargo corresponden a la deshidroxilación y no a una desorción verdadera de amoniaco.

El espectro TPD de amoníaco obtenido por Smirniotis (43) corresponde bien con el obtenido por Hegde (66). Se observa un pico intenso debido al amoníaco débilmente unido a grupos silanol. Sin embargo, la acidez de la zeolita beta se correlaciona con otro pico menos intenso en la región a 400 °C. Este pico es muy amplio y está desplazado hacia temperaturas bajas respecto a la zeolita ZSM-5 (500-550 °C), indicando una acidez más fuerte de ésta última. En comparación, el espectro de gama alúmina muestra un pico menos intenso al presentado por la zeolita beta. La alúmina posee una acidez Lewis producida por la remoción de agua durante el calentamiento a altas temperaturas y una acidez Brønsted mucho menor.

De la misma manera, Zheng et al (67) obtuvieron el espectro de desorción de amoníaco para muestras de zeolita beta intercambiadas con cationes Li, Na, K, Rb y Cs. Se obtuvo un pico a 300 °C aproximadamente para la zeolita intercambiada con Li, es decir la que conserva mayor grado de acidez. Los resultados obtenidos a partiendo de baja temperatura (150 °C) muestran el siguiente orden de acidez total $Li > Na > K > Rb > Cs$ indicando que la fuerza y el número de sitios ácidos disminuyen con el tamaño del ion.

Un método alternativo para evaluar la población de los sitios ácidos de un material es mediante la reacción de deshidratación de 2 propanol. Existen numerosos estudios de esta reacción y de su relación con la naturaleza ácida de los materiales (68, 69). A baja temperatura, (menos de 150 °C) se considera que la reacción se lleva a cabo sobre sitios de tipo Brønsted principalmente, en la que un sólido con sitios ácidos donador de protones cede uno de ellos al grupo OH del alcohol para formación y eliminación de agua, el rendimiento de propileno (el alcohol deshidratado) es una medida indirecta del número de protones del sólido disponibles y por lo tanto, de la población de sitios ácidos de Brønsted.

EXPERIMENTAL

Análisis de la zeolita comercial

Se empleó en la experimentación, una muestra de zeolita beta comercial de PQ, clave del fabricante Valfor® CP 811BL-75 cuya caracterización se muestra en la Tabla 1.3¹:

Como se indica la muestra de zeolita tiene una cristalinidad de 85% según los datos del fabricante, el análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX) muestra que además de silicio y aluminio, existen trazas de titanio, cobre, níquel, zinc y hierro. El contenido de silicio y aluminio determinado por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA, Anexo 1) es consistente con los datos del fabricante; el contenido de sodio es muy bajo, lo cual es normal para una zeolita ácida. La identificación cristalina fue efectuada por Difracción de Rayos X (DRX, Anexo 2).

De la Tabla 1.3 puede observarse que el área específica es igual a 740 m²/g, determinada por adsorción de nitrógeno (Método ASTM D-3663, Anexo 6) utilizando el método BET multipuntos. El área exterior de la zeolita es igual a 301 m²/g (poros de diámetro entre 17 y 3000 Å) y el área de los microporos (diámetro del orden de 25 Å) es de 464 m²/g.

¹ La relación completa de métodos, procedimientos, equipo y reactivos utilizados en la caracterización analítica, se encuentran detallados en el Capítulo Cinco.

El volumen total de poro a una relación P/Po de 0.9873 es de 0.96 cm³/g y el volumen de microporos es de 0.186 cm³/g. El diámetro promedio de poro es de 51.8 Å (Método ASTM D-4222, Anexo 6).

Tabla 1.3
Propiedades de la zeolita beta ácida.

Propiedades	PQ Corp.	Laboratorio
% de cristalinidad	85	
FRx		Si, Al, Ti, Cu, Ni, Zn, Fe
Al ₂ O ₃ , % peso	2.5	2.53
SiO ₂ , % peso	96.8	97.39
Na ₂ O, % peso	0.01	0.003
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molar	65.7	65.3
Si/Al, atómica	32.85	32.7
DRx	Zeolita beta	Zeolita beta
Area específica, m ² /g	725	742
Vol. de poro, (N ₂), cm ³ /g	0.98	0.96

Intercambio iónico de la zeolita Beta.

Introducción.

El objetivo de esta etapa es aplicar un procedimiento para disminuir la acidez de la zeolita beta.

Se procedió a la integración por intercambio iónico de diversos cationes alcalinos a la estructura de la zeolita. Los cationes a intercambiar se escogieron tomando en cuenta varios factores:

Radio iónico con valores extremos a fin de estudiar inhibiciones estéricas para la neutralización de los sitios ácidos.

Una carga eléctrica unitaria para cada uno de los cationes, que evite problemas de distribución y localización de carga en la zeolita.

Se consideraron como adecuados los cationes monovalentes de cesio y litio, $r_{Cs^+} = 1.67 \text{ \AA}$ y $r_{Li^+} = 0.68 \text{ \AA}$ con masas atómicas de 132.9 y 6.9 respectivamente y carga de +1. Se partió de dos precursores para el catión de litio, el acetato y el hidróxido, mientras que para el catión de cesio sólo se utilizó el hidróxido del metal.

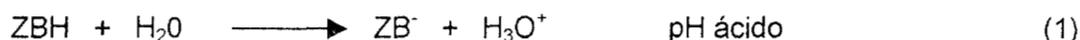
En virtud de que la preparación de estas zeolitas tiene como objetivo final utilizarlas como soporte para catalizadores de reformación, y para efectos de comparación, se incluyen

los resultados correspondientes a una muestra de gama alúmina y un catalizador comercial de platino soportado en gama alúmina.

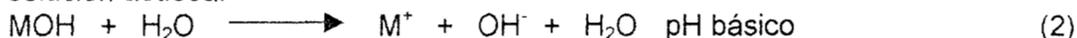
Balance de cationes de la zeolita beta comercial.

Como primera aproximación del número de sitios ácidos de la zeolita, se parte del análisis de contenido de aluminio determinado por EAA. Como se mencionó en la parte inicial de este capítulo, la presencia de este elemento provoca un desequilibrio de la carga eléctrica del sólido, por lo que el número total de átomos de aluminio será igual al número total de sitios o átomos de cationes +1 requeridos para neutralizar los tetraedros con exceso de carga negativa, considerando que todo el aluminio forma parte de la red cristalina. El número de moles de aluminio en la zeolita por cada 100 gramos de sólido es igual a 0.0496. Convirtiendo este valor a la cantidad en gramos de cesio y litio (masas atómicas de 132.91 y 6.941), se tendrán 6.592 y 0.3442 % peso para cesio y litio, respectivamente, considerando un intercambio total en la zeolita.

El mecanismo de intercambio iónico se puede establecer de la siguiente manera: La zeolita beta ácida (rica en protones) favorece el incremento de la concentración de protones en el agua provocando la disminución del pH de la solución:



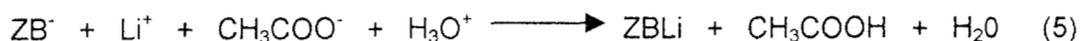
Por otro lado, la disolución del hidróxido asociado al catión incrementa el pH de la solución acuosa:



Donde M es el metal alcalino, litio o cesio.

Las cantidades de cationes necesarias para el intercambio se calcularon a partir del contenido de aluminio en la zeolita ácida, el cuál fue determinado, por EAA.

De acuerdo con lo anterior, la adición de una solución acuosa de hidróxido o acetato del metal alcalino, permite el intercambio del catión en la zeolita:

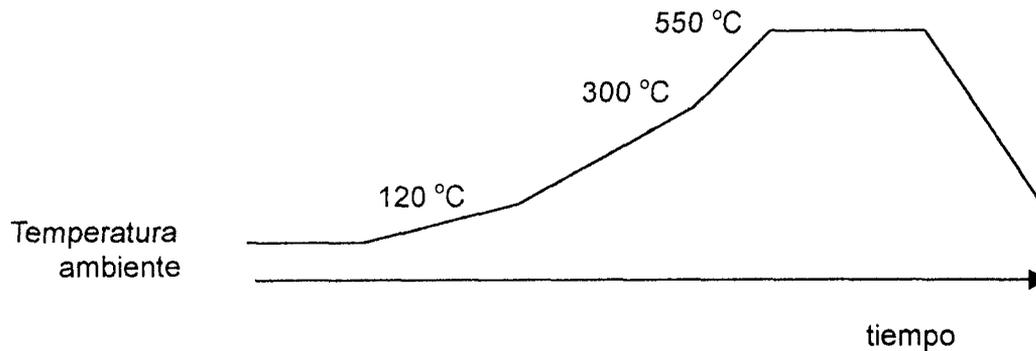


El grado de intercambio puede seguirse cualitativamente mediante la medición del pH durante el intercambio.

El procedimiento general de intercambio iónico de las zeolitas empleando acetato de litio e hidróxido de litio y cesio fue el siguiente.

- Secado de la zeolita.
- Preparación de soluciones acuosas de los metales alcalinos.
- Valoración por EAA del contenido de cationes en la solución.

- Suspensión de la zeolita en agua.
- Adición de la cantidad calculada de solución alcalina a la suspensión de zeolita, con registro en la variación del pH.
- Agitación durante toda la noche a temperatura ambiente.
- Lavado, filtrado y secado.
- Calcinación (dibujo sin escala).



Las muestras se calcinaron en tres pasos, incrementando la temperatura de ambiente hasta 120 °C a 2 °C/min, de 120 a 300 °C a 4 °C/min y de 300 a 550 °C a 6 °C/min en un horno con flujo de aire. Las temperaturas anteriores se mantuvieron durante 10, 10 y 180 min respectivamente. Finalmente, la temperatura se disminuyó hasta 120 °C a 5 °C/min. A ésta última temperatura, las muestras intercambiadas se guardaron en un desecador para evitar su hidratación.

Análisis del soporte de alúmina y el catalizador comercial

Para efectos de comparación se incluyen las propiedades de una muestra de alúmina de la compañía Kali Chemie (GAKC), soporte comercial de un catalizador de reformación del Instituto Mexicano del Petróleo. (APt-1).

La muestra de soporte es una alúmina tipo gamma de alta pureza que tiene un área específica de 218 m²/g. El catalizador comercial es del tipo bimetálico formulado a partir de platino y renio soportados en alúmina. Como función ácida, contiene 1 % peso de cloro. El contenido de platino es de 0.28 % peso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Composición.

Los resultados de composición química determinada por EAA y número de sitios ácidos de las muestras intercambiadas, se presentan en la Tabla 1.4.

Se define como nivel de intercambio, al contenido de catión con respecto al número de sitios de aluminio en la zeolita. Asumiendo que un sitio de aluminio es susceptible de intercambiar un catión.

Tabla 1.4
Propiedades de las muestras de zeolita beta.

Muestra	Catión % peso	Nivel de intercambio %*	pH**	Si/Al Atómica	No. de sitios ácidos*** μmol/g	Precursor
ZBH	-	-	-	32.7	472	
ZBCs1	2.02	31	-	36.8	251	Hidróxido
ZBCs2	6.44	98	7.5	33.8	71	Hidróxido
ZBCs3	4.74	72	-	-	78	Hidróxido
ZBCs4	12.46	189	-	-	68	Hidróxido
ZBLi1	0.28	81	6.6	32.0	305	Acetato
ZBLi2	0.30	87	6.6	34.3	261	Acetato
ZBLi3	0.38	110	9.4	37.6	260	Hidróxido
ZBLi4	0.001	0.3	-	-	460	Hidróxido
ZBLi5	0.09	26	-	-	328	Hidróxido
ZBLi6	0.11	32	-	-	303	Hidróxido
GAKC	-	-	-	-	310	-
APT-1	-	-	-	-	370	-

*Los contenidos estequiométricos de cesio y litio son de 6.592 y 0.3442 % peso respectivamente.

**Medido al final del intercambio, los valores de pH de las soluciones iniciales son LiCH₃COO= 8.13, CsOH= 13.5, LiOH= 13.9, Zeolita (en agua)= 2.53.

***El número de sitios fue determinado por TPD-NH₃.

A partir de estos resultados se puede establecer lo siguiente:

- Para ambos cationes, es posible añadir cantidades aún más altas que las estequiométricamente necesarias para el intercambio, por ejemplo las muestras ZBCs4, ZBLi3. El exceso de catión no está intercambiado con sitios de aluminio, más bien puede estar atrapado en los canales de la zeolita.
- La zeolita ZBLi1 fue preparada con una concentración alta de litio (3.5 % peso como acetato) mientras que la ZBLi3 fue preparada con una concentración cercana a la estequiométrica (0.39 % peso como hidróxido de litio). A pesar de ello, no se observa un exceso de litio en la muestra preparada con la mayor concentración de reactivo (ZBLi1), sugiriendo que el intercambio es más eficiente cuando se realiza con el hidróxido debido al pH de la solución (8.13 y 13.9 para las soluciones de acetato e hidróxido de litio, respectivamente), al tamaño de la base conjugada y al elevado grado de solvatación de los cationes.

- No se tienen variaciones importantes de la relación atómica de silicio/aluminio en las zeolitas intercambiadas, muy probablemente, no ocurren fenómenos de desaluminización de las zeolitas.

Propiedades estructurales.

Difracción de rayos X.

Los espectros del análisis DRX de la zeolita ácida y de algunas muestras intercambiadas con metales alcalinos se muestran en la Figura 1.4. Cualitativamente, no se modifica la cristalinidad de la zeolita por efecto de los procesos de intercambio y calcinación efectuados. Algunos autores han reportado estudios sobre la estabilidad de la estructura de la zeolita beta efectuando tratamientos térmicos (55). Se ha encontrado una ligera pérdida de cristalinidad durante la calcinación en lecho fijo a una temperatura de 550 °C, pero no cuando se calcina en reactor con flujo de aire. En el primer caso, ésta se refleja en una ligera ampliación del pico con 22.1° 2θ (plano 302). Otros autores (70), han efectuado el intercambio iónico de cationes alcalinos y calculan una disminución en la cristalinidad de la zeolita en aproximadamente 7 %. Atribuyen este fenómeno a una destrucción parcial de los planos cristalográficos de la estructura debido a un fenómeno de mineralización como una consecuencia del carácter básico de la solución. Nuestros resultados no muestran

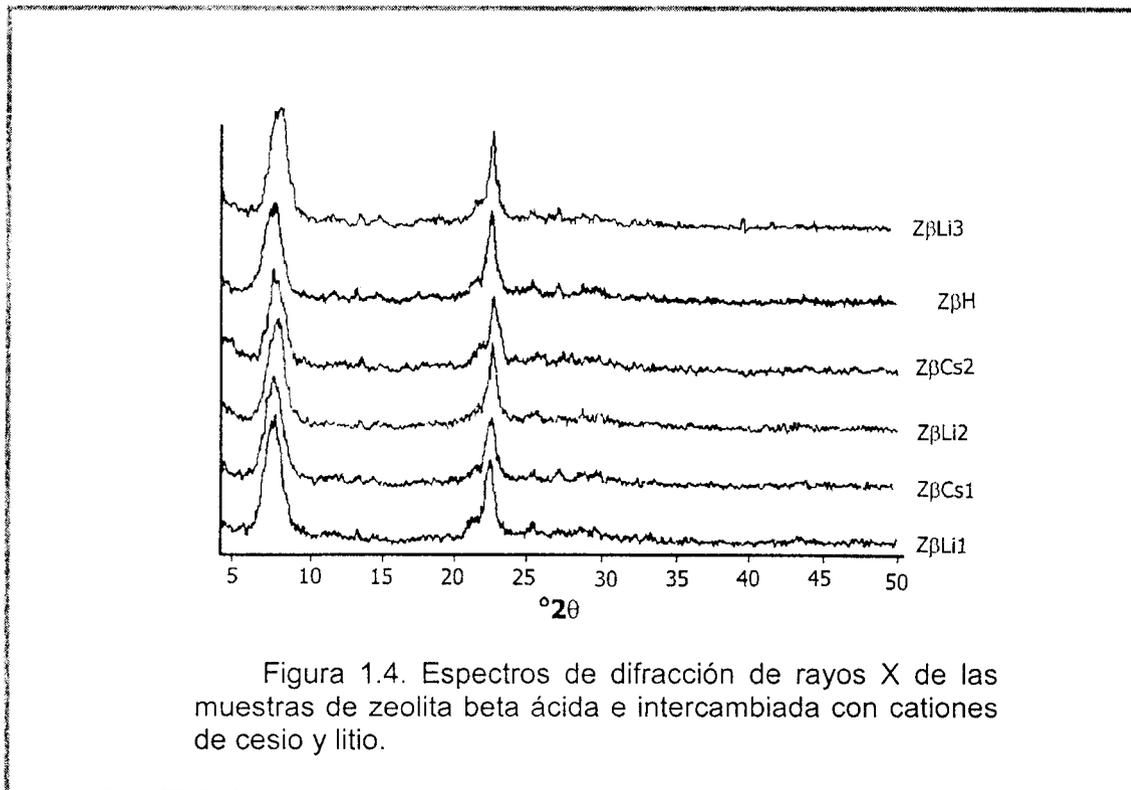


Figura 1.4. Espectros de difracción de rayos X de las muestras de zeolita beta ácida e intercambiada con cationes de cesio y litio.

cualitativamente modificaciones importantes en el patrón de difracción de rayos X y no existe una variación significativa en la relación de silicio/aluminio que pudiera indicar la modificación de la estructura de la zeolita.

Análisis de coordinación estructural.

Se analizaron por Resonancia Magnética Nuclear (MAS-NMR) de ^{27}Al , la zeolita ácida e intercambiada, los resultados se presentan en la Figura 1.5.

El espectro ^{27}Al MAS-NMR de la muestra ZBH, tiene dos picos, el primero a $\delta = 56$ ppm y el segundo a $\delta = 0$ ppm correspondientes a los números de coordinación del átomo de

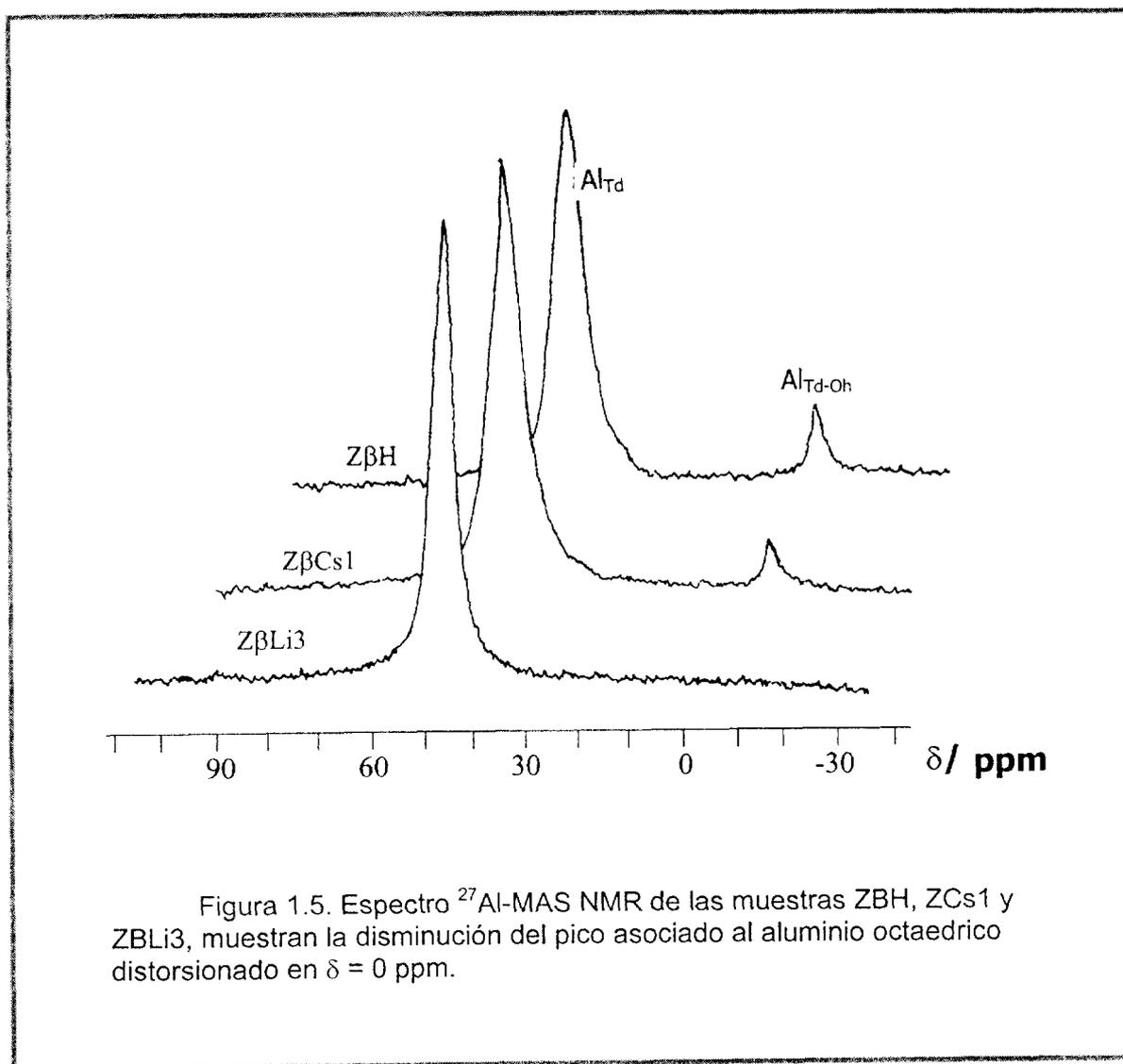


Figura 1.5. Espectro ^{27}Al -MAS NMR de las muestras ZBH, ZCs1 y ZLi3, muestran la disminución del pico asociado al aluminio octaédrico distorsionado en $\delta = 0$ ppm.

aluminio de 4 y 6 respectivamente (Figura 1.5). La muestra de zeolita intercambiada con litio ZBLi3 tiene únicamente un pico ubicado en $\delta = 53.3$ ppm. La muestra ZBCs1 tiene dos picos que aparecen a $\delta = 53.1$ ppm y a $\delta = 1.0$ ppm.

El hecho de que no existan picos asociados a una coordinación octahédrica (a $\delta = 0$ ppm), después del intercambio estequiométrico con cesio o litio, indica que no existe aluminio fuera de la red (EFAI). Los sólidos que tienen un intercambio parcial de cationes muestran solamente un pico octaédrico de baja intensidad.

De acuerdo con los resultados reportados por Jia (55) y Bourget-Lami (56), la interpretación del número de coordinación del átomo de aluminio en muestras de zeolitas por métodos de MAS-NMR debe ser muy cuidadosa, debido principalmente a la influencia que las especies vecinas al átomo de aluminio pueden tener en el número de coordinación. Estas especies (que pueden ser protones o cationes) están coordinadas octaédricamente con aluminio dentro o fuera de la red, distorsionando la estructura del átomo. Estudios recientes en zeolita beta (57) han mostrado la existencia de dos líneas en el espectro relacionadas a diferentes sitios tetraédricos y octaédricos de aluminio dentro de la red (Al_{Td} a $\delta = 56$ ppm, y Al_{Oh} a $\delta = 0$ ppm). En presencia de agua (forma hidratada) los sitios $Al(OH)$ pueden experimentar una transformación reversible, considerando a las moléculas de agua como ligandos y cambiando su configuración tetraédrica a octaédrica Al_{Oh} dentro de la red.

Con el objeto de comprobar esta hipótesis en las muestras estudiadas en este trabajo, se obtuvieron los espectros de MAS-NMR de una muestra bajo diferentes condiciones de hidratación: a) una muestra almacenada bajo condiciones del ambiente, b) una muestra totalmente hidratada, c) una muestra "seca" almacenada en atmósfera de nitrógeno. Los espectros obtenidos (no mostrados) presentan una variación en la intensidad del pico octaédrico en función al grado de hidratación. La muestra totalmente hidratada presenta la intensidad de señal mayor, mientras que la muestra "seca" presentó la intensidad más baja. Aunque las condiciones de nuestro análisis no permiten el control preciso del nivel de hidratación si nos permiten establecer la existencia de aluminio tetraédrico distorsionado en una coordinación octaédrica. Si bien no podemos asegurar categóricamente la ausencia de aluminio fuera de la red (tanto en las muestras de zeolita beta ácida como en las intercambiadas posteriormente), nuestros resultados nos permiten establecer que no existe modificación en la estructura de la zeolita por efecto de los tratamientos de intercambio.

Determinación de la accesibilidad de los canales de la zeolita.

La Figura 1.6 muestra los espectros ^{133}Cs y 6Li MAS-NMR de las muestras deshidratadas ZBCs2 y ZBLi2 a diferentes presiones de oxígeno desde 0 hasta 1800 Torr. El espectro de ^{133}Cs MAS-NMR (Figura No. 1.6 A-a) medido bajo condiciones de vacío y a temperatura ambiente muestra la aparición de una señal a $\delta = -194$ ppm, correspondiente a los cationes de cesio ubicados en posiciones de intercambio de la zeolita beta, es decir, los cationes de cesio están localizados en sitios similares o equivalentes de intercambio ya que existe sólo un pico en el espectro ^{133}Cs MAS-NMR. Cuando se añade oxígeno a la muestra (Figura 1.6 A-b) la línea de cesio se desplaza hacia campos más bajos, como consecuencia de la interacción de moléculas de oxígeno paramagnético con los cationes de cesio. Al incrementarse la presión de oxígeno hasta cerca de 1800 Torr (Figura 1.6 A-c), la línea se desplaza hasta $\delta = -80$ ppm, indicando un desplazamiento adicional. Se puede concluir que los cationes de cesio están ubicados en sitios accesibles al oxígeno probablemente sobre la

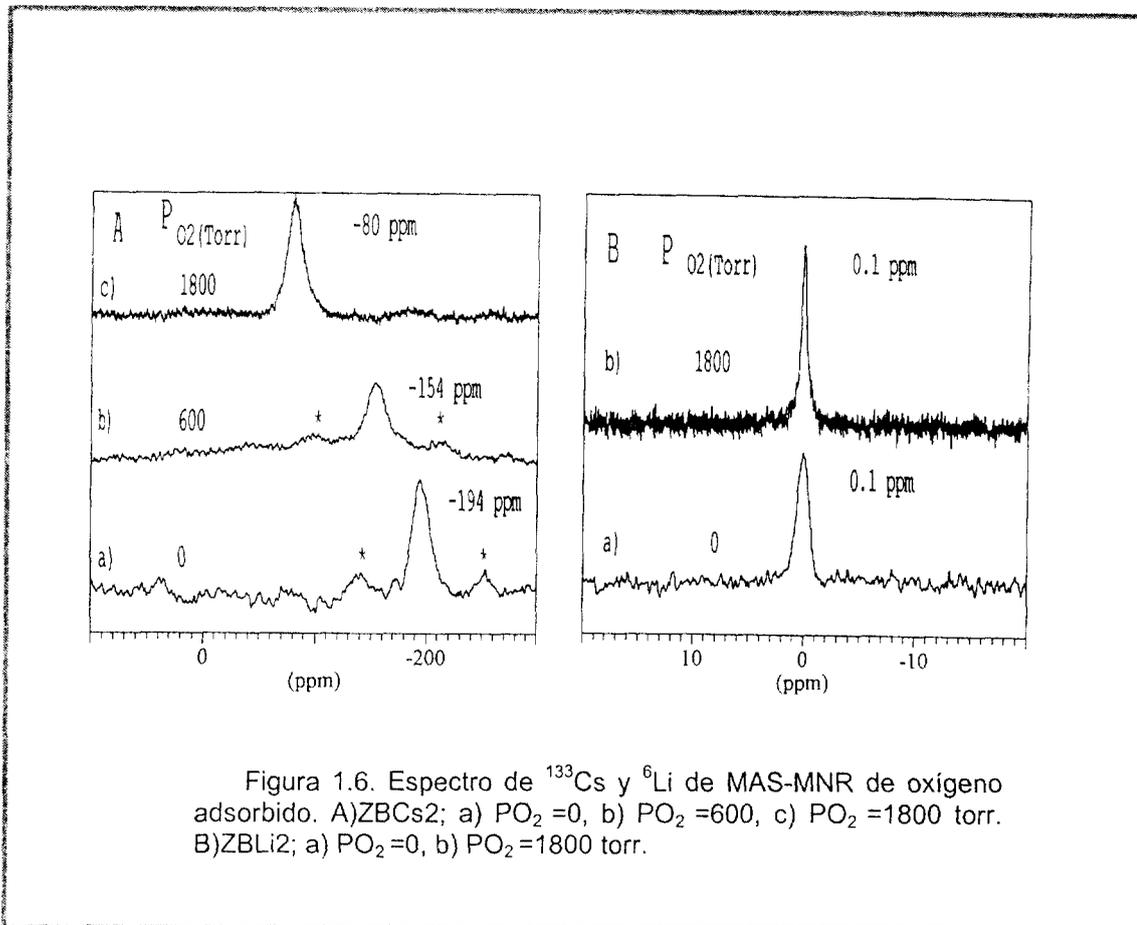


Figura 1.6. Espectro de ^{133}Cs y ^6Li de MAS-NMR de oxígeno adsorbido. A) ZBCs2; a) $\text{PO}_2 = 0$, b) $\text{PO}_2 = 600$, c) $\text{PO}_2 = 1800$ torr. B) ZBLi2; a) $\text{PO}_2 = 0$, b) $\text{PO}_2 = 1800$ torr.

superficie de los poros de la zeolita beta. En esta posición, los cationes de cesio pueden sufrir una interacción con las moléculas de oxígeno. Los picos señalados con asteriscos muestran las bandas laterales o spinning side bands.

En contraste, los experimentos con ^6Li MAS-NMR (Figura 1.6 B-a) muestran únicamente una línea para los cationes de litio, a $\delta = -0.1$ ppm. Cualquiera que sea la presión de oxígeno (hasta presiones de 1800 Torr), el pico de litio no presenta ningún desplazamiento (Figura 1.6 B-b). En consecuencia se puede establecer que los cationes de litio se sitúan en sitios similares de intercambio, no accesibles a las moléculas de oxígeno, es decir, están localizados en el interior del cristal.

Debido a que la estructura de la zeolita cuenta con anillos formados por 4, 5, 6 y 12 tetraedros (estos últimos forman los canales principales, Figura 1.2), es probable que los cationes de cesio se ubiquen en los anillos más grandes, mientras que los cationes de litio se ubiquen en los más pequeños (de 4 o 5 elementos).

Espectroscopia IR de las muestras soportadas en KBr.

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para las zeolitas ácida e intercambiadas con cationes. Se estudió la región de vibraciones simétricas de estiramiento ($950\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) así

como la región de vibraciones de la estructura interna de la zeolita ($650-500\text{ cm}^{-1}$). Para ello se soportaron las muestras sobre KBr y se obtuvieron los espectros a temperatura ambiente, según el procedimiento detallado en el Anexo 4. La Figura 1.7 muestra los espectros FTIR de las zeolitas ácida e intercambiadas en términos de transmitancia. Es posible observar los picos característicos de la zeolita beta reportados por Perez-Pariente (42) cercanos a 525 y 575 cm^{-1} . No se observa ninguna disminución importante en la intensidad de la banda a 794 cm^{-1} en las muestras intercambiadas y por lo tanto puede concluirse que no hay modificación en la cristalinidad, de acuerdo con la interpretación sugerida por Smirniotis y Ruckenstein (43), ya que esta banda está asociada a vibraciones de uniones externas de tetraedros.

Las muestras con mayor contenido de cationes ZBCs2 y ZBLi3 muestran una disminución importante de la banda asociada a las vibraciones a 512 cm^{-1} , debido probablemente a la presencia de los cationes en el interior de los canales de la zeolita.

Propiedades texturales.

Los resultados de área específica y volumen de poro de las zeolitas intercambiadas con litio y cesio están reportadas en la Tabla 1.5 y en la Figura 1.8. Puede observarse que el área específica de la zeolita beta original ZBH disminuye 5.6% respecto de su valor original después del intercambio con 2.02% peso de cesio (columna 4). Esta tendencia es mas pronunciada para ZBCs2, donde el área específica disminuye 35.8% con respecto a la muestra ZBH. La serie de muestras intercambiadas con litio también tienen importantes disminuciones (ZBLi1, ZBLi2, ZBLi3), donde las variaciones negativas fueron de 4.9 , 33.0 y 36.4% , respectivamente. Estas variaciones corresponden aproximadamente con las propiedades microporos (área específica y volumen de poro), como se observa en la quinta y sexta columnas. Las variaciones negativas son de 7.1 y 37.7% para las muestras ZBCs1 y ZBCs2, mientras que las muestras ZBLi1, ZBLi2, ZBLi3 muestran variaciones de 6.0 , 31.2 y 37.7% , con respecto a la zeolita ZBH.

La Figura 1.8 muestra una disminución monótonica del área específica de microporos en las zeolitas intercambiadas. Sin embargo, no es posible establecer una relación entre el tipo de catión y la disminución del área específica a pesar de la diferencia de tamaños entre los cationes de litio y cesio. La disminución entre el área total y de microporos es aproximadamente la misma, según los datos de la Tabla 1.5. Es posible que los cationes de litio estén ubicados dentro de los poros más pequeños de la zeolita (de 4, 5 o 6 tetraedros). El efecto del catión de cesio, debido a su tamaño más grande estaría más orientado a un bloqueo de la entrada de los poros, disminuyendo de igual manera el área específica del sólido. Esta interpretación está de acuerdo con los resultados del análisis de ^{133}Cs y ^6Li MAS-NMR respecto a la accesibilidad de los cationes por interacción con oxígeno paramagnético. Por otro lado y de acuerdo con los resultados de DRX, ^{27}Al MAS-NMR, es poco probable que ésta pérdida de área superficial sea consecuencia de la destrucción de la estructura de la zeolita.



Figura 1.7 Espectros FTIR de la región media de las muestras de zeolitas soportadas en KBr.

Tabla 1.5
Propiedades texturales de la zeolita beta ácida e intercambiada.

Muestra	Nivel de intercambio %	Catión, % peso	Área específica, m ² /g	Area microp. m ² /g*	Vol. microp. cm ³ /g*
ZBH	0.0	0.0	742	464	0.186
ZBCs1	31	2.02	700	431	0.173
ZBCs2	98	6.44	477	289	0.117
ZBLi1	81	0.28	705	436	0.175
ZBLi2	87	0.30	497	319	0.128
ZBLi3	110	0.33	472	289	0.116
GAKC			218	-	-

*Poros menores de 20 Å

Propiedades ácidas.

Número de sitios ácidos.

Los resultados del análisis de Termodesorción Programada de amoniaco (TPD-NH₃) se muestran en la Tabla 1.4 y en las Figuras 1.9 y 1.10 y fueron obtenidos de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo 3.

La Figura 1.9 muestra los termogramas correspondientes a la desorción de amoniaco desde 200 hasta 600 °C derivados del análisis TPD-NH₃. La muestra de zeolita beta ácida ZBH presenta un máximo a 380 °C aproximadamente, el cuál se mantiene para las muestras intercambiadas con cesio. El área bajo la curva disminuye en función del grado de intercambio y por lo tanto, del número de sitios. Las muestras intercambiadas con litio, por otro lado, presentan una disminución de la temperatura del máximo de desorción de amoniaco hasta 330 °C.

Los resultados obtenidos corresponden con los reportados por Hedge (66), Smirniotis (43) y Zheng (67), en términos de la temperatura de desorción máxima de amoniaco, (aproximadamente 350 °C) así como de la disminución de la cantidad relativa de amoniaco desorbido. No obstante estos autores realizaron el análisis partiendo de temperaturas más bajas (aproximadamente 100 °C) lo cual incluye al amoniaco físicamente adsorbido. La zeolita intercambiada con litio desorbe más amoniaco que aquellas intercambiadas con cesio.

El número de sitios ácidos determinado experimentalmente por TPD-NH₃ para la zeolita beta ácida se aproxima al número de sitios calculado a partir del contenido de aluminio, (472 vs. 496 μmol NH₃/g), esto nos permite confirmar la conclusión establecida a partir de los resultados de ²⁷Al MAS-NMR, en el sentido de que no existe aluminio fuera de la red.

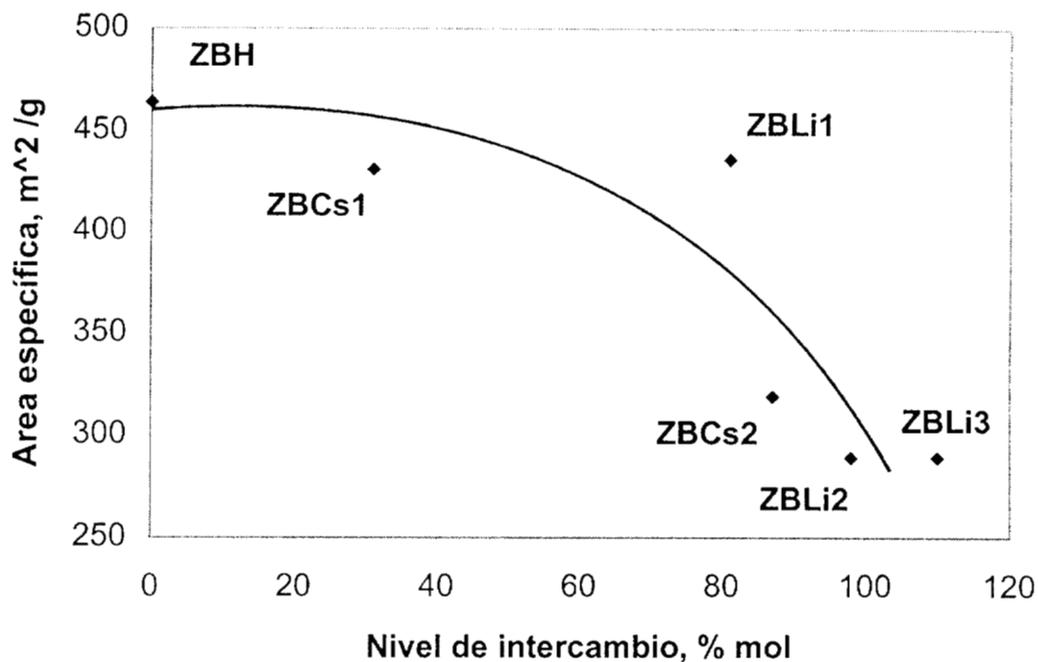


Figura 1.8. Disminución del area específica de microporos para las diferentes muestras de zeolitas intercambiadas.

En este sentido, L. O. Almanza y sus colaboradores (71) reportan en su estudio sobre mordenita que existe una relación lineal entre el número de moles de amoniaco desorbidos por TPD-NH₃ y el contenido e aluminio en la red cristalina, es decir que cada átomo de aluminio dentro de la red es un sitio susceptible de adsorber amoniaco. De ésta manera, la relación de amoniaco adsorbido/átomo de aluminio de nuestra muestra de zeolita beta ácida (ZBH) es de 0.95, lo que quiere decir que aproximadamente el 95 % de átomos de aluminio está dentro de la red cristalina de la zeolita.

Como se observa en la Figura 1.9, las curvas de desorción correspondientes a las muestras con gama alúmina tienen un perfil muy semejante entre sí. Con una temperatura máxima de desorción de amoniaco alrededor de 380 °C.

La Figura 1.10 muestra la cantidad de amoniaco desorbido en función del grado de intercambio del catión sobre la zeolita para todo el conjunto de muestras, observándose dos curvas; la línea superior corresponde al intercambio con litio, mientras que la línea inferior corresponde al cesio.

Se observa además, que el número de sitios ácidos de la zeolita no alcanza valores nulos por adición de cationes en exceso.

Intensidad, U. A.

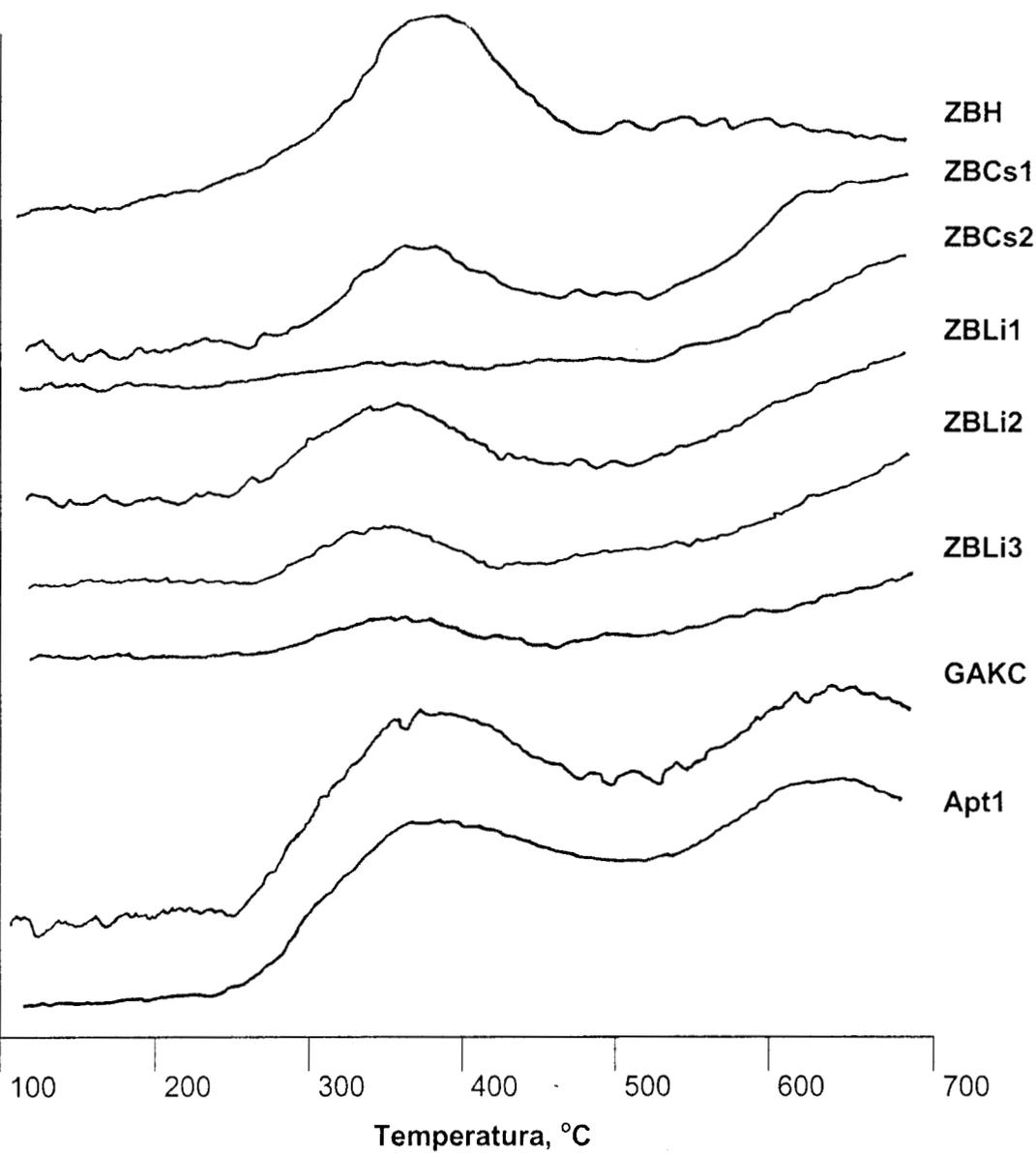


Figura 1.9. Cromatogramas de la termodesorción programada de amoníaco de las muestras de zeolita beta y gama alúmina.

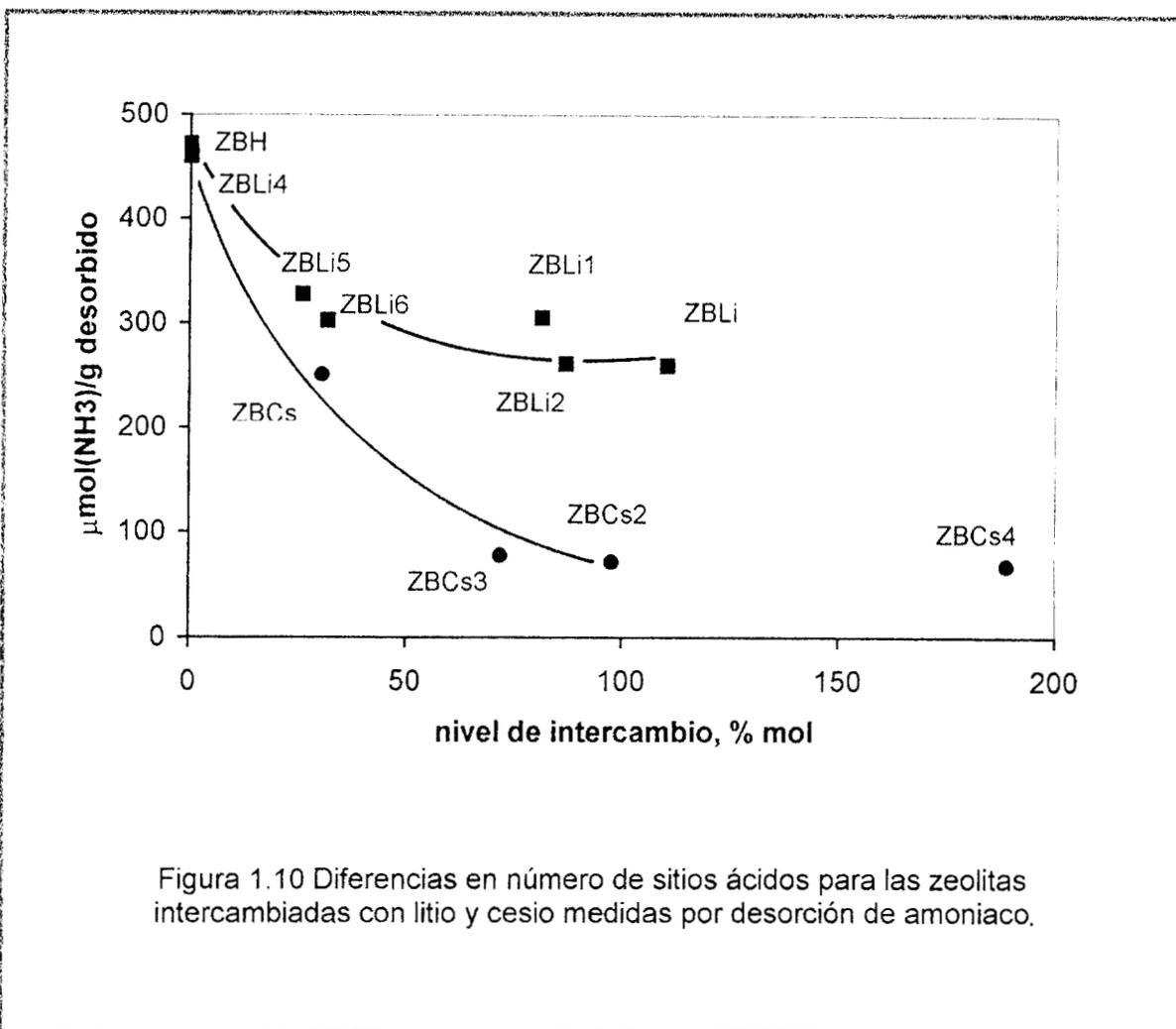


Figura 1.10 Diferencias en número de sitios ácidos para las zeolitas intercambiadas con litio y cesio medidas por desorción de amoníaco.

En general, se observa que hay una relación entre el grado de intercambio y el número de sitios ácidos de la zeolita, excepto para la muestra ZBCs4 en la que se tiene más del cien por ciento de catión intercambiado. Este exceso de catión puede estar atrapado en los canales de la zeolita, provocando además una disminución del área específica de la misma. Si bien la naturaleza de los cationes de metales alcalinos intercambiados sobre zeolita ha sido poco estudiada, J. A. Norcross y sus colaboradores (72) han concluido en sus estudios sobre de iones alcalinos en sílice, que estos elementos se encuentran formando especies iónicas principalmente óxidos. En las muestras estudiadas en este trabajo, es probable que la existencia de éstos óxidos formen nuevos sitios ácidos de Lewis que aunados a los asociados a los átomos de aluminio mantengan el número de sitios ácidos de los sólidos en valores no nulos.

Tipo de sitios ácidos.

Las Figuras 1.11 muestran los resultados de sitios ácidos Brönsted y Lewis determinados por FTIR de la adsorción de piridina en función de la temperatura, para las

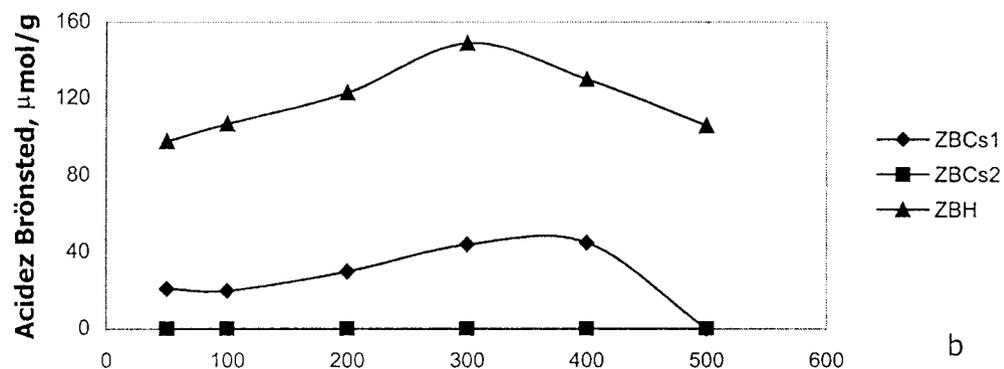
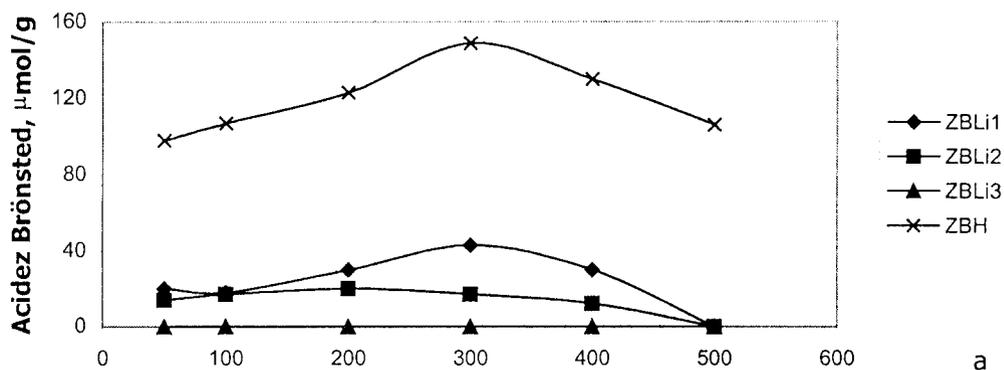


Figura 1.11. Distribución de sitios ácidos Brønsted determinadas por FTIR de la adsorción de piridina de las muestras de zeolita beta ácida e intercambiada.

muestras de zeolita beta ácida e intercambiadas. Las Figuras 1.12 y 1.13 muestran los espectros de infrarrojo desde la temperatura ambiente hasta 500 °C.

Es posible identificar las vibraciones correspondientes a 1635, 1621, 1600, 1576, 1545, 1490 y 1447 cm^{-1} asignadas según Barzetti y colaboradores (64), (Tabla 1.2) a las diferentes especies adsorbidas en la superficie del sólido

Las bandas 1545 y 1635 cm^{-1} correspondientes a los sitios ácidos del tipo Brønsted, disminuyen a medida que se incrementa el grado de intercambio, llegando a desaparecer en las muestras totalmente intercambiadas y no dependen mucho de la temperatura.

Los sitios Lewis (1455 cm^{-1}) muestran una disminución importante de la intensidad de la banda IR respecto al incremento del grado de intercambio y a la temperatura de desorción

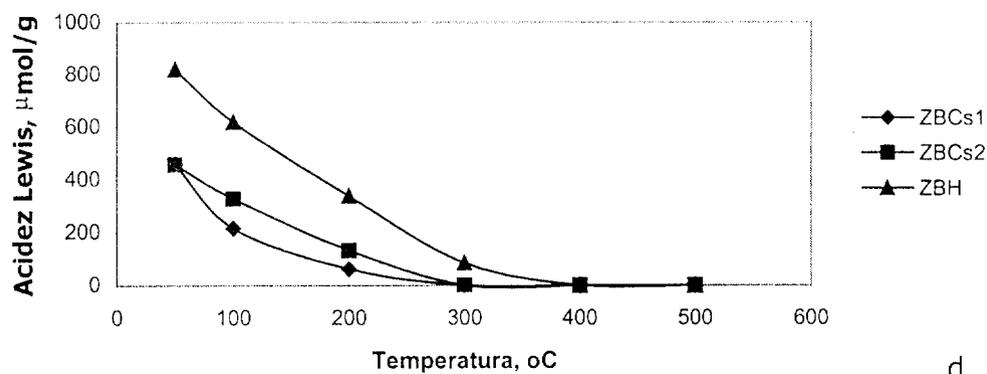
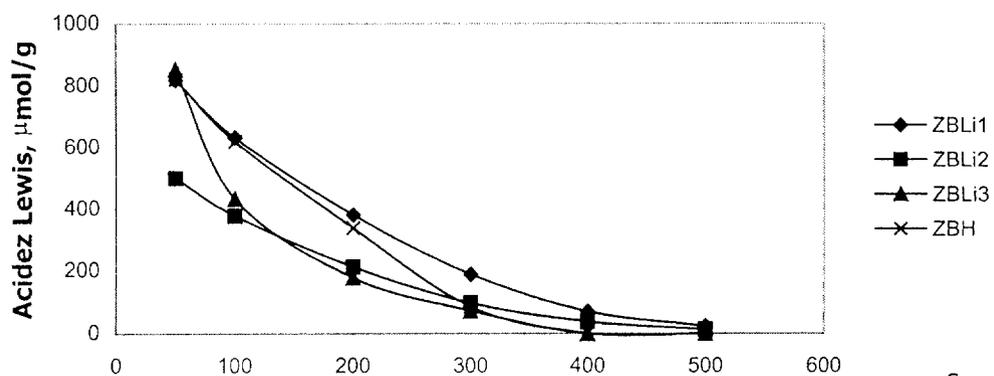


Figura 1.11. Distribución de sitios ácidos Lewis determinadas por FTIR de la adsorción de piridina de las muestras de zeolita beta ácida e intercambiada.

de la piridina. Existe un desdoblamiento de la banda a 1450 cm^{-1} atribuida según F. Fajula y colaboradores (65) a una especie de piridina coordinada, la cual se mantiene aún a altas temperaturas y considerada también como sitio Lewis.

Los espectros correspondientes a las muestras de gama alúmina sólo muestran bandas de vibración correspondientes a sitios ácidos del tipo Lewis.

Empleando los Coeficientes Molares de Extinción reportados por C. A. Emeis (73) y de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo 4, se procedió a realizar el análisis cuantitativo de los sitios ácidos Brönsted y Lewis. Se consideraron las bandas a 1545 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} , para cada uno de ellos.

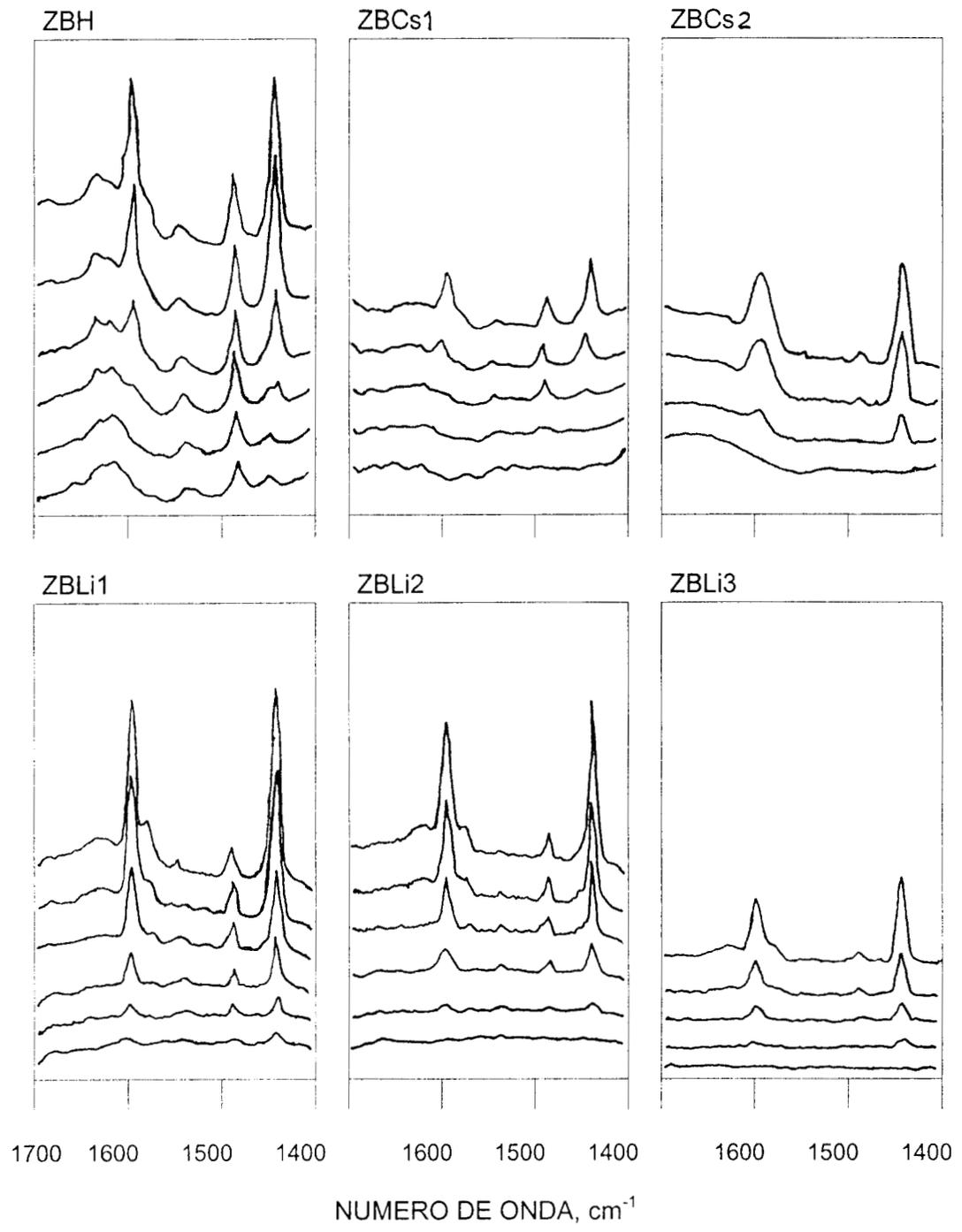


Figura 1.12. Espectros FTIR de la adsorción de piridina de las muestras de zeolita beta ácida e intercambiada. Los espectros se muestran en orden descendente a diferentes temperaturas: ambiente, 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C.

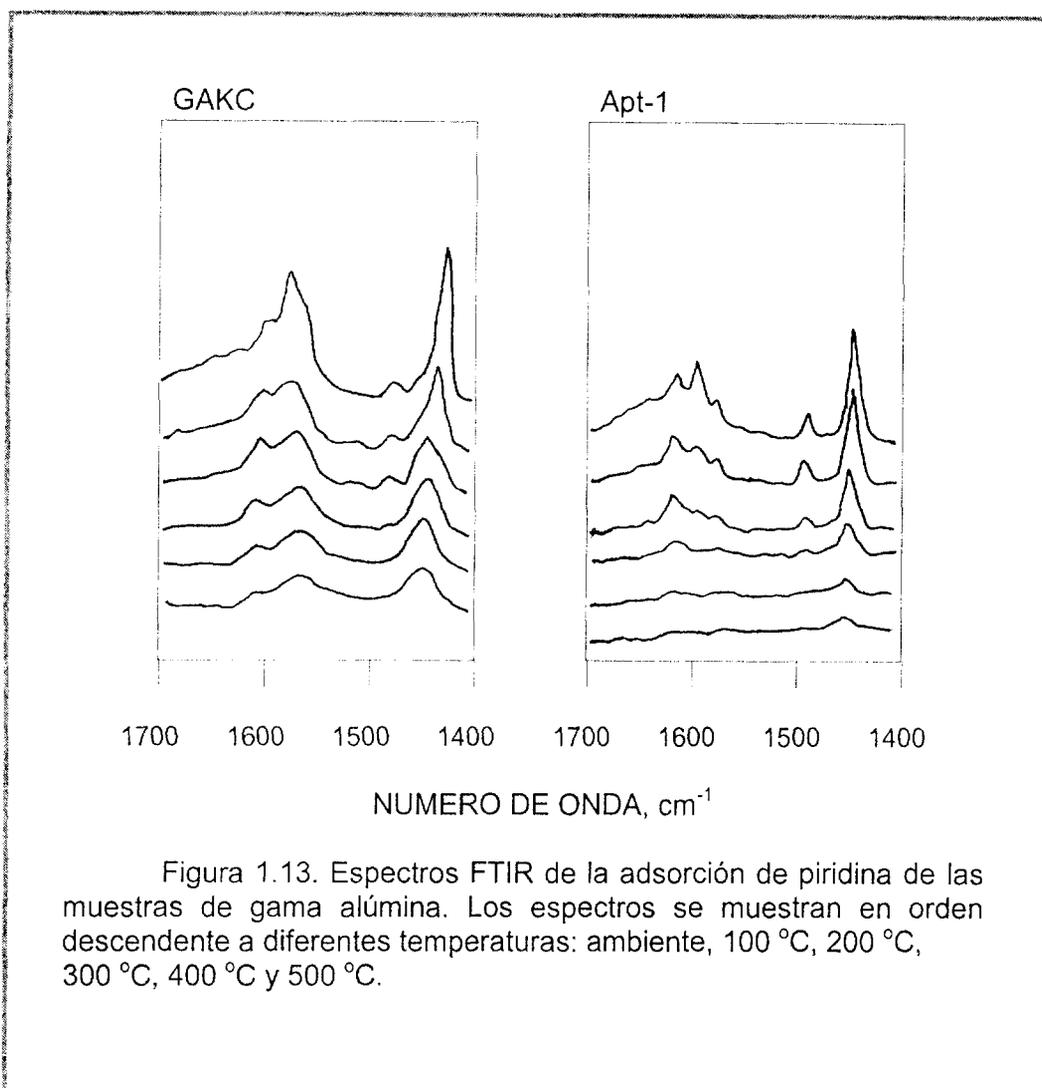


Figura 1.13. Espectros FTIR de la adsorción de piridina de las muestras de gama alúmina. Los espectros se muestran en orden descendente a diferentes temperaturas: ambiente, 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C.

El perfil de sitios ácidos tipo Brönsted en función de la temperatura muestra un incremento de la intensidad de la banda de adsorción IR en la región a 1545 cm^{-1} hasta 300 °C aproximadamente, Figura 1.11 a y b. La explicación de este fenómeno no es trivial y ha sido abordada por varios investigadores.

Ward (74) y Breck (75) observaron un incremento de los sitios ácidos Lewis y lo explican como resultado de la formación de grupos oxhidrilo por descomposición de iones amonio del agente estructurante. El incremento de la temperatura más allá de 300 °C provoca una deshidroxilación del material y la formación (hasta 500 °C) de sitios ácidos del tipo Lewis mediante pérdida de humedad.

Jia y sus colaboradores (55) han reportado los espectros de FITR de la adsorción de piridina sobre muestras de zeolita beta y han puesto de manifiesto los problemas asociados con la cuantificación de los sitios ácidos utilizando esta técnica. Entre ellos se pueden mencionar: a) La variación de los coeficientes de extinción con el incremento de la temperatura del análisis, b) La variación del espesor y orientación de las pastillas, c) La formación de grupos oxhidrilo debido a la descomposición de la piridina y d) Una desorción

tardía de la piridina fisisorbida en el sólido. A pesar de que se ha reportado la serie completa de las bandas asociadas a los diferentes tipos de sitios ácidos por medio del análisis FTIR de piridina adsorbida (Tabla 1.2), Barzetti y sus colaboradores (64) sólo recomiendan el empleo de los resultados cuantitativos de éste análisis comparativamente entre los miembros de series de sólidos. Debido a las condiciones bajo las cuáles se efectuaron estos análisis en el presente trabajo, se atribuye este comportamiento a la variación de los coeficientes molares de extinción con respecto al incremento de la temperatura. El comportamiento observado de la población de sitios ácidos tipo Brönsted respecto de la temperatura, nos lleva a concluir que éstos sitios son fuertes.

En las Figuras 1.11 a y b se observa que las muestras ZBCs2 y ZBLi3 no presentan sitios ácidos Brönsted a ninguna temperatura, es decir que el intercambio es total, de acuerdo a lo establecido por las reacciones (1) a (3).

La Figura 1.11a muestra que las zeolitas ZBLi1 y ZBLi2 conservan sitios ácidos del tipo Brönsted. Debe recordarse que estas muestras fueron preparadas con acetato de litio en solución acuosa y es probable que exista un efecto estérico que impida el intercambio iónico. En contraste, la muestra ZBLi3 preparada con hidróxido de litio tiene un cien por ciento de intercambio y no muestra la banda correspondiente a sitios ácidos tipo Brönsted. De ello puede observarse el efecto del tipo y tamaño de la base conjugada en el proceso de intercambio (76).

La presencia de sitios tipo Brönsted en la alúmina sólo es posible mediante la hidratación de los sólidos, pero éstos sitios ácidos son fácilmente eliminados mediante los procesos de calentamiento de las muestras previos al análisis de adsorción de piridina. Por esta razón, la muestra GAKC no tiene sitios ácidos tipo Brönsted. La muestra de catalizador APT-1 Pt-Re/Alúmina-Cl sólo presenta sitios ácidos Brönsted fuertes en un ambiente Cl⁻/H₂O en equilibrio y en operación en el reactor de reformación (15). Este equilibrio de superficie no existe después de un tratamiento térmico de evacuación previo a la adsorción de piridina, por esta razón se comporta en forma similar a una muestra de alúmina deshidratada.

El análisis de la Figura 1.11d nos permite identificar una disminución importante de los sitios ácidos del tipo Lewis en las muestras intercambiadas con cesio en comparación con la zeolita beta ácida. Es probable que exista un efecto de superficie mediante el cual el átomo de cesio bloquea sitios ácidos del tipo Lewis. Este comportamiento es diferente a las muestras intercambiadas con litio (Figura 1.11 c) ya que no existe una disminución tan pronunciada de los sitios ácidos tipo Lewis en las muestras intercambiadas con litio alrededor de la composición estequiométrica.

La variación de la desorción de piridina en función de la temperatura demuestra el que los sitios ácidos tipo Lewis son débiles en comparación con los sitios Brönsted. Cabe mencionar que, la temperatura no es tan alta como para provocar una deshidroxilación profunda de la zeolita o la formación de sitios ácidos de Lewis por otros mecanismos.

En conclusión se puede establecer el siguiente comportamiento:

i). La pequeña variación de la población de sitios Brönsted respecto al incremento de la temperatura nos indica que estos sitios son fuertes.

- ii). Existe una disminución severa de los sitios ácidos tipo Lewis en todos los niveles de temperatura debido demostrando que su fuerza es mas bien débil.
- iii). A temperaturas altas (500 °C) los números de sitios ácidos de las zeolitas intercambiadas con cesio son menores aún a los de la gama alúmina.
- iv). Las zeolitas intercambiadas con litio poseen a altas temperaturas, niveles de número de sitios ácidos similares a los de la alúmina.
- v). Las muestras de gama alúmina no presentan sitios ácidos del tipo Brønsted a ninguna temperatura. Mientras que algunas de las muestras de zeolita intercambiada, poseen aun protones disponibles para un intercambio iónico.

Caracterización de la acidez mediante la reacción de deshidratación de 2-propanol.

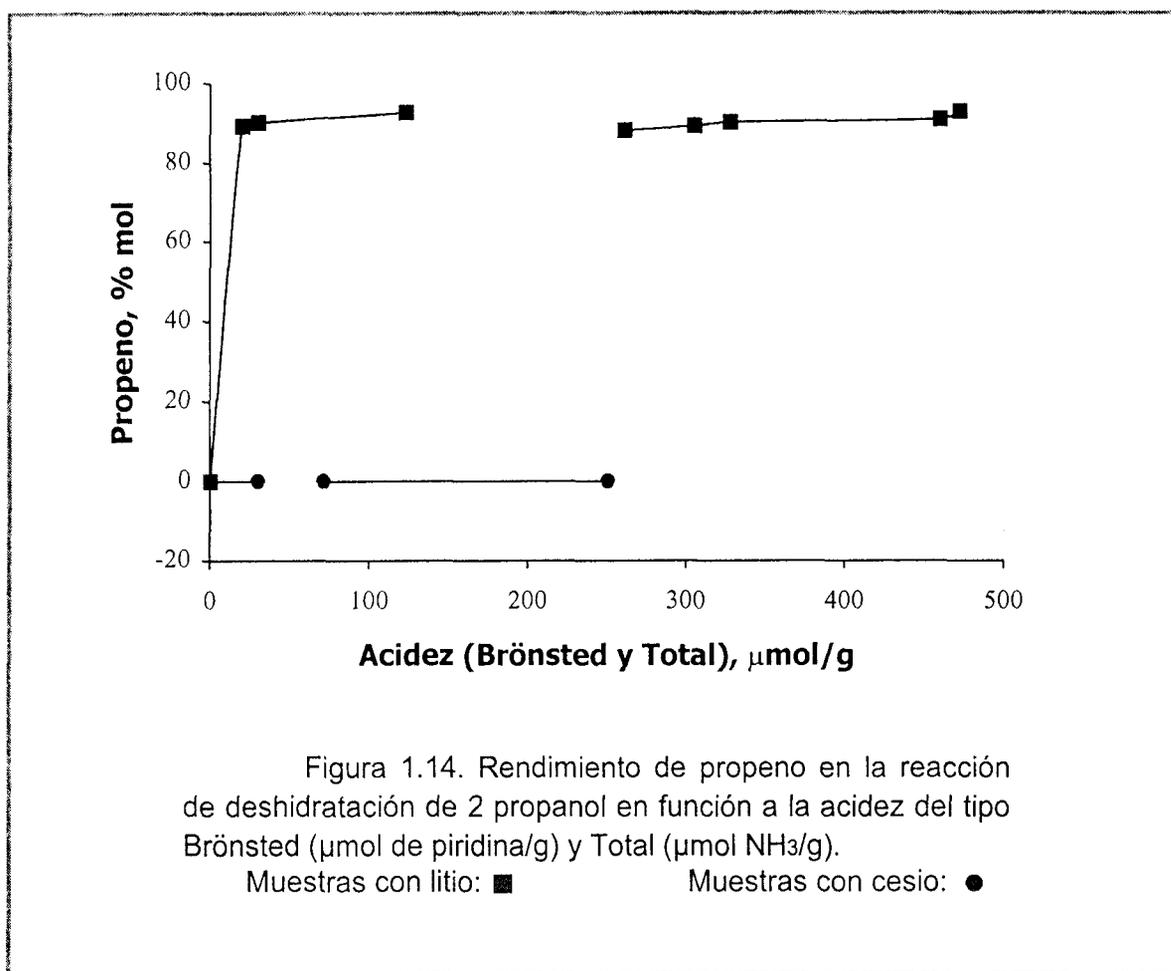
Para la realización de esta etapa, se utilizó un sistema de microrreactor de vidrio (detallado en el Anexo 9) a 150 °C y presión atmosférica.

La experimentación se llevó a cabo en dos etapas:

Control de la acidez de la zeolita beta.

La reacción de deshidratación de 2 propanol ha sido utilizada ampliamente para caracterizar los sitios ácidos de una gran variedad de materiales (68, 69). La deshidratación de 2-propanol hacia propeno procede a través de sitios ácidos, mientras que la reacción de deshidrogenación hacia acetona ocurre sobre sitios básicos. Barzetti y sus colaboradores (64) por ejemplo, han utilizado esta reacción para caracterizar diferentes tipos de zeolitas. Con el objeto tener al menos dos formas de medir los sitios ácidos y de establecer una correlación con el grado de intercambio (contenido de cationes), se evaluaron diferentes muestras de zeolitas intercambiadas con variaciones en el contenido de catión cuyas propiedades se encuentran resumidas en la Tabla 1.4.

Los resultados de esta primera parte del estudio están resumidos en la Figura 1.14, en dónde se observa la actividad catalítica de los sólidos intercambiados en función de la sitios ácidos Brønsted y totales, determinados por FTIR de la adsorción de piridina y amoniaco, respectivamente (ver Tabla 1.4 y Figura 1.11). La Figura 1.14 muestra que el rendimiento a propeno no es dependiente del número de sitios ácidos, lo que significa que aun teniendo una alta población de sitios ácidos no necesariamente se promueve un alto rendimiento; sin embargo, es necesaria una mínima densidad de sitios ácidos tipo Brønsted para hacer que la reacción proceda. En particular, la muestra de zeolita ZBLi3 no tiene sitios ácidos Brønsted (Figura 1.11b) y tampoco actividad en esta reacción. Las zeolitas intercambiadas con cesio no presentan actividad catalítica para la conversión de 2-propanol. Sin embargo, la muestra, ZBCs1, el otro miembro de la serie con cesio a pesar de tener sitios ácidos Brønsted equivalentes a las muestras ZBLi1 y ZBLi2, no mostró conversión de 2-propanol. Estos resultados podrían indicar una posible influencia de otros factores como son el impedimento estérico provocado por el cesio. M. Hunger y T. Horvath (69) han reportado por análisis in-situ de ¹H y ¹³C MAS-NMR de zeolitas LaNaY y HY después de su evaluación en la reacción de deshidratación de 2-propanol, la existencia dentro de los poros



del sólido de especies de oligomerización de propeno. Estos autores sugieren que estas especies son precursoras de carbón que no pueden difundirse fácilmente fuera de los poros del sólido y desactivándolo. Debido a limitaciones de nuestro equipo, no fue posible efectuar un análisis de esta naturaleza en este trabajo. Los resultados obtenidos aquí muestran poca sensibilidad de la reacción de deshidratación de 2-propanol a las propiedades ácidas de nuestros materiales.

Disminución de la actividad respecto al tiempo

El objetivo de esta evaluación es observar la desactivación de la zeolita respecto al tiempo.

La inyección del reactivo es por pulsos al inicio de la prueba, posteriormente, se alinean el saturador y reactor de manera de alcanzar tiempos de operación más grandes. El experimento se realizó con la muestra de zeolita intercambiada con litio ZBLi1.

Los resultados muestran una pequeña desactivación, la concentración de propeno entre los productos varía en aproximadamente 2.5 %, respecto a un valor promedio. La estabilidad de los sitios es alta, una vez estabilizado el sistema, la composición de los productos permanece constante en el tiempo (Tabla 1.6).

Tabla 1.6
Resultados de conversión de 2-propanol respecto al tiempo.
Muestra ZBLi1

T, min	3	6	9	31	53	75	97	119
Temp, °C	148	149	150	150	150	150	150	150

Distribución de productos, % mol

C₃-OH	9.82	7.03	11.39	13.74	18.03	14.84	12.78	13.02
C₃=	89.42	91.94	86.65	84.41	81.46	84.80	86.87	86.67
C₃=O	0.76	1.03	1.96	1.85	0.51	0.36	0.35	0.31

Dónde C₃-OH significa 2-propanol

C₃= significa Propeno

C₃=O significa Acetona

Resumiendo, los resultados obtenidos en este Capítulo nos han permitido la caracterización de la zeolita beta y el control del número de sitios ácidos de las muestras intercambiadas en niveles similares (cuantitativamente) a los de un soporte de gama alúmina.

Los resultados de contenido de cationes en las muestras de zeolitas intercambiadas (Tabla 1.4) nos permiten considerar la adición de los cationes en la zeolita dentro de un intervalo muy amplio de concentraciones (por ejemplo, las muestras ZBLi4 y ZBCs4) empleando como precursores las soluciones acuosas de hidróxidos de cesio y litio, así como acetato de litio. Las propiedades finales de la zeolita intercambiada con litio no presentaron ninguna diferencia cuando se emplean los diferentes precursores (hidróxido o acetato), excepto en la cantidad de reactivo añadido para alcanzar una misma concentración. Es probable que el tamaño de la base conjugada asociada a los altos niveles de solvatación del ion en solución dificulten en el caso del acetato, el intercambio iónico sobre el sólido.

Como fue mostrado cualitativamente con el análisis de DRX, la estructura cristalina de la zeolita beta, no sufre mayores alteraciones como resultado de los tratamientos térmicos y químicos a los que se somete durante el proceso de intercambio iónico. Con el objeto de caracterizar un poco más el efecto de los cationes en la cristalinidad es recomendable efectuar el estudio de parámetros de celda y la cuantificación de la intensidad de los picos característicos de la zeolita que permitan establecer de una manera cuantitativa la posible modificación de su cristalinidad.

Los resultados del análisis de ²⁷Al MAS-NMR mostraron que existen especies de aluminio octaédrico. Estas especies constituyen átomos de aluminio tetraédrico distorsionado debido a la elevada afinidad de los protones. El intercambio iónico con los cationes de litio y cesio permite recuperar al átomo de aluminio su coordinación tetraédrica. Estos resultados en combinación con las pequeñas variaciones en la relación atómica de

silicio/aluminio apoyan nuestra consideración de que no existe modificación en la estructura cristalina de la zeolita.

El estudio de las vibraciones de red de la zeolita efectuado por espectroscopía IR de las muestras soportadas sobre KBr, permitieron identificar las vibraciones características de la zeolita beta, a 539 y 527 cm^{-1} en todas las muestras: Resultados que confirman que no existe modificación de la estructura cristalina de la zeolita.

La disminución en la temperatura de desorción máxima de amoniaco en el análisis de TPD-NH₃ así como la cantidad de amoniaco desorbido está relacionado con el nivel de intercambio de las zeolitas. El tipo de catión intercambiado tiene una influencia importante (hasta 200 $\mu\text{mol/g}$) en el número de sitios ácidos.

La diferencia entre estos dos valores tiene que ver con el tipo de catión intercambiado en términos de cada una de sus propiedades:

Tabla 1.7
Comparación entre las propiedades de cesio y litio

	Litio	Cesio
Número atómico	3	55
Masa atómica, g/mol	6.939	132.905
Configuración electrónica	[He]2s ¹	[Xe]6s ¹
Radio iónico, Å	0.60	1.69
2º Potencial de ionización, megaJ/mol	7.30	2.23

Los valores del segundo potencial de ionización correspondientes al cesio y litio son de 2.23 y 7.30 megaJ/mol (76), respectivamente y establecen la dificultad de arrancar un electrón de los cationes de Cs⁺ y Li⁺. Como se observa, es más factible que el catión de cesio comparta carga electrónica, es decir tiene un carácter más básico que el litio. Las razones están fundamentadas en su tamaño más grande y al mayor número de electrones en las capas internas del átomo.

El análisis de las bandas de adsorción por espectroscopía infrarroja correspondientes a la piridina adsorbida en las zeolitas ZBH y ZBM (M= cesio, litio) muestra la debilidad de los sitios ácidos de Lewis con respecto a los sitios ácidos de Brönsted.

Se determinó la conversión de 2-propanol sobre las zeolitas intercambiadas en función del grado de intercambio, del número de sitios Brönsted y del número de sitios ácidos por TPD-NH₃. Sólo se observó una variación muy pequeña del rendimiento de propeno para las muestras intercambiadas con litio, como una consecuencia de la presencia de sitios ácidos del tipo Brönsted. Las muestras intercambiadas con cesio no favorecen la conversión del 2-propanol, aún a pesar de la presencia de algunos sitios ácidos Brönsted. Es probable que existan problemas de difusión de productos o reactivos en los poros de la

zeolita por bloqueo del catión de cesio, debido a limitaciones de nuestro equipo de NMR, no fue posible comprobar este efecto como lo han demostrado otros autores (69).

Mediante los análisis de texturas se observaron los cambios de área específica y volumen de poro como resultado del grado de intercambio de la zeolita beta. Los resultados obtenidos no muestran una dependencia del tipo de catión, pero si de la cantidad intercambiada. En combinación con los resultados de ^{133}Cs y ^6Li MAS-NMR, es posible suponer que los cationes de litio están ubicados dentro de los poros de la estructura, mientras que los cationes de cesio bloquean las entradas de los mismos, disminuyendo el área específica en magnitud similar.

En base a los resultados de los análisis de la estructura, la disminución de área específica no puede ser explicada por efectos de una pérdida de cristalinidad de la zeolita.

CONCLUSIONES

- Es posible controlar el número de sitios ácidos así como el tipo de ellos (Brönsted o Lewis) mediante el intercambio iónico de los cationes alcalinos de cesio o litio. Los resultados de número de sitios ácidos muestran una diferencia importante cuando se intercambia cesio o litio.
- Es posible intercambiar los cationes de litio y cesio en la zeolita beta en un amplio intervalo de concentraciones. En cuanto al tipo de precursor del catión de litio, es mejor utilizar el hidróxido que el acetato del metal.
- Los patrones de difracción de rayos X, los espectros de FTIR de las muestras soportadas en KBr y los resultados de ^{27}Al MAS-NMR nos llevan a concluir que no existe una modificación importante de la estructura cristalina de la zeolita por efecto de los procesos de intercambio.
- Los resultados de ^{133}Cs y ^6Li MAS-NMR nos indican que el litio está ubicado en sitios no accesibles de la zeolita no así el catión de cesio.
- Existe una disminución del área específica de la zeolita en función a la cantidad de catión intercambiado; sin embargo, esta disminución no está relacionada con el tipo de catión y su tamaño.
- Es recomendable estudiar con mayor profundidad la estructura de la zeolita intercambiada y con ello la ubicación de los cationes dentro de la red.

Capítulo

2

Preparación de catalizadores

Antecedentes	47
Experimental	52
-Programa de preparación de catalizadores	52
Resultados y discusión	54
-Catalizadores zeolita beta ácida + platino	54
-Catalizadores zeolita beta + platino + cationes	57
-Catalizadores zeolita beta + cationes + platino	59
-Catalizadores zeolita beta + cationes + alúmina + platino	64
-Catalizador alúmina + platino	71
Conclusiones	73

ANTECEDENTES

Debido a su importancia económica, la catálisis es una de las ramas de la Química más exhaustivamente estudiadas en la actualidad, las investigaciones continuamente involucran mejoras en los procesos motivadas principalmente por desarrollo de catalizadores más activos, estables y selectivos. El National Research Council de los Estados Unidos califica a esta industria como estratégica. Las ventas de catalizadores en 1990 fueron de 140 mil millones de dólares, dando empleo a 750 mil personas (77). De la industria química más del 60 % de los productos y el 90 % de los procesos está basado en catalizadores.

Considerando las reacciones catalíticas heterogéneas gas-sólido o líquido-sólido las cuáles involucran una estructura sólida como soporte, los catalizadores pueden ser preparados mediante la integración de una solución salina de un metal sobre un medio de soporte. Los catalizadores heterogéneos utilizan como soportes partículas de carbón u óxidos inorgánicos como TiO_2 , MgO , MgAl_2O_4 , $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 y algunos similares (78).

Los procedimientos normalmente empleados para la integración de los componentes activos en el soporte involucran la *precipitación*, *adsorción*, *intercambio iónico* e *impregnación*. La *precipitación* típicamente se lleva a cabo de manera que el soporte en forma de polvo o partículas se mezcle con la solución salina metálica a una concentración suficiente para obtener la cantidad deseada de metal en el catalizador final, se puede añadir una solución alcalina para mejorar el efecto de precipitación por ejemplo, un hidróxido metálico o carbonato, en algunas ocasiones es necesario de un buen número de etapas para controlar el tamaño de las partículas y la cantidad del precipitado en el catalizador.

La *adsorción* se efectúa poniendo en contacto el medio soporte y la solución salina metálica de la cuál aquel adsorberá una cierta cantidad de iones salinos. La adsorción de sales puede ser catiónica o aniónica dependiendo de las propiedades de la superficie del soporte (79).

El proceso de *intercambio iónico* para la integración de un metal en un medio soporte es similar al proceso de adsorción, por ejemplo, el soporte puede ser preparado para efectuar un intercambio iónico de sodio mediante el lavado con una solución de amonio, de manera que, en contacto con una solución metálica sea capaz de intercambiarse más eficientemente. El grado de intercambio final dependerá entre otras variables del tiempo, la concentración, el pH, la agitación, etc.

En los procesos de *impregnación*, las soluciones salinas metálicas se incorporan en los poros del soporte. El medio soporte puede ser calentado o evacuado a fin de remover la humedad y con esto acelerar la velocidad de difusión de los iones en los poros. Un secado posterior, cristaliza la sal en la superficie.

La preparación de catalizadores por los métodos descritos arriba, después de que el metal es depositado en la superficie del soporte, involucran una etapa en la cual el metal es transformado a su fase activa como óxido metálico o metal reducido. Los procesos de descomposición térmica son los más frecuentemente utilizados para este propósito.

Se han desarrollado numerosos procedimientos para la preparación de catalizadores de platino soportado a partir de sus sales sobre sólidos zeolíticos, cada uno de ellos tiene

diferentes ventajas de acuerdo a las funciones específicas del catalizador a sintetizar, de este modo, se utilizan, técnicas de integración como las mencionadas anteriormente. La bibliografía existente y los resultados publicados de investigadores científicos nos ofrecen un gran número de ejemplos de como es posible poner en contacto las especies activas del catalizador a fin de obtener los mejores resultados.

La preparación de los catalizadores zeolíticos involucra de esta manera varios aspectos:

- Las propiedades de la zeolita.
- Las propiedades de la solución impregnante.
- Las propiedades del soporte zeolita-alúmina.
- El procedimiento de contacto entre las soluciones impregnantes y el soporte.
- Las interacciones metal-soporte.
- El efecto de los pretratamientos y la activación final.

Se han desarrollado numerosos estudios para establecer las principales relaciones de las variables macroscópicas de la preparación de catalizadores zeolíticos con su estructura molecular y el efecto de cada una de ellas en fenómenos como la actividad, selectividad y estabilidad.

El primer punto es el conocimiento de la naturaleza intrínseca de cada uno de los componentes a fin de establecer las propiedades más importantes de cada uno de ellos y la definición de las condiciones mas adecuadas para su contacto.

Como limitantes básicas de la preparación se pueden mencionar las siguientes:

El tipo de zeolita: Propiedades físico químicas como el tamaño de poro, área específica, relación sílice alúmina, acidez.

El tipo de proceso: Definición de las funciones requeridas que desempeñará el catalizador como pueden ser: la hidroisomerización, el hidrodessparafinado, la desintegración, la hidrodessintegración, las reacciones de transferencia de hidrógeno, la alquilación o aún en el caso más real, la combinación de varias de ellas. La consideración adecuada de estos factores inciden de una manera definitiva en las propiedades del material a sintetizar.

Otros factores como la forma, la resistencia mecánica, el perfil de flujo, la caída de presión, el contenido de metal activo o zeolita (por razones de actividad y aún por razones económicas).

El estudio y desarrollo de procedimientos de preparación de catalizadores zeolíticos no es nuevo, por lo que se encuentran publicados un gran número de procedimientos y sus variantes en función a las consideraciones establecidas anteriormente.

Varios ejemplos de ellos están descritos en las patentes mencionadas en la parte introductoria de este trabajo (23-32). La patente europea 0155822, A2 (9), por ejemplo, describe la integración de platino a la zeolita por medio del intercambio iónico de una sal ionizable de platino seguida de la activación del catalizador por tratamiento térmico en aire a temperaturas entre 120-600 °C y posteriormente, una reducción en hidrógeno a 120-600 °C.

De acuerdo con este procedimiento, se pueden utilizar, además de soluciones acuosas, soluciones alcohólicas de sales de metales nobles. Una vez impregnada la sal, se recomienda la calcinación a temperaturas de 320-360 °C durante 0.5 a 10 horas en atmósfera de aire u oxígeno. El siguiente paso es el calentamiento en un medio inerte con helio o nitrógeno a 200-350 °C durante 0.5 a 10 horas a fin de eliminar toda el agua de la zeolita, finalmente, se calienta a 200-300 °C en hidrógeno para efectuar la reducción del metal. En un ejemplo de esta invención se prepara un catalizador de 65 % de zeolita beta que tiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar de 37 soportada en 35 % de alúmina Kaiser con un contenido de platino de 0.6 % peso por mojado del sólido en forma de extruidos de 0.16 cm de diámetro. El intercambio se realiza durante 12 horas a temperatura ambiente con $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2$ en agua circulante y el sólido es lavado tres veces con agua desionizada, drenado y secado.

Trowbridge y colaboradores describen en la patente USP 4,839,320 (29) un método para tratamiento de catalizadores zeolíticos de poro grande con un gran porcentaje de sitios sustituidos por cationes alcalinos o alcalino térreos así como un metal noble y un aglutinante. Se recomienda que este aglutinante sea boehmita con un tamaño de partícula entre 40 y 100 micrones a fin de evitar el bloqueo de los canales de la zeolita con este material.

Los procedimientos empleados incluyen el uso de la zeolita L y describen el empleo de boehmita hidratada acidificada con un ácido fuerte (80). Una vez que se ha preparado la mezcla zeolita-aglutinante, se puede impregnar el metal noble. Los dos métodos conocidos generalmente para añadir el metal son por impregnación o bien por intercambio iónico. La técnica de impregnación involucra el uso de una solución catiónica de metal en un volumen apenas necesario para llenar los poros del soporte (mojado incipiente) en contraste, la técnica de intercambio iónico necesita un mayor volumen de solución catiónica metálica, el exceso de solución deberá agitarse con las partículas de soporte, en cada caso, habrá una disminución de la concentración del metal noble debido a la propiedad de la zeolita de incorporar cationes en su estructura cristalina. Como pasos terminales, se incluyen un secado y un calcinado. En la técnica de impregnación, los sólidos son secados y calcinados directamente, mientras que en el caso del intercambio iónico, deberá removerse el exceso de liquido antes del secado y calcinado. La técnica de intercambio iónico puede resultar en la producción de acidez residual durante la reducción subsecuente del catión metálico noble (los cuales están cerca de la dispersión atómica dentro de los canales de la zeolita) de los iones hidrógeno formados a fin de mantener la carga neutra de la zeolita.

La patente USP 4,830,732 (28), describe la síntesis de un catalizador de reformación a base de zeolita L soportada en alúmina-sílice que sin embargo, muestra una gran susceptibilidad al azufre (menos de 50 ppb) y al agua (menos de 3 ppm) no obstante que el catalizador sin aglutinante sea más resistente a estos venenos. Un componente importante del catalizador es la zeolita tipo L de apertura de poro de 6 a 15 Å intercambiada con metales alcalino-térreos como: Ca, Sr o Ba, este último de preferencia. Se encontró que la zeolita L tiene una superficie cargada negativamente con un pH en solución entre 3 a 11, sugieren que la operación de aglutinación puede ser mejorada revirtiendo esta carga negativa mediante tratamientos con especies catiónicas de Al, La y Zr, mejorando la unión y por lo tanto, la resistencia mecánica. Se han utilizado además iones de metales alcalinos como agentes enlazantes (crosslinking agents) no obstante que reduzcan la actividad catalítica. En esta patente se reporta que el uso del nitrato de aluminio no reduce dicha actividad y que los compuestos de aluminio revierten la carga negativa de la zeolita y permiten una atracción natural entre ella y el aglutinante. Se recomienda efectuar medidas electroforéticas de

manera de calcular la cantidad de agente binder a añadir, ésta última deberá ajustarse de manera de encontrar el punto isoeléctrico. También se encontró que la cantidad de humedad adecuada antes de extruir deberá ser controlada en $36.5 \% \pm 0.5 \%$ peso medida como pérdidas por ignición (LOI). Esto se logra disminuyendo la humedad de la zeolita L mediante un tratamiento a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 horas a fin de reducir el LOI a menos del 8% .

Resumiendo, se recomienda el uso de Zeolita tipo L en forma potásica la cuál haya sido previamente intercambiada con iones de Bario y cuyo último procesamiento antes de impregnar el platino sea un lavado con agua con un pH mayor de 9 pero menor de 11. El agua en equilibrio con el catalizador para este lavado contendrá un metal alcalino térreo en una concentración de 150 a 170 ppm, ejemplos de ellos pueden ser K, Na y Ba, de preferencia el primero. Antes de la etapa de aglutinación, se recomienda su contacto con nitrato de aluminio. Es importante que la peptización sea moderada, menos de 0.10 g. de ácido nítrico por gramo de Al_2O_3 (anhídrico).

El componente metálico del catalizador puede ser Paladio o Platino, el cuál puede ser integrado por la técnica de llenado de poros, se pueden usar para este fin, una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2$, en contraste con la técnica de intercambio iónico, no se necesita emplear un exceso de solución, el metal puede ser añadido una vez que la zeolita se ha soportado.

Otras variantes de preparación son los siguientes: a) intercambio iónico, calcinación, impregnación, calcinación, aglutinación y calcinación a baja temperatura, este tiene la ventaja de impregnar el metal en la zeolita y no en el óxido inorgánico; b) los mismos pasos pero en diferente orden aglutinación y calcinación, intercambio iónico y calcinación, impregnación, calcinación, se sugiere que la mejor manera de preparación debe incluir tres calcinaciones después de la aglutinación, intercambio iónico e impregnación.

En algunas ocasiones no se requiere de una etapa de intercambio iónico porque el aglutinante contiene un aluminato de metal alcalino o alcalino térreo. De acuerdo con estos procedimientos, el catalizador se prepara de la siguiente manera: La zeolita se soporta mezclándola con sílice, alúmina o sílice alúmina, de preferencia la primera. Este proceso incluye el mezclado entre ambas sustancias a fin de formar una materia extruible. Una vez formado el extruido, se procede a la calcinación. La cantidad de aglutinante en el catalizador final se recomienda sea en el intervalo de 10 a 30% peso. El tratamiento de intercambio iónico se efectúa con un metal alcalino térreo, preferentemente bario, después se lava y finalmente se recalcula a $595\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aire al menos una hora.

Posteriormente se impregna con platino, se seca y calcula a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una mezcla aire vapor a 50% . Las zeolitas recomendadas son las del tipo L, X, Y con diámetro de poros de 7 a 9 \AA .

Entre los estudios mas recientes de catalizadores de zeolita beta neutralizada esta el desarrollado por Zheng y sus colaboradores (67). El platino se integra al material utilizando la técnica seca de impregnación (llenado de poros) con $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, para un contenido de 0.6% peso de Pt. Después de la impregnación las muestras se secan con flujo de aire a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, posteriormente, la temperatura se incrementa $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Finalmente se reducen en hidrógeno a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas.

Los resultados del análisis TPD- NH_3 muestran que la temperatura y altura del pico disminuyen en el orden $\text{LiB} > \text{NaB} > \text{KB} > \text{RbB} > \text{CsB} = \text{KL}$, es decir la fuerza ácida y el número de

sitios ácidos disminuye en ese orden, la distribución de acidez de CsB es muy parecida a la zeolita KL.

El espectro IR de piridina muestra picos a 1440 cm^{-1} (acidez Lewis), reducidos considerablemente en las muestras RbB y CsB, es decir son menos ácidas, además el tamaño de estos dos últimos cationes es mayor obstruyendo el paso de la piridina hacia los sitios ácidos.

Los estudios de actividad catalítica revelan que el benceno es el principal producto de la reacción con KL, mientras que las reacciones de isomerización esquelética y la desintegración son las principales con KB, por ejemplo: para KB a 80 % de conversión: benceno 8 %, isohexanos 54 %, C_5 - 37 %; para KL benceno 54 %, isohexanos 4 % y C_5 - 23 %. Además, el catalizador KL es más susceptible a la contaminación con azufre, medida como conversión de benceno.

En el efecto del intercambio de metal alcalino, el catalizador con Li tiene la menor actividad, el rendimiento de benceno, disminuye: $Li < Na < K < Rb < Cs$, la acidez se incrementa en ese orden, por lo que se inhibe la velocidad de aromatización y la contaminación con azufre.

En el efecto del intercambio con Ba^{2+} , Hughes y sus colaboradores (81) reportan que el intercambio con bario de catalizadores KL incrementa la aromatización. Este intercambio evita la auto reducción del platino y conduce a una mejor dispersión, mejorando la aromatización, ya que, esta reacción depende del tamaño de partícula del platino. Los resultados de FTIR muestran que el platino interactúa con el bario intercambiado, también se disminuye la sensibilidad al envenenamiento con azufre.

M. L. Hely (82) estudió las preparaciones de catalizadores con diferentes tamaños de partícula de platino modificando el ambiente de la preparación, variando el tipo de precursor del metal y la presencia de cloro. Por ejemplo, para la preparación de catalizadores con una fuerte accesibilidad metálica en la mayor parte de los casos el precursor utilizado es bis acetilacetato de platino conducente a una reacción química con los grupos oxhidrilos del soporte que permite obtener catalizadores bien dispersos. Este método consiste en poner en contacto un soporte, previamente seco a $300\text{ }^\circ\text{C}$ con una solución de AcAcPt en 5 veces el volumen de tolueno. El secado del soporte antes de la impregnación es una etapa necesaria ya que el agua adsorbida en el soporte inhibe el intercambio. La duración de la impregnación toma 48 horas para la estabilización del intercambio. El catalizador, se seca a $350\text{ }^\circ\text{C}$ sobre aire y se reduce a $450\text{ }^\circ\text{C}$ con hidrógeno.

Ciertas preparaciones requieren el empleo de un competidor a fin de obtener una distribución uniforme de platino en el soporte. El acetil acetato es generalmente el competidor utilizado debido a que se absorbe por unión sobre los mismos sitios de intercambio que el precursor metálico.

Otra técnica de preparación consiste en utilizar ácido hexacloroplatínico que presenta una fuerte accesibilidad metálica pero contiene cloro residuo de la impregnación. Una dechloración con amoníaco permite eliminar el cloro residual.

En resumen, los procedimientos de preparación de catalizadores zeolíticos para aplicación en procesos de mejoramiento de cortes ligeros involucran en la mayoría de los

casos, el control de la acidez de la zeolita por adición de cationes alcalinos o alcalino-térreos. Cuando se requiere que la zeolita sea soportada, se utiliza normalmente boehmita como aglutinante. El depósito de platino se recomienda por intercambio iónico de cationes de platino (como tetra amino platinato) cuando se añade a la zeolita ácida o neutralizada. Cuando se deposita sobre la zeolita ya soportada (en boehmita transformada en gama alúmina) es posible utilizar diversas técnicas que incluyen a la impregnación, la adsorción y el intercambio iónico de sales de platino. Cuando se tiene la necesidad de eliminar la presencia de cloro de los catalizadores (como en las muestras preparadas en este trabajo) es preferible soportar el platino por intercambio iónico de una sal orgánica (como el acetil acetato de platino) diluida en tolueno, lo que produce altas dispersiones de metal.

EXPERIMENTAL

Programa de preparación de catalizadores.

El programa de preparación de los catalizadores considera la interacción de los componentes bajo diferentes combinaciones; desde la incorporación del platino a la zeolita ácida, pasando por su intercambio iónico con cationes alcalinos hasta el uso de la zeolita intercambiada y soportada sobre alúmina; de esta manera, la gama de estudio incluye a catalizadores con las siguientes formulaciones: zeolita+Pt, zeolita+Pt+cationes, zeolita+cationes+Pt y zeolita+cationes+alúmina+Pt.

El objetivo de llevar a cabo este programa de preparación tiene la idea de cubrir dos puntos de vista: Por un lado, estudiar sistemas catalíticos de composición limitada y por otro, establecer las bases de síntesis de un catalizador industrial.

Considerando esta situación, los catalizadores sintetizados pueden agruparse de acuerdo al orden en el cual fueron añadidos los diferentes metales. El programa de preparación de catalizadores se esquematiza en la Figura 2.1:

- a. Catalizadores zeolita beta ácida + platino.
- b. Catalizadores zeolita beta + platino + cationes
- c. Catalizadores zeolita beta + cationes + platino
- d. Catalizadores zeolita beta + cationes + alúmina + platino

El procedimiento general de preparación de los catalizadores es el siguiente:

- Secado del material en estufa o reactor durante 2 horas a 120 °C (zeolita beta ácida, intercambiada o soportada sobre alúmina).
- Pesado del material.
- Preparación de la solución del reactivo de platino correspondiente.
- Mezclado del material seco y la solución de platino.
- Lavado y filtración del material húmedo.
- Secado suave en estufa a 120 °C de temperatura durante 24 horas.
- Oxidación en reactor con flujo de aire de 120 ml/min, 350 °C, 1 °C/min, 2 h.

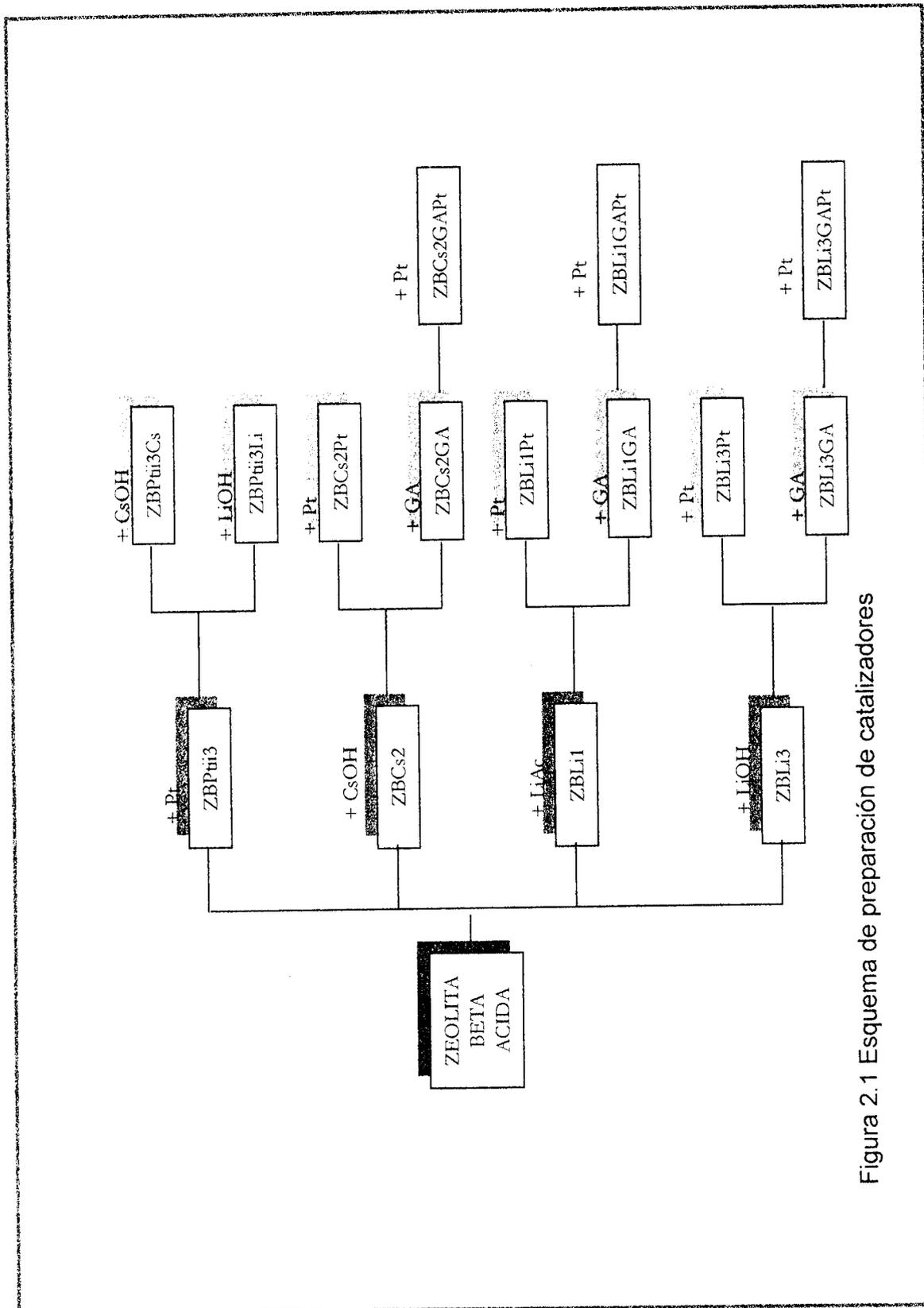


Figura 2.1 Esquema de preparación de catalizadores

- Reducción con flujo de hidrógeno en reactor de lecho fijo a 120 ml/h, 350 °C, 1 °C/min, 2 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Catalizadores zeolita beta ácida + platino.

El primer paso fue el ensayo de varias técnicas para la integración del platino sobre la zeolita beta con el objetivo de seleccionar aquella que permita obtener la dispersión de metal más alta. Con base en la información bibliográfica consultada fue posible establecer una serie de procedimientos de preparación de los catalizadores. De una manera preliminar, se seleccionaron los siguientes:

1. Impregnación incipiente de una solución acuosa de la sal de platino (78).
2. Intercambio iónico de una sal ionizable de platino diluida en un disolvente polar como el agua. El intercambio se efectúa entre los cationes de la sal de platino y los protones asociados a la estructura cristalina de la zeolita (28, 82).
3. Intercambio iónico de una sal orgánica de platino diluida en un disolvente orgánico. El procedimiento involucra un cuidadoso secado del soporte a fin de evitar la presencia de agua o iones oxhidrilo sobre la superficie que pueden entorpecer el intercambio y la adsorción del catión orgánico de platino en la superficie del soporte (82).
4. El intercambio iónico de una sal ionizable en agua con ajuste en el pH para mejorar el intercambio de cationes-protones de la sal y el soporte (28, 70).

Empleando estos procedimientos, se prepararon cuatro muestras de catalizadores con contenidos de platino de aproximadamente 0.4 % peso. Los detalles de cada una de las preparaciones, se muestran en la Tabla 2.1, mientras que las propiedades principales de estos catalizadores se muestran en la Tabla 2.2. El contenido de platino fue determinado por EAA, y la dispersión metálica por quimisorción de hidrógeno en un equipo volumétrico de acuerdo al procedimiento detallado en el Anexo 7.

Sólo los catalizadores ZBPtii1 y ZBPtii3 mostraron niveles aceptables de dispersión de platino y fueron seleccionados para la posterior adición de cationes para la preparación de la segunda serie de catalizadores, mostrada en la Tabla 2.3.

Previo a los tratamientos de oxidación y reducción de las muestras, se efectuó el análisis de descomposición Térmica (DSC) y Espectrometría de Masas con aire e hidrógeno a fin de determinar la temperatura más adecuada para llevar a cabo los tratamientos de oxidación y reducción. El análisis se realizó desde la temperatura ambiente hasta 520 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min (Anexo 8).

Los estudios DSC y espectrometría de masas efectuados durante la calcinación en aire de la muestra ZBPtii3, permitieron identificar los iones correspondientes al agua, amoníaco y dióxido de nitrógeno.

Tabla 2.1
Resumen de muestras zeolita beta ácida+platino.

Clave	Composición:	Preparación:
ZBPtim	Zeolita beta+platino.	Impregnación incipiente de TADNPt* disuelto en la mínima cantidad de agua (1 ml/g).
ZBPtii1	Zeolita beta+platino.	Intercambio iónico con agitación durante 24 h con TADNPt disuelto en 5 vol. de agua por peso de zeolita beta.
ZBPtii2	Zeolita beta+platino.	Intercambio iónico de AcAcPt** disuelto en tolueno con agitación durante 24 h, 5 vol. de tolueno por peso de zeolita beta.
ZBPtii3	Zeolita beta+platino.	Intercambio iónico con agitación durante 24 h con TADNPt y NH ₄ OH en solución acuosa con zeolita beta y control de pH arriba de 6.

*TADNPt=Tetraamino dinitro platinato II.

**AcAcPt=Acetil acetato de platino.

Tabla 2.2
Análisis de muestras zeolita beta ácida+platino.

Clave	Pt % peso	Dispersión %
ZBPtim	0.4032	Despreciable
ZBPtii1	0.4412	39
ZBPtii2	0.4017	Despreciable
ZBPtii3	0.3952	75

Los resultados muestran desorción de agua y amoníaco a bajas temperaturas así como formación máxima de óxidos de nitrógeno en aproximadamente 370 °C, disminuyendo a partir de esa temperatura. Los resultados del análisis de microcalorimetría muestran un pico exotérmico a 307 °C correspondiente a la formación de óxidos de nitrógeno a partir del anión tetra amino dinitro. Se midió un desprendimiento de calor de 11.6 J/g. Antes y después de esta temperatura no se observa ningún otro pico que pudiera atribuirse a algún cambio fisicoquímico en el catalizador. Resultados reportados por A. C. M. van den Broek, (83) sugieren la formación de especies $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ que se hidratan al incrementarse la temperatura. Estas especies $[Pt(NH_3)_4 (H_2O)_n]^{2+}$ son susceptibles de introducirse a los canales de la zeolita, lográndose altas dispersiones de platino una vez que se efectúa la

reducción. Asimismo, estos autores encontraron que el empleo de aire durante la calcinación del catalizador evita la reacción de auto-reducción del metal.

Nuestros resultados concuerdan satisfactoriamente con los reportados por T. Bécue y colaboradores (84) quienes estudiaron las propiedades del platino soportado en muestras de zeolita beta intercambiadas con metales alcalinos sodio y cesio. El estudio de TPO durante la calcinación del catalizador muestra una formación de NO, NO₂ y NH₃ en el intervalo de 200 a 300 °C. Concluyendo que la descomposición de las sales de platino ocurre a temperaturas menores de 300 °C. Por su parte, Siffert y sus colaboradores (85) demostraron por análisis de FTIR que la descomposición del complejo de platino Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ ocurre a 320 °C.

Los resultados de DSC y espectrometría de masas durante la reducción del catalizador mostraron la formación de los compuestos de peso molecular 18 y 17, es decir agua y amoníaco. Se observa un desprendimiento de estos compuestos desde 170 hasta aproximadamente 430 °C. El análisis se realizó desde la temperatura ambiente hasta 500 °C utilizando una mezcla del 5 % de hidrógeno en argón. Los resultados del análisis DSC microcalorimetría, presentan un pico a 77 °C con una entalpía de 9.5 J/g, correspondientes a la reducción de especies de platino tipo PtO, PtO₂ (83, 86). Antes y después de este pico y hasta 400 °C no se observa ningún pico atribuible a cambios importantes en el catalizador.

Estos resultados nos indican que la oxidación del catalizador puede ser realizada a temperaturas mayores de 307 °C y la reducción arriba de 170 °C. Basados en estos resultados y en lo consultado en la literatura correspondiente, se estableció la temperatura de oxidación y de reducción en 350 °C.

Con el objeto de completar nuestro estudio de la reducción del metal, se efectuó el análisis de TPR en flujo de mezcla 10 % de hidrógeno en argón sobre la muestra de catalizador ZBPTii3. Este análisis incluyó un pretratamiento de la muestra calcinada en flujo de helio desde la temperatura ambiente hasta 500 °C. El TPR se efectuó desde temperatura ambiente hasta 500 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los resultados obtenidos muestran una relación de H/Pt= 10 así como tres picos de reducción a 55, 245 y 445 °C. El análisis cuantitativo revela un consumo de hidrógeno atómico de 7.9, 94.8 y 99.9 μmol/g para cada uno de los picos respectivamente. El contenido de platino de esta muestra es de 20.5 μmol/g.

De una manera similar al estudio por TPO de la calcinación de sus muestras, T. Bécue y colaboradores (84) estudiaron la reducción de platino por TPR con hidrógeno. Sus resultados mostraron para la muestra de Pt/Na-beta un pico a 400 °C (H/Pt= 1.9) y dos picos a 230 y 450 °C para la muestra de Pt/Cs-beta (H/Pt= 7). Estos investigadores atribuyen estos resultados a la reducción de especies de Pt²⁺ y Pt⁴⁺ y sugieren que la alta relación de H/Pt es una consecuencia de la reducción de especies diferentes que migran a la vecindad de los cationes alcalinos susceptibles entonces de reducirse. Descartan efectos difusionales como resultado del tamaño de los cationes de sodio y cesio.

Por otro lado, L. W. Ho y colaboradores (87) han estudiado la reducción de platino soportado en zeolita beta y asignaron cuatro picos de reducción a diferentes especies de platino: 1. Oxidos de platino ubicados en la superficie exterior de las partículas de la zeolita Pt⁰O (T_r= -50 °C), 2. Oxidos de platino ocluidos en los canales Pt⁰O_x (T_r= 80 °C), 3. Oxidos de platino Pt⁺² (T_r= 150 °C) y Pt⁺⁴ (T_r= 250 °C) y 4. Platino asociado a grupos silanol Pt-(O-Si≡) (T_r= 450-550 °C)

Considerando los resultados ya mencionados, podemos decir que la muestra ZBPtiii3 presenta la reducción de especies Pt^{2+} y Pt^{4+} y que el platino se encuentra ubicado en los canales de la zeolita, sin descartar aquellas especies asociadas a grupos silanol (defectos de la estructura de la zeolita).

Catalizadores Zeolita beta + platino + cationes

Con base en los resultados obtenidos en el ensayo de los diferentes procedimientos de preparación del catalizador Pt/ZB (mostrados en la sección anterior), se seleccionaron las muestras ZBPtiii1 y ZBPtiii3 (previamente calcinadas) preparadas con intercambio iónico de TADNPt para su neutralización con metales alcalinos, de esta manera se prepararon las muestras con los hidróxidos de litio y cesio, dando lugar a los catalizadores ZBPtiii1Cs, ZBPtiii1Li y ZBPtiii3Cs, ZBPtiii3Li detallados en la Tabla 2.3 a continuación.

Tabla 2.3
Resumen de muestras zeolita beta+platino+cación

Clave		
ZBPtiii1Cs	Composición: Preparación:	Zeolita beta+platino+cesio. Adición de agua y solución de CsOH H ₂ O al catalizador ZBPtiii1.
ZBPtiii1Li	Composición: Preparación:	Zeolita beta+platino+litio. Adición de agua y solución de LiOH H ₂ O al catalizador ZBPtiii1.
ZBPtiii3Cs	Composición: Preparación:	Zeolita beta+platino+cesio. Catalizador ZBPtiii3, se añaden agua y solución acuosa de CsOH.
ZBPtiii3Li	Composición: Preparación:	Zeolita beta+platino+litio. Catalizador ZBPtiii3, se añaden agua y solución de LiOH.

Las soluciones de intercambio se mantuvieron en agitación durante 3 h.

El contenido de cationes se determinó por EAA y la dispersión metálica por quimisorción de hidrógeno, los resultados se muestran en la Tabla 2.4.

Las muestras intercambiadas con cesio muestran un efecto mayor en la dispersión. Los resultados de dispersión de platino no muestran una correlación clara respecto a una probable combinación con los cationes posteriormente añadidos.

Sólo las muestras ZBPtiii3Cs y ZBPtiii3Li fueron sujetas a una caracterización mas profunda en virtud de que sus contenidos de cationes son cercanos a los considerados como estequiométricos (6.592 y 0.3442 % peso para cesio y litio respectivamente).

Tabla 2.4
Análisis de muestras zeolita beta+platino+cación

Clave	Cación, % peso	Dispersión, %
ZBPtiii1	-	39
ZBPtiii1Cs	11.15	33
ZBPtiii1Li	0.6	45
ZBPtiii3	-	75
ZBPtiii3Cs	6.74	44
ZBPtiii3Li	0.353	68

FTIR de la adsorción de piridina.

Las Tablas 2.5 y 2.6 muestran las variaciones de los sitios ácidos Brönsted y Lewis en función de la temperatura para las muestras de catalizadores preparadas a partir de ZBPtiii3 comparativamente los resultados de la muestra ZBH.

Tabla 2.5
Distribución de sitios ácidos Brönsted en muestras zeolita beta+platino+cationes en función de la temperatura.
 $\mu\text{mol/g}$

Temp. °C	ZBH	ZBPtiii3	ZBPtiii3Cs	ZBPtiii3Li
200	123	19	-	0
300	149	26	-	0
400	130	14	-	0
500	108	0	-	0

Los resultados obtenidos muestran que el número de sitios Brönsted disminuye como consecuencia del intercambio tanto de platino como de litio. El número de sitios tipo Brönsted en la muestra intercambiada con platino (ZBPtiii3) disminuye respecto de la muestra de zeolita ácida. El contenido de platino de ésta muestra es de aproximadamente $20.5 \mu\text{mol/g}$, es decir no es suficiente para neutralizar todos los sitios susceptibles de intercambio en la zeolita (aproximadamente $123 \mu\text{mol/g}$), por lo que es de esperarse que existan sitios ácidos de Brönsted remanentes como se observa en la Tabla 2.5 para el catalizador ZBPtiii3. La muestra formulada con platino+litio confirma este comportamiento ya que la acidez remanente de la muestra ZBPtiii3 es neutralizada en su totalidad con los cationes de litio añadidos posteriormente. Los resultados de la muestra con adición de cesio no se reportan debido a que no se consideraron representativos.

Tabla 2.6
Distribución de sitios ácidos Lewis en muestras zeolita beta+platino+cationes en función de la temperatura.
 $\mu\text{mol/g}$

Temp. °C	ZBH	ZBPt _{ii} 3	ZBPt _{ii} 3Cs	ZBPt _{ii} 3Li
200	339	197	0	214
300	85	96	0	91
400	52	68	0	17
500	37	0	0	0

Los resultados de número de sitios ácidos del tipo Lewis muestran un intercambio mas acentuado en las muestras con cesio.

La Tabla 2.7 muestra los resultados de número de sitios ácidos determinados por TPD-NH₃. La disminución es más pronunciada para la muestra intercambiada con cesio, debido a las propiedades particulares de este catión que ya fueron discutidas en el Capítulo 1.

Tabla 2.7
Número de sitios ácidos TPD-NH₃ en muestras zeolita beta+platino+cationes.

Muestra	Catión, % peso	Número de sitios ácidos, $\mu\text{mol (NH}_3\text{)/g}$
ZBH	-	472
ZBPt _{ii} 3	-	462
ZBPt _{ii} 3Cs	6.74	114
ZBPt _{ii} 3Li	0.353	321

Los resultados de acidez determinados por FTIR de la adsorción de piridina y TPD-NH₃ tienen una buena correlación en términos de las tendencias observadas de disminución de sitios ácidos. No obstante lo anterior, la comparación cuantitativa de los resultados de ambas determinaciones no es válida de acuerdo a los fundamentos de cada una de ellas.

Catalizadores Zeolita beta + cationes + platino

Esta serie de catalizadores se preparó depositando platino sobre la zeolita beta previamente intercambiada con cationes cesio y litio. El platino fue depositado por intercambio iónico de TADNPt diluido en agua.

El procedimiento de preparación las muestras se resume en la Tabla 2.8 a continuación. Sólo se utilizaron las muestras de zeolitas intercambiadas ZBCs2, ZBLi1 y ZBLi3 debido a que su contenido de cationes es cercano al considerado como estequiométrico.

Tabla 2.8
Resumen de muestras zeolita beta+cationes+platino

Clave	Composición:	Preparación:
ZBCs2Pt	Zeolita beta+cesio+platino	Zeolita beta intercambiada con cesio 6.44 % p (ZBCs2) con adición de TADNPt en solución.
ZBLi1Pt	Zeolita beta+litio+platino	Zeolita beta intercambiada con acetato de litio al 0.28 % p (ZBLi1) con adición de TADNPt en solución.
ZBLi3Pt	Zeolita beta+litio+platino	Zeolita beta neutralizada con hidróxido de litio al 0.33 %p (ZBLi3) con adición de TADNPt en solución.

Todas las preparaciones consideran una relación de volumen de agua/peso de sólido igual a cinco y agitación a temperatura ambiente durante 24 h.

Los resultados de caracterización de éstos catalizadores se presentan en la Tabla 2.9 a continuación:

Tabla 2.9
Análisis de muestras zeolita beta+cationes+platino

Muestra	Pt, % peso	Dispersión, %
ZBPtii3	0.3952	75
ZBCs2Pt	0.3990	62
ZBLi1Pt	0.3701	81
ZBLi3Pt	0.4332	54

Los resultados obtenidos muestran elevadas dispersiones de platino en los catalizadores.

Las Tablas 2.10 y 2.11 muestran las poblaciones de sitios ácidos respecto a las zeolitas intercambiadas sin adición de platino.

Tabla 2.10
Distribución de sitios ácidos Brönsted en muestras zeolita
beta+cationes+platino
 $\mu\text{mol/g}$

Temp. °C	ZBH	ZBCs2	ZBCs2Pt	ZBLi1	ZBLi1Pt	ZBLi3	ZBLi3Pt
200	123	0	0	30	0	0	95
300	149	0	0	43	0	0	90
400	130	0	0	30	0	0	55
500	108	0	0	0	0	0	36

Estos análisis se efectúan sobre las muestras previamente calcinadas y reducidas

Los resultados de acidez tipo Brönsted de la muestra ZBLi1 (con un nivel de intercambio del 81 %) indican que el platino se intercambia con los sitios remanentes de la zeolita parcialmente intercambiada. No obstante lo anterior, la muestra con un exceso de litio ZBLi3 (Tabla 1.4) presenta un incremento de este tipo de sitios, después de la adición de platino. De acuerdo con los datos de energía de hidratación de los cationes, es posible que se presente un fenómeno de desplazamiento o desincorporación de ellos en la estructura de la zeolita durante el intercambio iónico de platino. La energía de hidratación del litio y cesio es de 519 y 264 KJ/g-mol, el radio del catión hidratado es 3.4 y 2.28 Å, respectivamente (76). Es decir que una vez hidratado el catión de litio podría ser removido en cierto grado de los sitios inicialmente ocupados por él, restableciéndolos. Este efecto no se aprecia en la muestra ZBLi1 en la misma magnitud debido a que no posee litio en exceso. La muestra ZBCs2 tiene un comportamiento similar a la muestra ZBLi1 debido a que tampoco tiene cesio en exceso además de que este catión no se hidroliza tan fácilmente.

Tabla 2.11
Distribución de sitios ácidos Lewis en muestras zeolita
beta+cationes+platino.
 $\mu\text{mol/g}$

Temp. °C	ZBH	ZBCs2	ZBCs2Pt	ZBLi1	ZBLi1Pt	ZBLi3	ZBLi3Pt
200	339	133	274	381	253	178	230
300	85	0	44	189	119	72	99
400	0	0	0	70	49	0	88
500	0	0	0	23	25	0	82

Los resultados de sitios ácidos tipo Lewis tienen el siguiente comportamiento: La muestra ZBCs2 tiene un ligero incremento de sitios débiles que puede ser consecuencia de la fisisorción de piridina en los cationes de cesio o platino. La muestra ZBLi1 tiene una disminución, debido al intercambio de los sitios remanentes ya que es una muestra parcialmente intercambiada. La muestra ZBLi3 tiene, un incremento de la acidez tipo Lewis, probablemente motivada por una eventual desincorporación de los cationes de litio de la estructura de la zeolita.

Los resultados de número de sitios ácidos determinados por TPD-NH₃ (mostrados en la Tabla 2.12) correlacionan adecuadamente con los resultados de FTIR de la adsorción de piridina. Es notable el comportamiento de la muestra ZBLi3Pt debido a que incrementa en 14 % su acidez respecto de la muestra de ZBH y en más del 100 % respecto a la muestra ZBLi3. A pesar de la probable desincorporación de aún todo el litio ya intercambiado en la muestra ZBLi3, no es posible explicar con nuestros resultados, un nivel tan elevado de acidez en ésta muestra.

Tabla 2.12
Número de sitios ácidos TPD-NH₃ en muestras zeolita beta+cationes+platino.

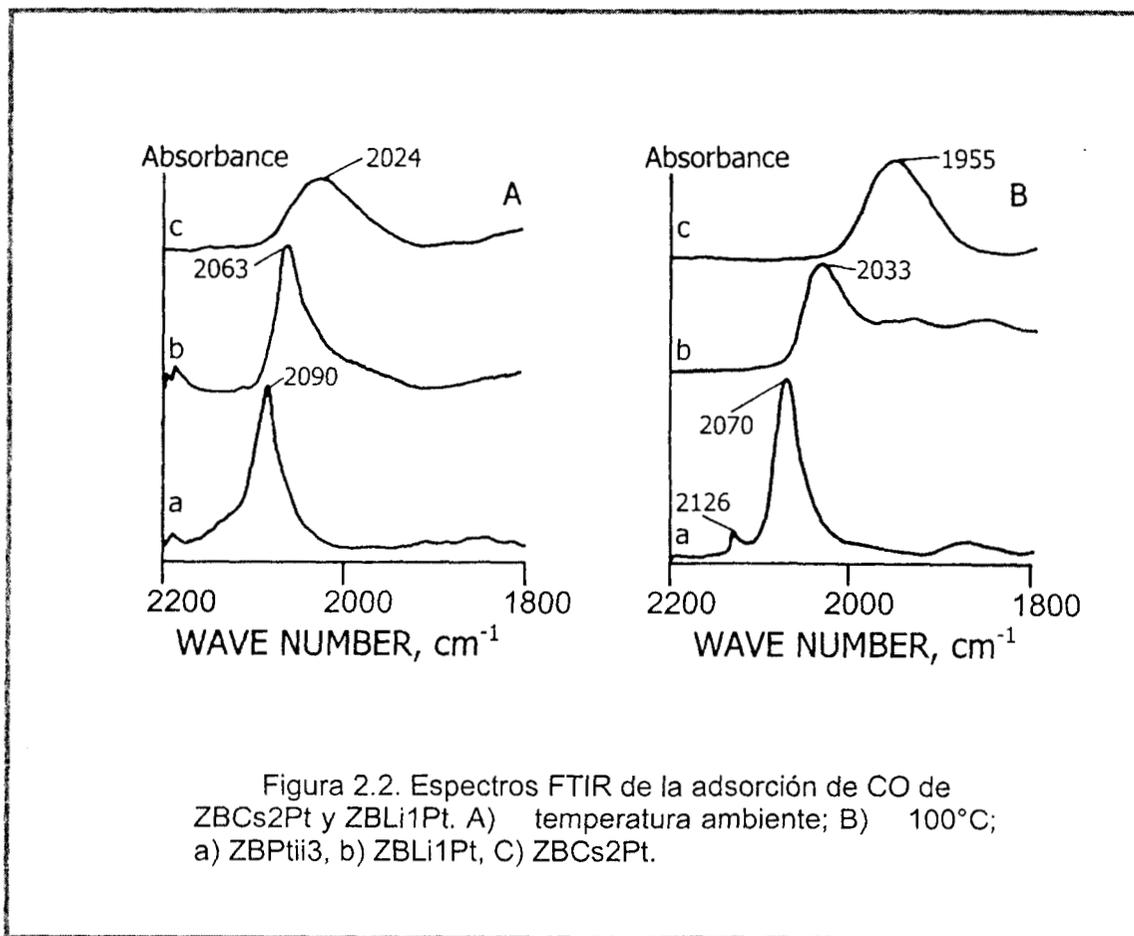
Muestra	Catión, % peso	Número de sitios ácidos μmol (NH ₃)/g
ZBH	0.0	472
ZBCs2	6.44	71
ZBCs2Pt	-	99
ZBLi1	0.28	305
ZBLi1Pt	-	377
ZBLi3	0.33	260
ZBLi3Pt	-	540

Análisis de adsorción de CO.

La Figura 2.2 muestra los espectros (A, a temperatura ambiente y B, 100 °C) de FTIR de la adsorción de CO sobre las muestras de catalizadores ZBPt_{ii}3, ZBCs2Pt y ZBLi1Pt reducidas in situ. Estos espectros fueron obtenidos de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo 4.

Es posible observar las bandas asociadas al CO linealmente adsorbido sobre átomos de platino reducido y sin reducir. La primera de ellas se ubica a una frecuencia de 2090 cm⁻¹ y la segunda a 2126 cm⁻¹. Las muestras de catalizadores intercambiados con cesio y litio, ZBCs2Pt y ZBLi1Pt presentan un desplazamiento de la banda de 2090 cm⁻¹ a valores de 2024 y 2063 cm⁻¹ a temperatura ambiente y a 1955 y 2033 cm⁻¹ a 100 °C. La influencia de la interacción metal soporte en las señales de moléculas adsorbidas sobre metales ha sido reportada por varios autores desde hace mucho tiempo (88, 89). El caso particular de platino soportado ha sido definido por A. Besoukhanova y sus colaboradores (90) desde la década

de los ochenta. De acuerdo con lo establecido hasta la fecha, el desplazamiento observado depende de la retrodonación electrónica del metal sobre la molécula de CO adsorbida. Esta retrodonación afecta el enlace C-O y es una función del carácter ácido base del soporte y en este caso del catión intercambiado. Debido a que el catión de cesio tiene un carácter más básico que el de litio, por lo tanto, el desplazamiento de la banda observada es mayor (84, 85). S. Siffert y sus colaboradores (91) mas recientemente han confirmado este comportamiento empleando técnicas de XPS en muestras de platino soportado en zeolita beta ácida e intercambiada con sodio y cesio. Estos investigadores concluyen que existe un desplazamiento electrónico de la red de la zeolita hacia las partículas de platino la cual se incrementa con la basicidad. Esta última se incrementa en el siguiente orden: Pt/BCs>Pt/NaB>Pt/BH debido a que aumenta el carácter electropositivo de los cationes.



Catalizadores Zeolita beta + cationes + alúmina + platino

Preparación.

El programa de preparación de estos catalizadores involucra como primer paso la selección adecuada del soporte. De acuerdo a la bibliografía consultada, se definió a la boehmita como aglutinante para el soporte de la zeolita. Este material se transforma bajo tratamiento térmico a gama alúmina y de esta manera es posible sintetizar un catalizador de zeolita beta intercambiada con cationes soportada en gama alúmina. Esta compleja combinación tiene ventajas de utilización porque provee un soporte adecuado de acidez controlada con propiedades mecánicas de densidad y resistencia a la fractura que son importantes para el cargado y operación a nivel industrial bajo condiciones de operación de alta temperatura y presión. Además, asegura una distribución uniforme de la zeolita sobre la superficie del catalizador distribuyendo los centros ácidos de ella de una manera aleatoria que permita el desarrollo de las reacciones vía ion carbonio.

En principio, se considera que la mezcla de gama alúmina y zeolita no promueve cambios en la actividad catalítica particular de cada uno de los componentes, aunque Shihabi y colaboradores (92) han encontrado un efecto de incremento en la capacidad de intercambio iónico de la zeolita ZSM-5 al mezclarse con alúmina. Este incremento es atribuido a la migración de átomos de aluminio desde el aglutinante hasta la estructura de la zeolita. Ellos estudiaron cuatro reacciones catalizadas por sitios ácidos y encontraron un incremento en la actividad de los materiales una vez formada la mezcla zeolita y alúmina, entendiéndose que estos sitios activos se forman durante la extrusión con alúmina y lo demuestran con el TPD de NH_3 . Estos efectos son observables en un amplio intervalo de concentraciones de alúmina y zeolita. Debido a lo anterior, se incluye esta sección, un estudio de las modificaciones estructurales de cada uno de los componentes del catalizador.

La preparación de los catalizadores se estableció mediante la dilución de la zeolita beta en boehmita en una relación del 10 % peso de zeolita en el soporte final. La caracterización de la boehmita fue el primer paso en la síntesis del catalizador.

Caracterización de la boehmita soporte de la zeolita.

La caracterización de la boehmita comercial Catapal B incluyó la determinación de las siguientes propiedades:

- a). Difracción de rayos X (Anexo 2).
- b). Análisis elemental (Na, K, Mg, Si, Al) (Anexo 1).
- c). Area específica. Los análisis de texturas fueron realizados utilizando los métodos ASTM D 3663 para el área específica y ASTM D 4222 para el volumen de poro (Anexo 6)
- d) Distribución de tamaño de partícula. Se utilizó el método ASTM D 4464 (Anexo 6).
- e). Análisis termogravimétrico. En virtud de la transformación en la estructura cristalina de la boehmita durante la preparación del soporte del catalizador se efectuó análisis termogravimétrico para la determinación de las pérdidas por ignición (Anexo 6).

f). Análisis térmico diferencial. Se efectuó para la determinación de la temperatura de cambio de estructura hacia gama alúmina (Anexo 6). La muestra recuperada después de la calcinación servirá como soporte para la preparación de un catalizador blanco, es decir libre de zeolita, la estructura de este soporte también es confirmada por un análisis de difracción de Rayos X.

Propiedades de la boehmita soporte de la zeolita.

Los resultados de la caracterización de la boehmita comercial Catapal B son los siguientes:

a). Difracción de rayos X. La Figura 2.3 muestra el patrón de rayos X de la muestra de boehmita Catapal B, se confirma de esta manera la estructura cristalina de este material, considerándose más bien como una pseudo-boehmita.

b). Análisis elemental (Na, K, Mg, Si, Al). Se confirmó la pureza de la boehmita mediante el análisis elemental por espectroscopía de absorción atómica, los resultados de contenido de

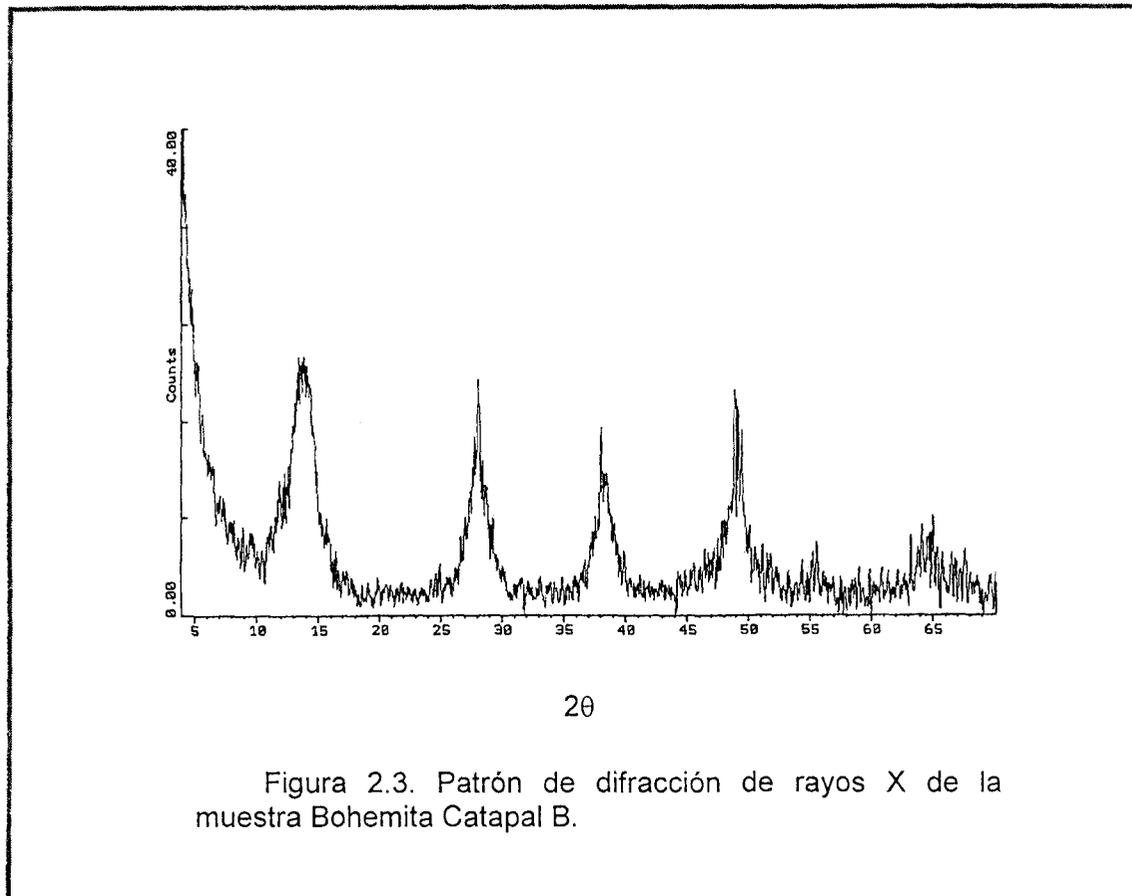


Figura 2.3. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Bohemita Catapal B.

contaminantes revelan concentraciones menores de 20 ppm de cada uno de los siguientes elementos Ca, K, Mg, Na, Si, asegurando de esta manera una mínima interacción con otros componentes del catalizador.

c). Area específica y volumen de poro. Los resultados obtenidos son $240 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.4980 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente, típicos para este tipo de materiales

d) Distribución de tamaño de partícula. El resultado obtenido fue de 43.17 micrones.

e). El análisis térmico diferencial. Este análisis muestra dos picos endotérmicos, el primero de ellos a una temperatura entre 95 y 215 °C correspondiente a la eliminación de humedad, el segundo de ellos entre 420 y 545 °C correspondientes al cambio de fase de boehmita a gama alúmina (Figura 2.4), este perfil de comportamiento nos confirma la estructura de pseudo-boehmita.

f). Análisis termogravimétrico. El resultado del análisis termogravimétrico fue 16.974 % peso (Figura 2.5).

La muestra recuperada después de la calcinación fue gama alúmina como se observa en el patrón de rayos X (inferior) de la Figura 2.7.

Integración del soporte de zeolita-alúmina.

Se pesan las cantidades necesarias de zeolita y boehmita en una relación peso definida, en este caso fue de 1:9 peso respectivamente.

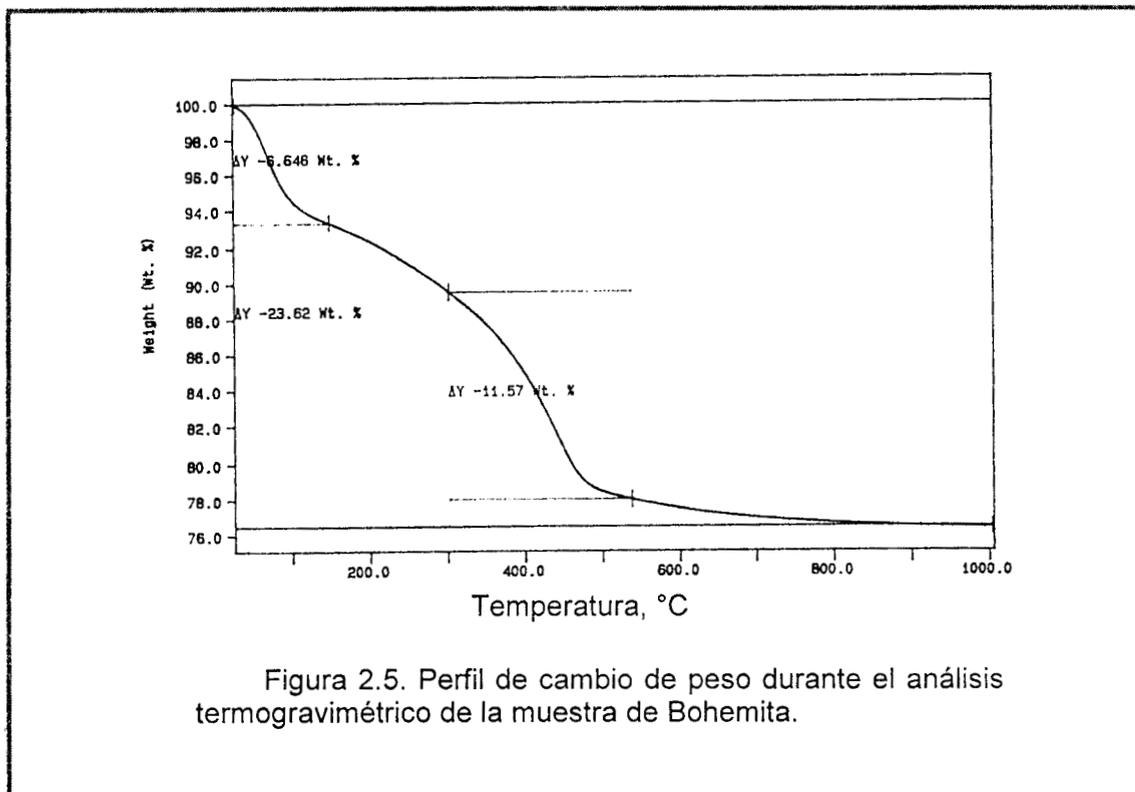
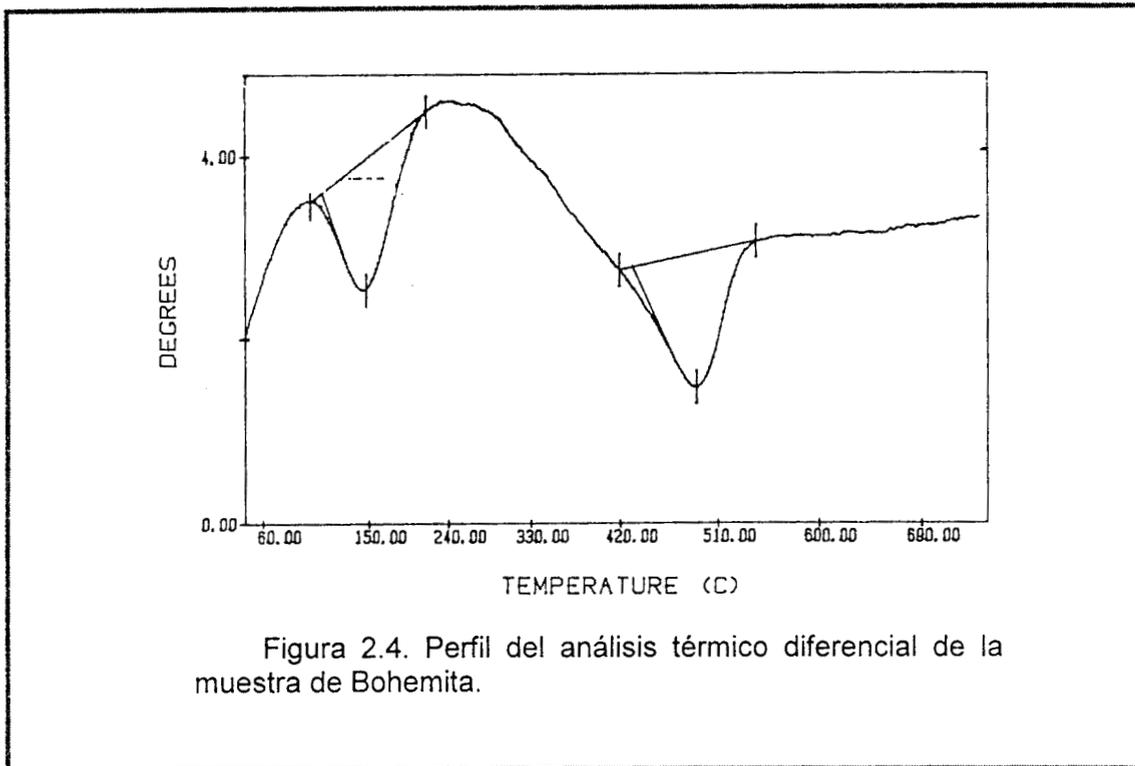
Se parte de la zeolita neutralizada con cationes alcalinos, y se miden cantidades apropiadas de agua para mezclar la zeolita y la boehmita, así como una cantidad definida de HNO_3 diluido (0.1 M) para formar la pasta. Se agrega la zeolita al agua con agitación magnética hasta formar una mezcla homogénea. Se mezclan el agua y la boehmita de la misma manera. Se mezclan éstas dos pastas. Se añade el ácido nítrico con una bureta y se continúa la agitación hasta homogeneizar la mezcla, se añade el agua necesaria para formar una pasta menos espesa y fácil de mezclar.

Se efectúa la extrusión de la pasta empleando para ello una jeringa de plástico y una pistola de inyección (tipo sellador de silicón), se forman los extruídos y se depositan sobre un plástico a temperatura ambiente. Se recomienda efectuar la extrusión inmediatamente después de la preparación de la mezcla, ya que se solidifica y se dificulta su paso por la jeringa. Se deja reposar para secado a temperatura ambiente el resto del día. Después se seca en una estufa a 120 °C y finalmente se calcina a una temperatura de 550 °C durante 3 horas. No obstante que la forma de las partículas no es importante en el estudio posterior del catalizador, la etapa de extrusión se llevó a cabo como una forma de controlar el tamaño de las partículas del soporte zeolita beta/gama alúmina.

Debido a la probable modificación de las propiedades de los materiales involucrados, se estudiaron los cambios estructurales de la zeolita, la boehmita y el soporte final como resultado del tratamiento ácido, de acuerdo a lo siguiente:

Tratamientos de aglutinación-extrusión con ácido nítrico de las siguientes muestras:

- Zeolita+boehmita



- Zeolita beta
- Boehmita

Se consideró una relación peso de 1:9 zeolita:boehmita considerada para la formulación final del catalizador. Se prepararon las muestras rotuladas como (B+Z), (Z) y (B) de la siguiente manera (unidades en peso, volumen¹), Tabla 2.13:

Muestra (B+Z), Boehmita+Zeolita:

1.007 g ZB + 9.508 g de Boehmita + 1.4256 ml HNO₃ + 5.952 ml de H₂O

Muestra (Z) Zeolita beta:

1.027 g ZB + 1.4256 ml HNO₃ + 5.952 ml de H₂O

Muestra (B) Boehmita:

9.5063 g de Boehmita + 1.4256 ml HNO₃ + 4.752 ml de H₂O

Tabla 2.13
Composición de muestras Boehmita-Zeolita beta

Muestra		Boehmita, % peso	Zeolita, % peso
Seca	Calcinada		
B+Z	B+Z	88.69	11.31
Z	Z	0	100
B	B	100	0

Se secaron a temperatura ambiente, después en una estufa a 120 °C toda la noche y posteriormente, se calcinaron a 500 °C durante 3 horas. La muestra de zeolita utilizada es la ZBCs1.

Los resultados del análisis de difracción de rayos X de las muestras anteriores, corresponden a los materiales utilizados y sus mezclas como se puede ver en las Figuras 2.6 y 2.7. La Figura 2.6 presenta los patrones de difracción de las muestras Z+B seca (inferior) y B seca (superior). Como se espera, corresponden a una mezcla de boehmita+zeolita y boehmita, respectivamente. La Figura 2.7 presenta los patrones correspondientes a las muestras Z+B calcinada (superior) y B calcinada (inferior) que corresponden a una mezcla de gama alúmina+zeolita y gama alúmina, respectivamente. De aquí, se puede concluir que no existe modificación en la estructura de los materiales como resultado del tratamiento ácido de las muestras secas ni de las muestras calcinadas; la muestra de boehmita presenta una cristalinidad correspondiente a la gama alúmina y la mezcla con zeolita beta muestra las dos especies cristalinas. El tratamiento con ácido nítrico es muy ligero para provocar una dealuminación o amorfización de la zeolita, ya que, por ejemplo, L. W. Ho y sus colaboradores (87) reportan un proceso de desaluminación de una muestra de zeolita beta mediante un tratamiento con ácido nítrico 1 M a temperatura ambiente durante tres días.

¹ Cantidades nominales

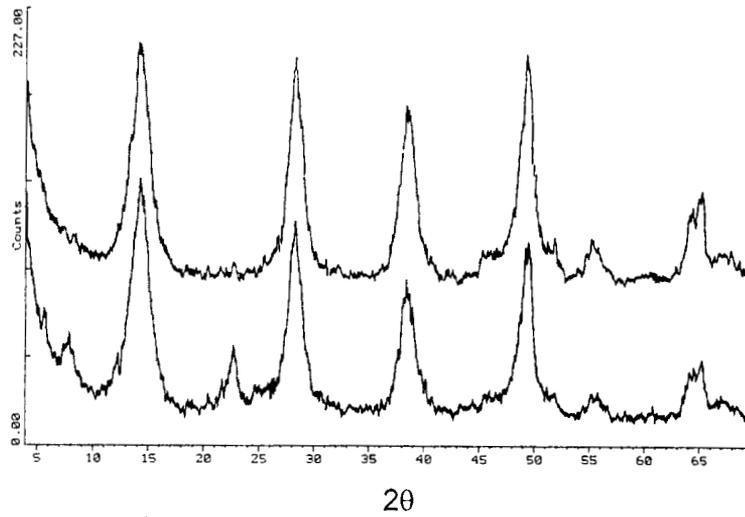


Figura 2.6. Patrón de difracción de rayos X de las muestras [B+Z] (inferior) y B (superior), mezcla bohemita + zeolita y bohemita, respectivamente.

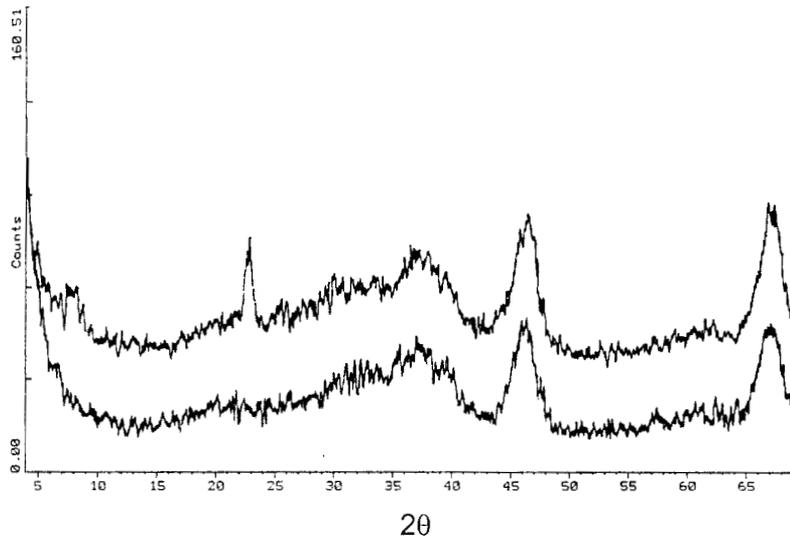


Figura 2.7. Patrón de difracción de rayos X de las muestras [B+Z] (superior) y B (inferior), mezcla gamma alúmina + zeolita y gamma alúmina, respectivamente.

Preparación del catalizador

La adición de platino al soporte zeolita/gama alúmina se llevó a cabo por intercambio iónico de acetil acetato de platino (AcAcPt) diluido en tolueno, de acuerdo a los detalles establecidos en la Tabla 2. 14 a continuación.

Tabla 2.14
Resumen de muestras Zeolita beta+cationes+alúmina+platino

Clave	Composición:	Preparación:
ZBCs2GAPt	ZB+CsOH+alúmina+Pt	Intercambio iónico de AcAcPt en tolueno.
ZBLi1GAPt	ZB+LiAc+alúmina+Pt	Intercambio iónico de AcAcPt en tolueno.
ZBLi3GAPt	ZB+LiOH+alúmina+Pt	Intercambio iónico de AcAcPt en tolueno.

Todas las muestras se mantuvieron en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. La relación de volumen de solución/peso de sólido fue de 5.

Caracterización analítica.

Análisis de contenido de cationes y platino

Se analizaron por EAA para determinación de contenido de cationes y platino, así como quimisorción de hidrógeno para dispersión, las muestras de catalizadores preparados, los resultados se muestran en la Tabla 2.15. El cálculo del contenido de zeolita se realizó del contenido de cationes determinado por EAA. A partir de esta tabla y por razones de espacio, se incluyen las propiedades del catalizador alúmina+platino (GAPt1) cuya preparación se detalla en la siguiente sección.

Tabla 2.15
Análisis de muestras zeolita beta+cación+alúmina+platino

Clave	Cación % peso	Zeolita % peso	Pt, % peso	Dispersión %	No. de sitios ácidos $\mu\text{molNH}_3/\text{g}$
ZBCs2GAPt	0.53	8.23	0.3978	82	334
ZBLi1GAPt	0.02	7.14	0.4318	79	245
ZBLi3GAPt	0.038	10.0	0.4412	56	355
GAPt1	-	-	0.4099	76	370

Las dispersiones de metal obtenidas en estas muestras son relativamente altas.

Análisis FTIR de la adsorción de piridina.

La Tabla 2.16 muestra el número de sitios ácidos Brönsted y Lewis de este grupo de catalizadores. Se observan principalmente las propiedades de la gama alúmina en el sentido de que no poseen sitios ácidos del tipo Brönsted. En términos relativos respecto al catalizador GAPt1 se observa una disminución en el número de sitios ácidos debido probablemente al efecto de dilución de la zeolita beta intercambiada con los cationes alcalinos.

Los resultados del número de sitios ácidos determinados por TPD-NH₃ (sexta columna de la Tabla 2.15) confirman los resultados del análisis FTIR de la adsorción de piridina. Sin embargo, las tendencias de disminución no son muy claras respecto al catión intercambiado en cada caso. Se esperaría que la muestra intercambiada con cesio presentara los niveles de número de ácidos más bajos. Este comportamiento es debido al error experimental asociado a cada una de las determinaciones.

Tabla 2.16
Distribución de sitios ácidos Brönsted en muestras zeolita
beta+cationes+gama alúmina+platino
μmol/g

T., °C	ZBCs2GAPt		ZBLi1GAPt		ZBLi3GAPt		GAPt1	
	Br	Lw	Br	Lw	Br	Lw	Br	Lw
200	0	103	0	102	0	46	0	216
300	0	58	0	64	0	18	0	162
400	0	23	0	48	0	0	0	130
500	0	0	0	23	0	0	0	122

Estos análisis se efectúan sobre las muestras previamente calcinadas y reducidas
Br: Brönsted
Lw: Lewis

Catalizador alúmina + platino

Como punto de comparación, se preparó una muestra de catalizador de platino soportado en gama alúmina a partir de una sal de platino sin cloro (AcAcPt), Tabla 2.17. El objetivo es ubicarlo como referencia de comportamiento respecto a los catalizadores de platino soportado en zeolita beta. Se partió de la gama alúmina producto de la calcinación de la boehmita soporte de las muestras de catalizadores de zeolita gama alúmina. Se empleó el procedimiento de incorporación de platino con acetyl acetato de platino en solución de tolueno con un secado cuidadoso previo del soporte antes del intercambio iónico. El contenido de platino de este catalizador es de 0.4099 % peso. Sus propiedades ácidas se muestran en las Tablas 2.15 y 2.16 con valores típicos para un catalizador soportado en gama alúmina (no posee acidez del tipo Brönsted) y una dispersión de platino de 76 %.

Tabla 2.17
Catalizador gama alúmina+platino

Clave	Composición:	Preparación:
GAPt1	Gama alúmina+Pt	Intercambio iónico de AcAcPt durante 48 horas con agitación a temperatura ambiente, 5 vol. Tol./peso alúmina.

Se ensayaron diversos procedimientos para la integración de platino sobre soportes de zeolita beta ácida, intercambiada con cationes y soportada en gama alúmina en función a las diversas formulaciones establecidas. Los catalizadores así preparados tienen diferentes características en función a su formulación. La definición de los diferentes criterios y propiedades para su evaluación incluyó la caracterización de las propiedades del metal ya soportado, del soporte y de la interacción de ambos:

- Difracción de rayos X.
- Contenido metálico.
- Dispersión metálica.
- Adsorción de CO sobre la superficie metálica.
- Número de sitios ácidos.
- Distribución y tipo de sitios ácidos.

Las diferentes preparaciones del catalizador de platino soportado en zeolita beta ácida nos permitieron la obtención de un catalizador con alta dispersión metálica en un soporte ácido. Esta dispersión sin embargo, es afectada cuando se añaden por intercambio iónico cationes de cesio. Los resultados de dispersión no muestran una correlación clara respecto a una probable combinación de los cationes añadidos. El número de sitios ácidos del soporte disminuyen como resultado del intercambio de protones con los cationes añadidos, siendo esta disminución más pronunciada para el catión de cesio debido a su mayor carácter básico.

La dispersión de platino en los catalizadores zeolita beta + cationes + platino es más alta. Presentan también un incremento importante en el número de sitios Lewis. El tipo de catión, marca una importante diferencia en el número de sitios ácidos, la muestra con cesio (ZBCs2Pt) tiene los valores más bajos y corresponde con zeolita intercambiada ZBCs2. La muestra de ZBLi3Pt tiene una aparente desincorporación del litio, debido a que incrementa el número de sitios ácidos en 14 % respecto de la muestra ZBH. Este efecto puede ser provocado por el exceso de litio contenido en ella. La muestra ZBLi1Pt que no tiene litio en exceso, tiene un incremento más pequeño.

Los resultados FTIR de la adsorción de CO muestran principalmente las bandas correspondientes a la adsorción de CO linealmente adsorbido y un desplazamiento de esta banda de acuerdo en el carácter ácido base del catión intercambiado.

En la preparación de los catalizadores con soporte en gama alúmina se demostró la presencia de las dos fases cristalinas en el soporte zeolita beta/gama alúmina. La adición de

platino a este soporte se realizó considerando las propiedades de la gama alúmina y consistió el intercambio iónico de AcAcPt diluido en tolueno. Así fue posible obtener dispersiones elevadas de metal. La naturaleza de los sitios ácidos de éstos catalizadores corresponden principalmente a la de la gama alúmina, es decir, no tienen sitios ácidos Brønsted, sólo sitios Lewis.

El catalizador de platino soportado en gama alúmina libre de cloro presenta también, una alta dispersión metálica.

CONCLUSIONES

- Es posible preparar catalizadores de platino altamente disperso en soportes de zeolita beta de acidez controlada.
- No existe una correlación clara entre la dispersión de platino y el contenido de cationes en ninguna de las series de catalizadores, sin embargo es mas alta en la serie zeolita beta + cationes + platino que en la serie zeolita beta + platino + cationes.
- Al variar la concentración y el tipo de catión es posible tener en el catalizador final diferentes valores de número de sitios ácidos.
- El cesio y el litio provocan comportamientos diferentes de los sólidos. Las muestras que contienen cesio presentan el menor número de sitios ácidos cuyo valor no se altera por la adición de platino mientras que la muestras con litio sí.
- Los resultados de FTIR de la adsorción de CO muestran que hay una transferencia electrónica del soporte al platino y que ésta es función del carácter básico del catión intercambiado en la zeolita.
- No existe modificación de la estructura de la zeolita debido a su incorporación al soporte de gama alúmina, las propiedades ácidas de estos catalizadores corresponden a los de ésta última.

Capítulo

3

Reacciones de reformación en catalizadores Pt/zeolita+alúmina

Antecedentes	77
-Reacciones catalizadas por la función metálica	77
-Reacciones catalizadas por la función ácida	85
-Reacciones bifuncionales	87
Experimental	89
-Diseño experimental	89
Resultados y discusión	93
-Regimen de operación	93
-Actividad catalítica	94
-Estabilidad catalítica	98
-Catalizadores zeolita beta + platino + cationes	98
-Catalizadores zeolita beta + cationes + platino	102
-Catalizadores zeolita beta + cationes + alúmina + platino	104
-Catalizador alúmina + platino	106
-Identificación de la fracción ligera	109
Conclusiones	110

1000

ANTECEDENTES

El empleo del n-heptano en el estudio de las reacciones de desintegración, hidroisomerización, alquilación y reformación de cortes ligeros de hidrocarburos (gasolinas) (93-97) ha sido de gran utilidad en el desarrollo tecnológico de los diferentes procesos por diversas razones. De entre ellas, podemos mencionar las siguientes: a) El n-heptano es susceptible de efectuar toda la gama de reacciones del proceso: hidrogenación-deshidrogenación, isomerización, deshidrociclización, demetanación (hidrogenólisis) e hidrodeshidrogenación y b) es un hidrocarburo que se encuentra en el intervalo típico de punto de ebullición de los hidrocarburos C_6-C_{10} de los componentes de la gasolina.

Las reacciones del proceso de reformación se desarrollan sobre catalizadores bifuncionales, es decir, requieren el concurso de una manera concertada de sitios ácidos y metálicos para llevarse a cabo (98). Para su estudio se clasifican de una manera elemental en relación al sitio específico donde se desarrollan, por lo que podemos identificar a las reacciones que: 1. Se efectúan sobre la función metálica (reacciones de hidrogenación-deshidrogenación) o bien 2. Reacciones que se efectúan sobre la función ácida (reacciones de isomerización esquelética).

Bajo ciertas condiciones de operación y limitaciones de la calidad de la carga, ambos grupos de reacciones pueden ocurrir sobre las funciones metálica o ácida del catalizador, por lo tanto, la presencia, vecindad y equilibrio de estos dos elementos optimiza la transformación de los reactivos en productos de alto valor comercial como el hidrógeno y la gasolina con alto número de octano.

El estudio de estas reacciones y los mecanismos asociados con su desarrollo culminó en los años sesenta, con los trabajos de Haensel (99), Sterner (100), Ciapetta (101), Bond (102), Satterfield (103). En la actualidad, son una importante referencia para la validación de nuevos modelos de reacción. Es posible consultar los tratados publicados por Gates (98), Paál (104), Sinfelt (105) y las referencias incluidas en ellos en donde se resume mucho de este trabajo documental.

El objetivo de esta sección es el establecer un marco de referencia que nos permita identificar las reacciones que están sucediendo en el reactor así como los mecanismos involucrados en ellas.

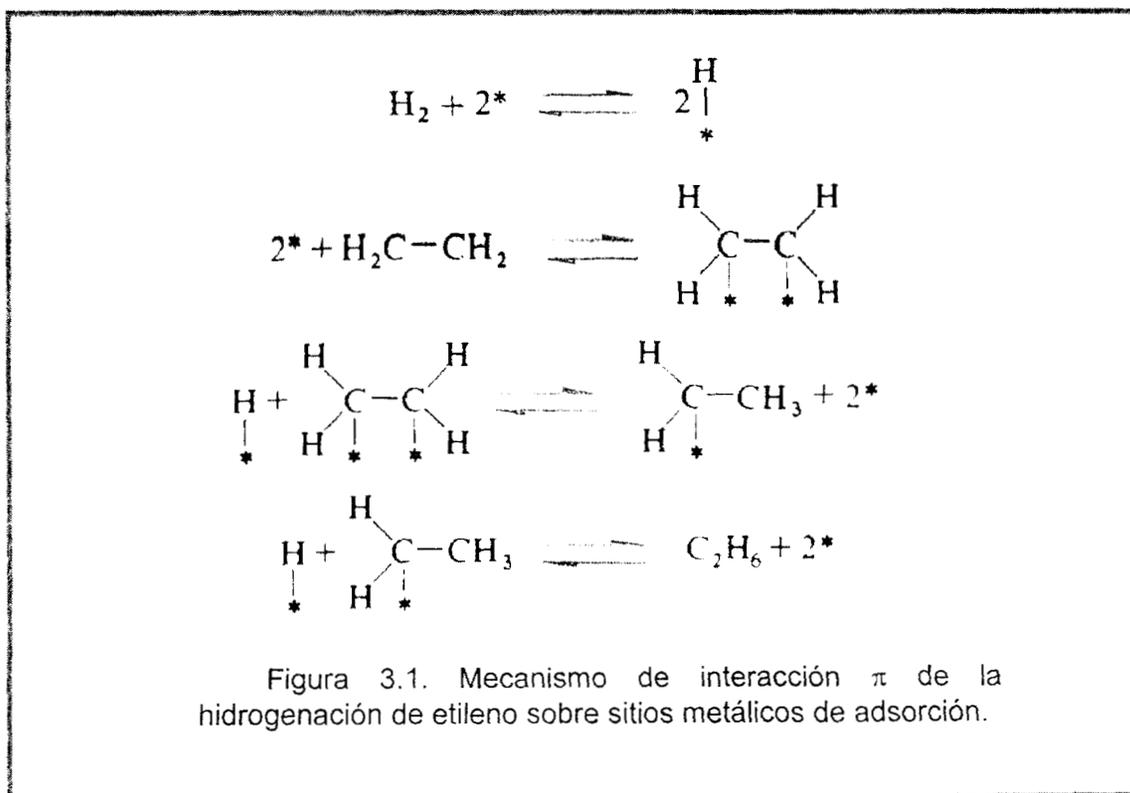
Reacciones catalizadas por la función metálica.

Las reacciones promovidas por la función metálica en un catalizador de reformación son las siguientes:

- Reacciones de hidrogenación-deshidrogenación.
- Reacciones de aromatización.
- Isomerización.
- Deshidrociclización.
- Hidrogenólisis.

Las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación de hidrocarburos pueden ser ilustradas por medio de la adición de hidrógeno a especies olefinicas para lograr la obtención de alcanos. El proceso típico de hidrogenación-deshidrogenación involucra la participación de olefinas, parafinas, dienos y aromáticos. Estas reacciones son generalmente reversibles y de primer orden respecto a la presión parcial de hidrógeno. Un mecanismo simple considerado, es el llamado interacción π el cual involucra la quimisorción de ambos reactivos (el hidrógeno y una olefina, por ejemplo) seguida por la reacción química. En este mecanismo una molécula de hidrógeno se adsorbe en dos sitios activos de metal (probablemente átomos simples) provocando una fisión del enlace H-H (adsorción disociativa). La molécula de olefina, C_2H_4 por ejemplo (Figura 3.1), se adsorbe asociativamente sobre dos sitios por formación de enlaces sigma uno entre cada átomo de carbón y un átomo del metal. En general se asume que la interacción de la olefina con el átomo superficial es esencialmente una interacción π . El estado π intermediario es una especie adsorbida. Actualmente se acepta mejor el modelo de la olefina π -adsorbida como la especie inicial.

Se ha ampliado esta información basados en evidencias de intercambio de hidrógeno y deuterio considerando que en la hidrogenación, los átomos de hidrógeno de la superficie



se añaden a la olefina adsorbida en dos pasos, conduciendo primero a un intermedio adsorbido referido como alquil adsorbido.

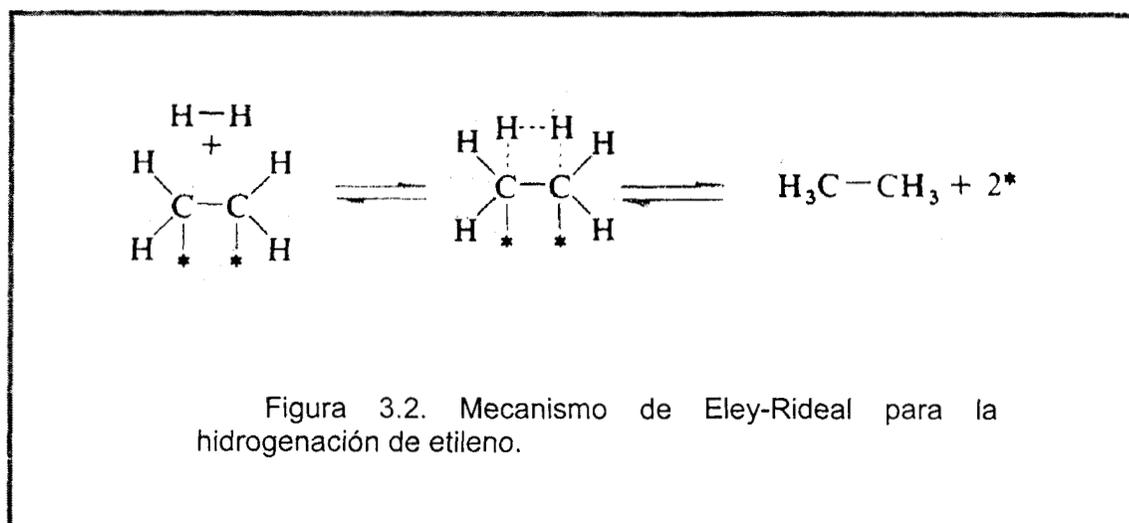
La hidrogenación puede llevarse a cabo también mediante el mecanismo de Eley-Rideal, en el cual una molécula no disociada de hidrógeno reacciona con etileno adsorbido, como se muestra en la Fig. 3.2. Se ha observado además, en moléculas con mayor número de carbonos, la posibilidad de "isomerización" o reubicación del doble enlace previo a la adición de hidrógeno.

La aromatización de ciclohexano y alquilociclohexanos es una reacción clásica de deshidrogenación y de gran importancia en la reformación, ocurre rápidamente hasta lograr conversiones cercanas al equilibrio. La aromatización ocurre principalmente sobre el sitio metálico. Con metil ciclohexano, la reacción es de orden cero (respecto a la concentración del hidrocarburo) a temperaturas menores de 372 °C. Bajo éstas condiciones, el paso limitante parece ser la desorción de tolueno de la superficie.

El mecanismo de la deshidrogenación del ciclohexano involucra su adsorción con la disociación simultánea o subsecuente de seis átomos de hidrógeno. La deshidrogenación resulta en la formación de una estructura aromática con enlace π con interacción en orbitales d . Un mecanismo propuesto de reacción se muestra en la Figura 3.3.

Se han podido detectar pequeñas cantidades de dienos en fase gaseosa así como ciclohexeno en los productos. El ciclopentano no se deshidrogena para dar dienos, excepto a altas temperaturas; más bien abre su estructura cíclica para dar pentano, indicando que el dieno no puede ser fácilmente desorbido o es difícil de formar debido a problemas de simetría con la superficie metálica.

Isomerización: La isomerización ocurre sobre superficies metálicas por un mecanismo que difiere de aquellos catalizados por sitios ácidos. Cuando una parafina se adsorbe sobre una superficie metálica, se involucran dos átomos de carbono adyacentes, la



parafina puede desprender dos átomos de hidrógeno y adsorberse como una especie olefínica, la desorción sin adición de hidrógeno produce una olefina en fase gaseosa.

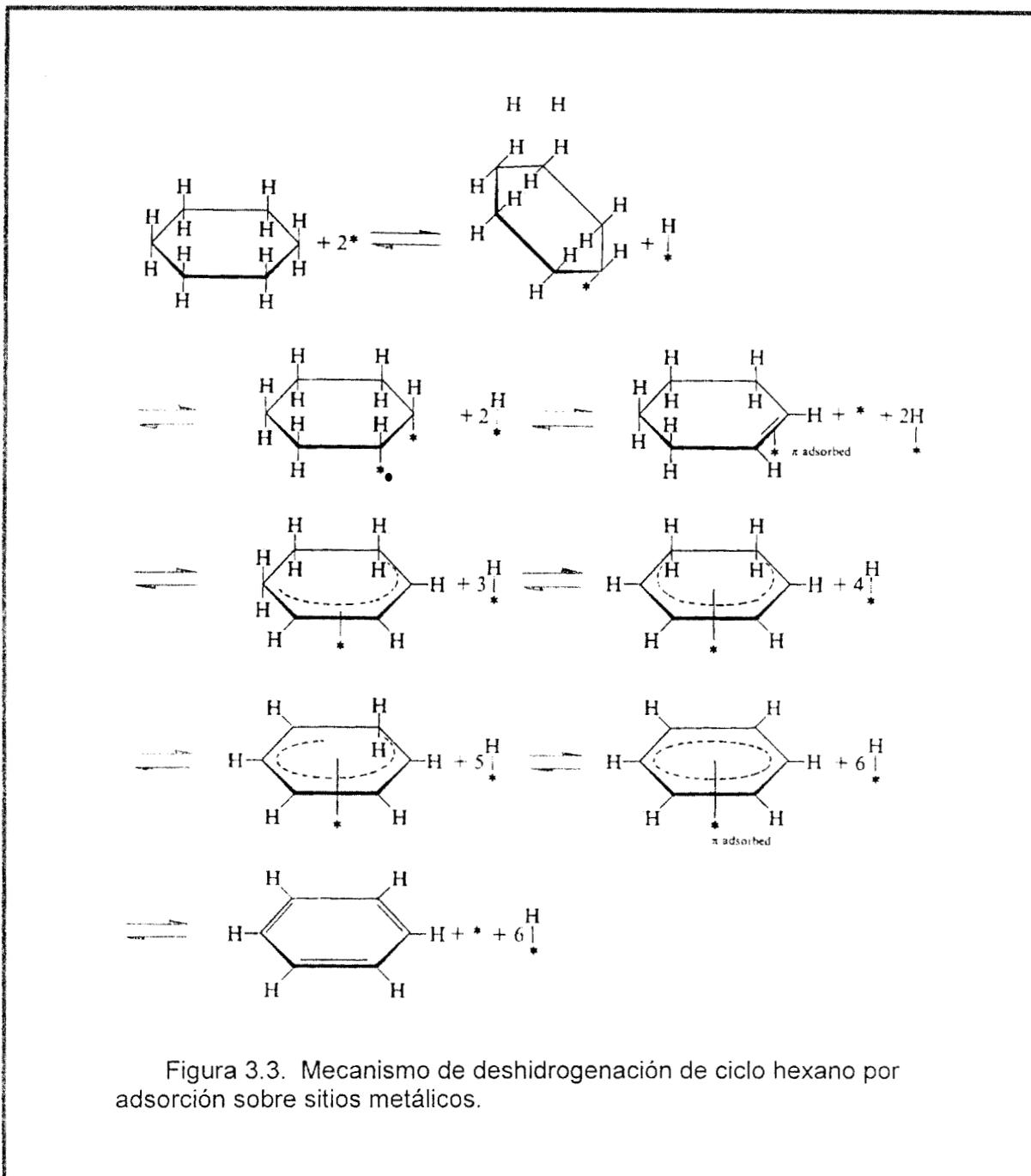


Figura 3.3. Mecanismo de deshidrogenación de ciclo hexano por adsorción sobre sitios metálicos.

La olefina adsorbida puede también, preceder a una ruptura del enlace C-C (hidrogenólisis).

Si por otro lado, la parafina se adsorbe a través de átomos de carbón no adyacentes, una desorción alternativa es la formación de un nuevo enlace C-C conduciendo a especies de anillos de cinco o seis átomos. Esta reacción requiere que los átomos adsorbidos de carbón en la superficie estén separados por cuatro o cinco átomos y unidos a los sitios metálicos adyacentes. Este intermediario cíclico, el cual parece ser la ruta para la isomerización esquelética de parafinas sobre metales, fue descubierto y caracterizado por Gault (106) y sus colaboradores. Es particularmente evidente sobre platino y parece involucrar la formación de anillos intermediarios de cinco o seis átomos y su subsecuente apertura de otro enlace C-C en otra posición. Esta secuencia de reacción esta dada como sigue (Figura 3.4):

En un primer paso, dos enlaces C-H no contiguos se rompen, y el hidrocarburo se adsorbe sobre sitios metálicos vecinos. A continuación, se forma un enlace C-C entre dos átomos de carbón adsorbidos, resultando en la formación de un anillo de ciclopentano o ciclohexano. Puede ocurrir la desorción de estas especies cíclicas. Finalmente, la especie cíclica se readsorbe sobre la superficie o cambia los átomos de carbón con los que esta actualmente unida a la superficie sin desorberse y los enlaces C-C entre los dos átomos adsorbidos (diferentes de aquellos utilizados en principio para cerrar el anillo) pueden romperse. La adición del átomo de hidrógeno a las especies adsorbidas y la desorción sin recuperación del enlace C-C conduce finalmente a la isomerización esquelética. Por ejemplo, las reacciones de n-hexano para dar 2-metilpentano como se ilustró en la Figura 3.4.

La Figura 3.5 ilustra este esquema de reacción para la isomerización de parafinas C_6 sobre superficies metálicas. La formación de un intermediario cíclico del anillo de seis miembros también ocurre pero no conduce hacia la isomerización sólo a la ciclización. Una vez que el anillo de seis átomos se forma sobre el metal, la deshidrogenación para dar un aromático ocurre rápidamente excepto que la presión de hidrógeno sea muy alta para inhibir esta reacción.

Las reacciones de parafinas ramificadas conteniendo sólo cinco átomos de carbón en cadena involucran la formación de anillos de cinco átomos, los cuales entonces dan productos de isomerización incluyendo el n-hexano, Figura 3.6.

Los átomos de hidrógeno están disponibles para hidrogenar cualquier enlace C-C que pudiera abrirse para dar un isómero a partir de especies cíclicas C_5 . Los dimetilbutanos no son observados experimentalmente de acuerdo con el esquema propuesto. Si una parafina C_6 es usada como carga, el benceno aparece como un producto secundario más que como producto primario porque necesita formarse primero el n-hexano.

El segundo mecanismo de isomerización catalizado por metales es el desplazamiento del enlace, mecanismo conocido como Bond-Shift (104). Es atribuido a la formación de intermediarios triadsorbidos unidos a dos átomos contiguos de metal. Para neopentano la isomerización podría ser como sigue: 1. Adsorción, 2. Formación de un enlace entre los átomos de carbón unidos a la superficie y 3 el rompimiento de uno de los enlaces en el anillo de ciclopropano de corta vida para formar el 2-metilbutano.

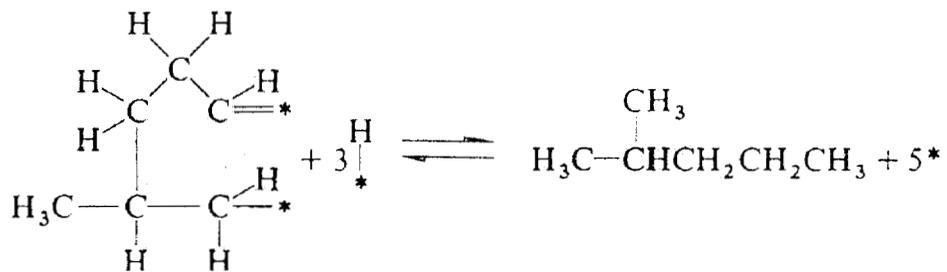
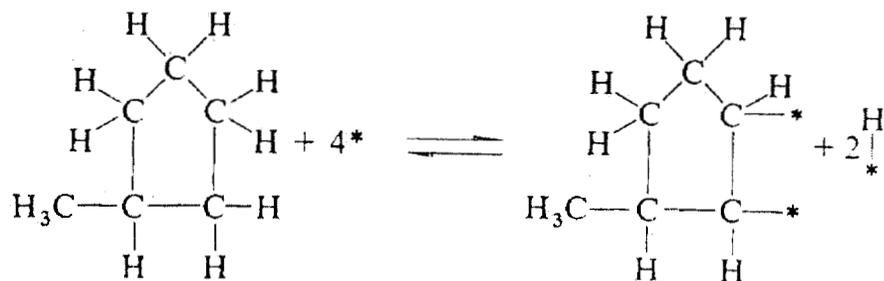
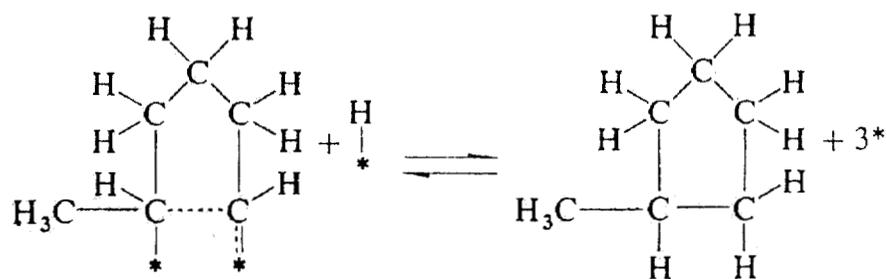
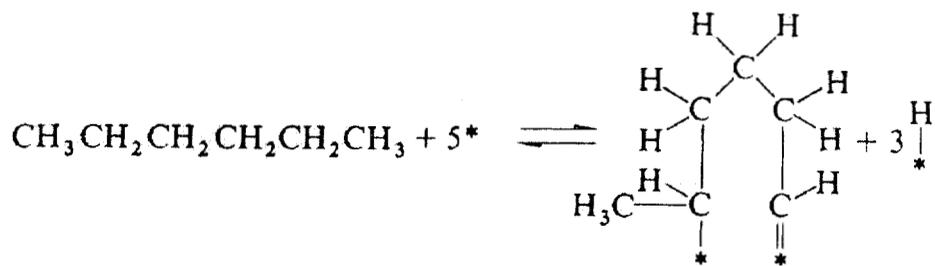


Figura 3.4. Mecanismo de isomerización del n-hexano en sitios metálicos.

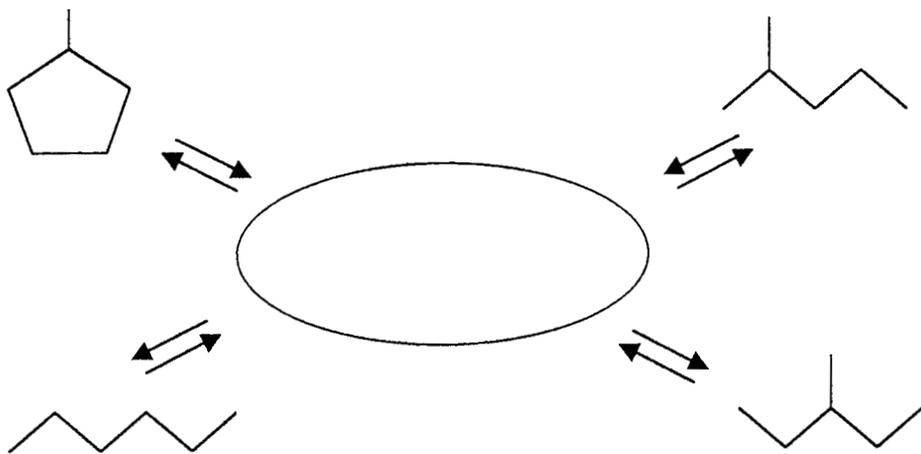


Figura 3. 5 Esquema de la isomerización de parafinas C₆ sobre sitios metálicos.

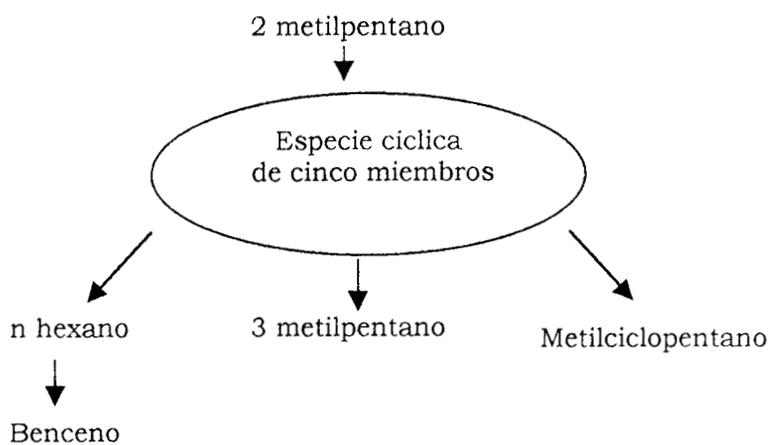


Figura 3. 6 Esquema de isomerización de n-hexano sobre platino.

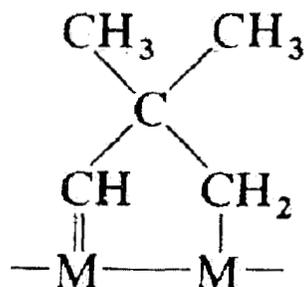


Figura 3.7. Adsorción de neopentano en sitios metálicos adyacentes para isomerización por desplazamiento de enlace.

La formación del intermediario propuesto (Figura 3.7) involucra la interacción de los orbitales π del carbón con los orbitales $d\pi$ del metal, estos enlaces reducen las barreras de energía para el desplazamiento del metil.

La Figura 3.8 muestra la reacción de isomerización de 2-metilhexano a través de dos diferentes mecanismos: el de 1,2 con desplazamiento del enlace (bond shift) y el de adsorción por medio de un intermediario cíclico, ambos catalizados por la función metálica.

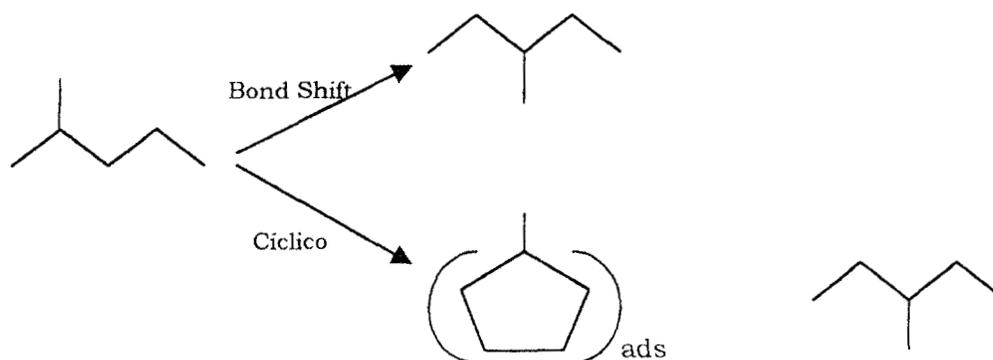


Figura 3.8 Reacción de isomerización por medio de los mecanismos de desplazamiento del enlace y la adsorción de un intermediario cíclico.

Deshidrociclización: La deshidrociclización es similar a la isomerización, dado que puede ocurrir sobre el metal solamente o vía una reacción involucrando deshidrogenación sobre el metal y ciclización sobre el sitio ácido. El mecanismo más probable para la deshidrociclización sobre metales es aquel discutido para la isomerización.

En general, la ciclización directa puede ocurrir fácilmente entre átomos de carbón unidos a por lo menos dos átomos de metal adyacentes que estén lo suficientemente separados para dar un anillo de cinco o seis miembros.

Hidrogenólisis: El mecanismo de hidrogenólisis parece involucrar la adsorción de átomos de carbón adyacentes a sitios metálicos contiguos con rompimiento de enlaces C-H. Para que ocurra el rompimiento del enlace C-C, los carbonos sufren una deshidrogenación, formando enlaces de carbón múltiples a los sitios metálicos, conduciendo a una deshidrogenación casi completa del átomo de carbón en algunos casos.

La fuerza de los enlaces carbón-metal parece ser crucial para la velocidad de rompimiento del enlace C-C. Una vez que el enlace C-C está roto, ocurre la rehidrogenación conduciendo a CH_4 y otros fragmentos de parafinas.

La hidrogenólisis requiere altas temperaturas y fuertes enlaces de los reactivos con los sitios metálicos del catalizador y requieren al menos un par de sitios adyacentes, está menos favorecida comparada con las reacciones de deshidrogenación.

Reacciones catalizadas por la función ácida

La función ácida de un catalizador industrial está promovida tanto por el soporte de alúmina como por el halógeno adsorbido sobre su superficie y las reacciones por esta función son dos principalmente:

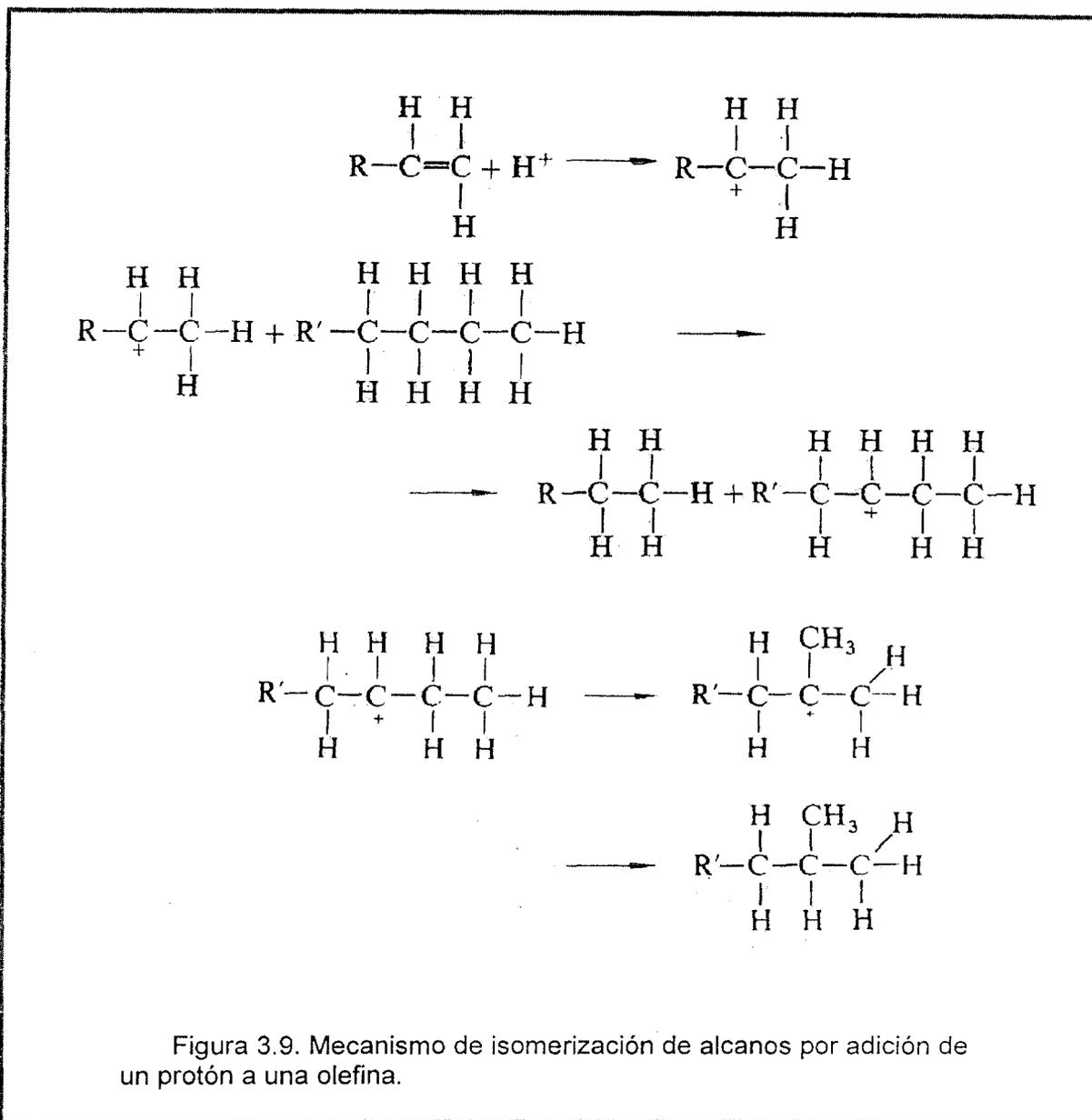
- Isomerización.
- Hidrodesintegración.

Isomerización. Las constantes de equilibrio de la isomerización de hidrocarburos en el intervalo de ebullición de la gasolina, son cercanas a uno y éstas reacciones forman mezclas complejas de hidrocarburos en el equilibrio. Las reacciones de isomerización ocurren vía ion carbocationes.

La isomerización esquelética de alcanos es mucho más difícil que la isomerización de alquenos y se requieren catalizadores fuertemente ácidos o altas temperaturas para lograrlo. Se requiere de una abstracción muy difícil del hidruro o una protonación a través de un grupo ácido muy fuerte para lograr la isomerización de los alcanos. Las trazas de olefinas pueden acelerar marcadamente la isomerización de parafinas ya que es llevada a cabo por los iones carbonio formados inicialmente a partir de ellas (Figura 3.9):

Por lo tanto, para lograr una rápida isomerización de parafinas de cadena lineal, es deseable primero deshidrogenarlas para dar olefinas lineales, que se puedan isomerizar a olefinas ramificadas en los centros ácidos del catalizador y se rehidrogenen en los sitios metálicos para dar finalmente isoparafinas. Este esquema de reacción es el corazón de la

reformación catalítica, permite la aplicación de catalizadores con acidez menos fuerte pero cuidadosamente controlada que, por otro lado, no promueva reacciones indeseables (incluyendo la hidrogenación y la formación de coque) como lo hacen los catalizadores de desintegración.



La isomerización de olefinas ocurre fácilmente sobre catalizadores ácidos y su orden de dificultad se incrementa en este orden: cis-trans, doble enlace, isomerización esquelética.

Hidrogenación: La reacción de hidrogenación es deseada en ciertas cantidades para romper las parafinas de cadena larga y bajo número de octano. Ocurre en los sitios ácidos del catalizador y como la isomerización, la hidrogenación se facilita por la deshidrogenación de parafinas a olefinas sobre el metal. Las principales características de

la hidrodesintegración son las siguientes: 1. Todas las especies están saturadas, 2. El proceso involucra catalizadores bifuncionales, 3. La desactivación es mucho más lenta que en la desintegración catalítica. Las parafinas saturadas predominan entre las especies de hidrodesintegración porque las olefinas se hidrogenan en la función metálica. La velocidad de hidrodesintegración se incrementa rápidamente con el peso molecular del reactivo. Por ejemplo, la cadena nC_{16} de parafinas se hidrodesintegra 3 veces más rápido que la cadena C_{12} . Esta reacción rompe indiscriminadamente parafinas de cadena lineal y ramificada.

Reacciones bifuncionales del proceso de reformación.

El esquema de las reacciones de reformación (mostrado en la Figura 3.10) requiere como ya se mencionó, de dos diferentes funciones: 1. Un metal que cataliza la deshidrogenación de parafinas a olefinas y de los naftenos hacia aromáticos, así como la hidrogenación de iso-olefinas y que además contribuye a la deshidrociclización e isomerización y 2. Una función ácida que cataliza la isomerización, ciclización y la hidrodesintegración a través de mecanismo de ion carbonio. Las dos funciones interactúan a través de las olefinas, las cuales son los intermediarios clave del esquema de reacción.

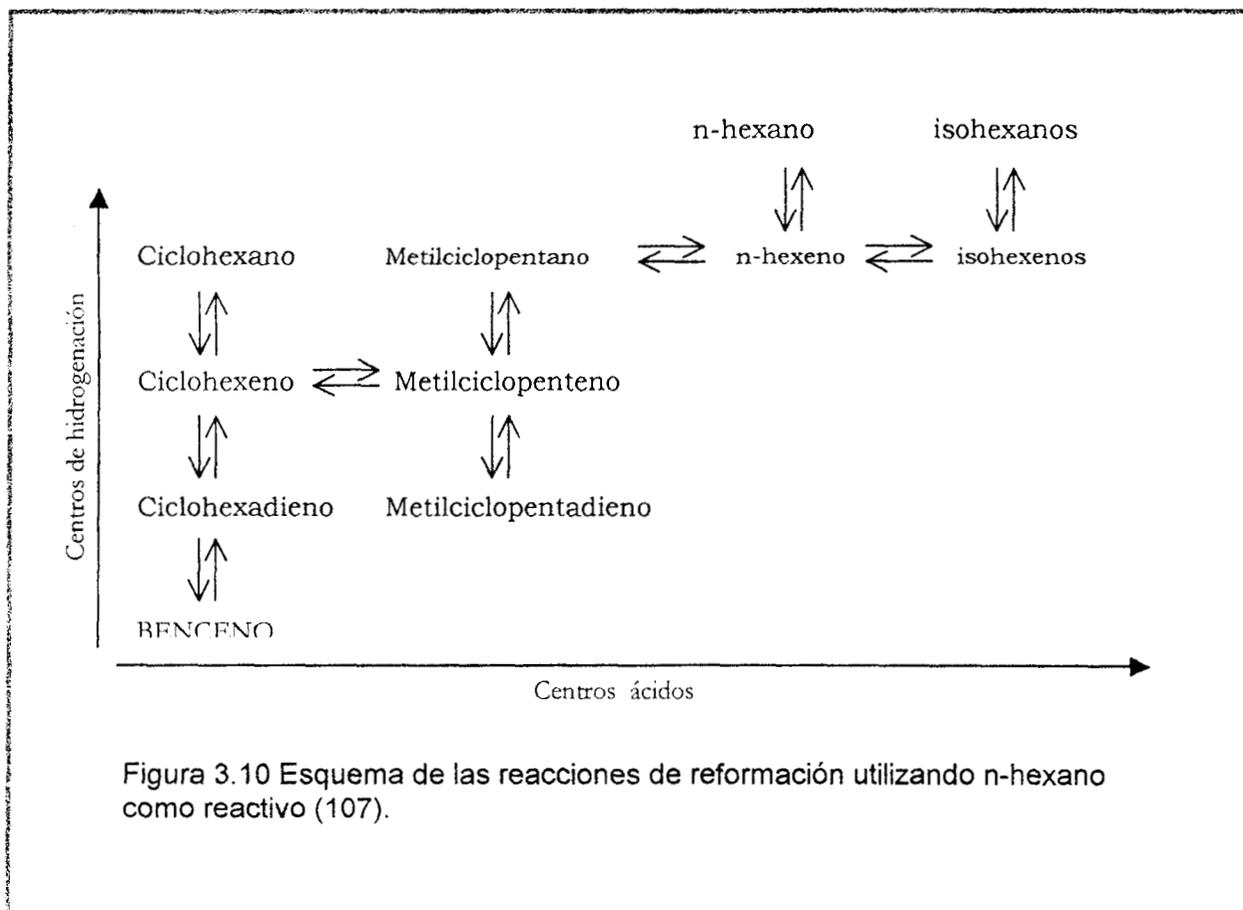


Figura 3.10 Esquema de las reacciones de reformación utilizando n-hexano como reactivo (107).

Como se muestra en la Figura 3.10, las reacciones que corren paralelas a la abscisa ocurren sobre la función ácida y las reacciones paralelas a la ordenada ocurren en los centros de hidrogenación-deshidrogenación. De acuerdo con este esquema, el reactivo n-hexano primero se deshidrogena sobre el metal para dar hexeno de cadena lineal. El hexeno emigra hacia un centro ácido vecino, donde se protona para dar un ion carbonio secundario el cual puede isomerizarse y desorberse como isohexeno. Este isómero puede adsorberse en el metal e hidrogenarse para dar isohexano. El ion carbonio secundario también puede reaccionar para formar metilciclopentano el cual puede reaccionar posteriormente para formar ciclohexano y entonces benceno.

Un estudio reciente (96) sobre las distribuciones de productos a bajos niveles de conversión para la hidroisomerización de n-alcenos ha dado evidencia de la existencia de los intermediarios protonados del ciclopropano en lugar del clásico mecanismo del ion carbonio especialmente para parafinas de alto peso molecular.

En el estudio de los catalizadores industriales de reformación promovidos por el equilibrio agua/cloro en el reactor, el mecanismo por el cual el cloro cataliza las reacciones de escisión del enlace carbón-carbón, de isomerización y desintegración ha sido motivo de muchas investigaciones. La teoría generalmente aceptada es que los sitios ácidos de la alúmina libre de cloro son ácidos Lewis. El HCl produce nuevos grupos oxhidrilo que actúan como sitios ácidos Brønsted en la alúmina. El átomo superficial del halógeno polariza y rompe un enlace Al-OH por inducción de un átomo vecino del aluminio. El halógeno fortalece las propiedades ácidas Lewis del Al^+ o lo convierte a un sitio ácido Brønsted fuerte en presencia de HCl o H_2O (108).

La hidrodeshidrogenación clásica se produce cuando los iones alquilcarbenios secundarios y terciarios ramificados sufren una escisión beta hacia especies más pequeñas de alquilcarbenios y alquenos. Durante la hidrodeshidrogenación, la formación de iones primarios alquilcarbenios no es posible y el número de carbonos de los fragmentos de un alcano C_nH_{2n+2} están en el intervalo de 3 a n-3 (para el nC_7 estarían de C_3 a C_4). Por otro lado, el modelo clásico supone un transporte ideal entre los sitios ácido y metálico (109).

Sobre catalizadores con fuerte acidez como las zeolitas, los productos olefínicos se pueden dimerizar y romper rápidamente y formar productos de desintegración que no pueden ser formados por un mecanismo de hidrodeshidrogenación clásico, de esta manera de una carga de C_7 , se pueden obtener fragmentos C_5 y C_6 (110).

Se ha encontrado que la conversión de hidrocarburos como n-hexano y n-heptano en catalizadores de metales nobles soportados en zeolitas no puede ser racionalizada solamente por mecanismos bifuncionales clásicos de reacción como ha sido estudiado por numerosos investigadores como E. Blomsma, J. A. Martens y P. A. Jacobs (111-113), H. Y. Chu (109), A. Lungstein (110) y J. F. Allain (114) entre otros.

El análisis de la distribución de productos de la hidrodeshidrogenación de n-heptano ha conducido al establecimiento de la hipótesis de una posible dimerización del alcano de 7 carbonos para justificar la presencia de productos desintegrados que no existieran si únicamente tuviera lugar el mecanismo clásico de hidrodeshidrogenación, estas evidencias son las siguientes (111-113):

La hidrodeseintegración clásica de n-heptano exclusivamente resulta en la formación de cantidades equimolares de C_3 y C_4 añadiendo hasta 2 moles de productos por cada mol de carga desintegrada. Cuando más de 2 moles de productos se forman sobre el catalizador (Pd/H-beta, por ejemplo), es evidente la existencia de otros mecanismos paralelos a la hidrodeseintegración clásica. La formación de productos C_5 y C_6 no se puede originar por la escisión beta de los iones alquilcarbenios C_7 dado que la extracción de metano y etano no está favorecida. Un modelo de reacción adecuado puede explicar la formación de C_5 y C_6 por la redeseintegración de moléculas C_{14} . Este tipo de desintegración corresponde a la desintegración por dimerización (111-113).

En la conversión de n-heptano sobre Pt/HZSM5 y Pt/H-Y, la hidrodeseintegración por dimerización ha sido descrita como una rápida dimerización del C_7 seguida por la isomerización y fragmentación del intermediario C_{14} (110).

Debido a que la reactividad de los alcanos se incrementa con el peso molecular (115) los fragmentos de la reacción de la hidrodeseintegración por dimerización con un número de carbonos mayores de 7 es muy rápida y no se observan como productos de reacción. La ausencia de metano y etano revela que la hidrogenólisis no contribuye a la desintegración.

K. Mahos y sus colaboradores (116) estudiaron la isomerización de n-heptano en platino soportado en mordenita. A partir de la relación $2mC_6/3mC_6$ establecen la posibilidad de considerar un mecanismo diferente de formación del exceso de $3mC_6$, es decir el mecanismo de formación de iones carbonio que establece a presencia de especies de ciclopropanos protonados (no clásico) y que conduce al exceso de $3mC_6$.

EXPERIMENTAL

Diseño Experimental.

El diseño de las pruebas de comportamiento de los catalizadores es una de las etapas más importantes de este trabajo, está estrechamente ligada con los objetivos del mismo en términos del estudio de las reacciones de reformación sobre catalizadores zeolíticos, ya que de esta manera se pueden identificar los efectos de la modificación de la composición en los procesos de transformación de n-heptano. Por este motivo, se diseñaron las evaluaciones de cada uno de los catalizadores preparados, a fin de agrupar de una manera secuencial los resultados. Para ello se definen varios parámetros que nos permiten comparar los resultados en función del camino que las moléculas están siguiendo con mayor preferencia en cada caso. Estos parámetros son los siguientes:

Actividad por sitio metálico del catalizador.

La actividad del catalizador puede ser establecida en términos absolutos calculados a partir del número de moléculas convertidas por sitio activo (de platino solamente) por unidad de tiempo (segundo), esta magnitud se identifica como Turn Over Number (TON) (117) y considera la masa de catalizador, el contenido de platino y su dispersión, así como el flujo de reactivo convertido a su paso por el reactor (los datos pertinentes para el balance de materia de las evaluaciones desarrolladas se muestran el Anexo 9):

$$\text{TON} = \frac{\text{Moles de } n\text{C}_7 \text{ conv.} \times 195.08 \times 100}{\text{Mcat.} \times \% \text{Pt} \times D} \quad (6)$$

Mcat= Masa de catalizador, gramos.

%Pt= Contenido de platino en el catalizador, % peso.

D= Dispersión de platino, fracción.

Además, se pueden calcular los rendimientos, la conversión y la selectividad de cada uno de los compuestos presentes (incluido el reactivo no convertido) de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

Cálculo de las concentraciones del producto *i* en la corriente de salida.

$$\text{moles del producto } i \cong \frac{\text{Area del compuesto } i}{\text{F.R.}i \times \text{P.M. } i} \quad (7)$$

F.R.*i*= Factor de Respuesta de *i* en el detector de ionización de flama (118)

P.M.*i*= Peso molecular de *i*

Concentración del componente *i* en la corriente de salida del reactor:

$$C_i = \frac{\text{Moles del producto } i}{\sum \text{ moles de productos } i} \quad (8)$$

Con el flujo de n-heptano (6.22933×10^{-7} mol/s) y el peso molecular de los productos (calculado de la composición de salida) se efectúa el balance de materia y es posible conocer el número de moles de cada componente a la salida del reactor y con ello el rendimiento de cada uno.

Rendimiento del producto *i*:

$$X_i = \frac{\frac{\text{Moles de } i \times n \text{ de Carbones de } i}{n \text{ de Carbones de } n\text{C}_7}}{\sum i \frac{\text{moles de } i \times n \text{ de Carbones de } i}{n \text{ de Carbones de } n\text{C}_7} + \text{moles de } n\text{C}_7 \text{ convertido}} \quad (9)$$

La conversión se define como la cantidad de n-heptano convertido con relación a la alimentación:

$$X_T = \frac{n\text{-heptano de entrada} - n\text{-heptano de salida}}{n\text{-heptano de entrada}} \quad (10)$$

La selectividad agrupada por tipo de reacción en particular, se puede calcular en función al total de reactivo n-heptano convertido:

a). Selectividad hacia la aromatización

$$S_a = \frac{\sum \text{aromáticos} * 100}{\sum \text{Productos } C_7} \quad (11)$$

b). Selectividad hacia la isomerización

$$S_i = \frac{\sum \text{alcanos ramificados} * 100}{\sum \text{Productos } C_7} \quad (12)$$

c). Selectividad hacia la ciclización

$$S_c = \frac{\sum \text{ciclo alcanos} * 100}{\sum \text{Productos } C_7} \quad (13)$$

d). Selectividad hacia la desintegración¹

$$S_h = \frac{\sum \text{Productos desintegrados} * 100}{nC_7 \text{ convertido}} \quad (14)$$

La definición de estos parámetros fue establecida por J. C. Rasser en el estudio de las reacciones de hidrocarburos sobre catalizadores Platino-Iridio/Alúmina (119). Cabe hacer notar que bajo estas definiciones, se cumple que:

$$S_a + S_i + S_c = 100 \% \quad (15)$$

Los diferentes hidrocarburos considerados en el cálculo de cada una de estas selectividades se muestran en la Tabla 3.1.

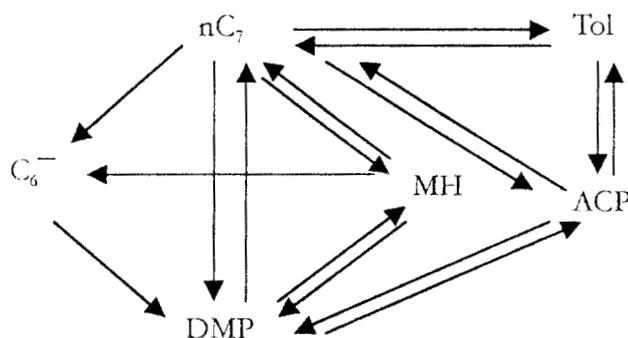
Estos productos se han considerado en función al esquema de las reacciones de reformación del n-heptano, que se encuentra en la Figura 3.11. Este esquema es similar al mostrado en la Figura 3.10 propuesto en particular para las reacciones de n-heptano por R. Kenneth (97).

De esta manera, se puede desarrollar una comparación sencilla entre las diferentes funciones del catalizador y sus efectos en la conversión de hidrocarburos, es decir podemos establecer si la selectividad hacia algún producto es resultado de la actividad de la función ácida o metálica y reconocer algunos de los mecanismos básicos de la reacción. El análisis de la distribución cada uno de los componentes en particular nos llevará a un entendimiento del mecanismo de las reacciones considerando la bifuncionalidad de los catalizadores según se menciona en los antecedentes bibliográficos de este capítulo.

¹ En este trabajo, el término desintegración involucra la hidrogenólisis (debida a una función metálica) y la hidrodésintegración (debida a la función ácida), ambas reacciones pueden diferenciarse por los productos obtenidos.

Tabla 3.1
Hidrocarburos considerados en los cálculos de selectividad.

Hidrocarburos	Reacción
Tolueno (Tol)	Aromatización
2, 2-dimetilpentano (22dMC ₅)	Isomerización
2, 3-dimetilpentano (23dMC ₅)	
2-metilhexano (2MC ₆)	
3-metilhexano (3MC ₆)	
Etilciclopentano (ECyC ₅)	Ciclización
Metilciclohexano (MCyC ₆)	
Etano (C ₂)	Desintegración
Propano (C ₃)	
Butanos (C ₄)	
Hexanos (C ₆)	



MH : Metilhexano.
DMP : Dimetilpentano y 3-etilpentano.
C₆⁻ : Parafinas C₆⁻
ACP : Alquilciclopentanos.
Tol : Tolueno

Figura 3.11 Esquema de las reacciones de reformación de n-heptano (97).

El objetivo primordial de estudiar este esquema es lograr la mejor identificación de las funciones del catalizador con relación a los productos obtenidos. Las reacciones de aromatización nos permiten evaluar por ejemplo la capacidad bifuncional de ciclar y

deshidrogenar. Las reacciones de isomerización nos permiten establecer la función ácida del catalizador preferentemente y con ello el papel que juegan los niveles de neutralización en la actividad y selectividad del catalizador. Las reacciones de ciclización, nos permiten diferenciar si ésta reacción está preferentemente favorecida por la función metálica o la función ácida desde dos puntos de vista: 1. La formación de hidrocarburos cíclicos saturados (función ácida preferentemente) y 2. la capacidad del platino para deshidrogenar esos naftenos ya formados por la función ácida. Finalmente, las reacciones de hidrodeseintegración nos permitirán establecer el mecanismo de rompimiento de las moléculas y de esta manera identificarlas como una consecuencia de la actividad de la función metálica o ácida.

Este conjunto de información asociada a las propiedades de cada uno de los catalizadores es de gran utilidad para establecer el papel de cada uno de los ingredientes del catalizador y a partir de ahí considerarlos para el diseño de formulaciones adecuadas hacia la reacción que nosotros deseemos favorecer.

Para el desarrollo de las pruebas de micro reactor, se utilizó el procedimiento mostrado en el Anexo 9.

Los catalizadores evaluados incluyen a toda la serie cuya preparación se detalla en el Capítulo 2 por lo que, las pruebas quedaron agrupadas de la siguiente manera:

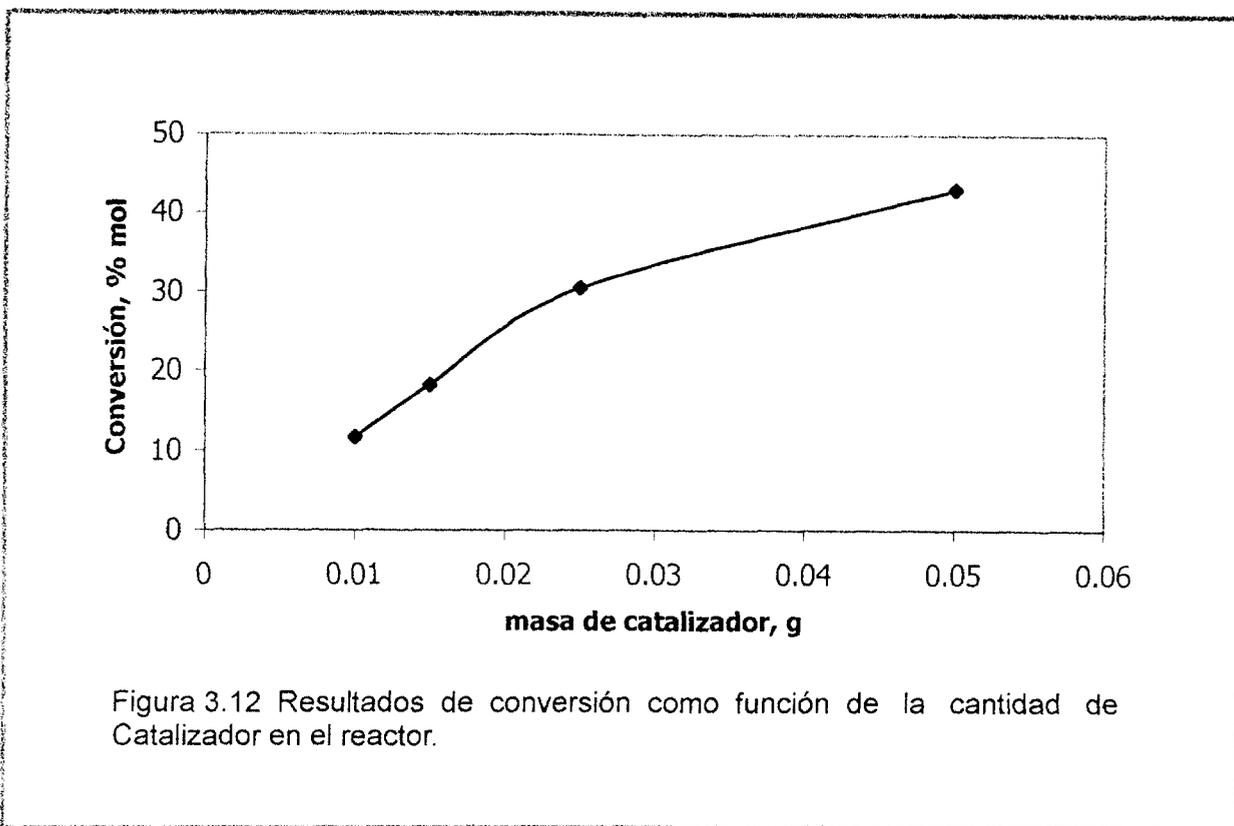
- Evaluación del régimen de operación.
- Actividad catalítica
- Estabilidad catalítica.
- Resultados con catalizadores Zeolita beta ácida+platino+cationes.
- Resultados con catalizadores Zeolita beta+cationes+platino.
- Resultados con catalizadores Zeolita beta+cationes+alúmina+platino.
- Resultados del catalizador alúmina+platino.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Evaluación del régimen de operación.

Como prueba inicial de nuestro programa de experimentación, se efectuó la determinación del régimen de operación de nuestro equipo en función de las propiedades y condiciones de operación específicas definidas por el objetivo de nuestro estudio.

La Figura 3.12 muestra los resultados de la evaluación del catalizador ZBCs2Pt empleando diferentes cantidades de muestra, desde 10 hasta 50 miligramos a un tiempo de operación de 95 minutos en el micro reactor manteniendo constante la alimentación de n-heptano. Se observa una actividad creciente en función a la cantidad cargada.



Se muestra que se tienen incrementos en la conversión de una manera lineal al aumentar el número de sitios activos en el reactor. Este comportamiento, sin embargo, muestra una desviación cuando la cantidad de catalizador es mayor que 40 mg. La actividad por sitio del catalizador (TON) en el intervalo lineal es de 0.441 moléculas/sitio-s, mientras que el valor correspondiente a 50 mg de catalizador es de 0.317 moléculas/sitio-s. Con base en estos resultados, se estableció la cantidad del catalizador en 7 mg correspondiente a un valor de w/F igual a $11,237 \text{ g}(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$.

Otra variable importante que se estudió fue la temperatura. Se efectuaron pruebas desde una temperatura de 220°C hasta 440°C , sin embargo, la diversidad de la actividad de las muestras estudiadas provoca (como se verá más adelante) que se tenga un intervalo de conversiones tan amplia que no es posible garantizar un régimen diferencial de operación en muchos casos. La evaluación de estos catalizadores a temperaturas tan bajas como 220°C tiene como consecuencia que algunos de ellos no presenten mayor actividad debido a restricciones termodinámicas. Por ejemplo, la formación de metilciclopentano sólo es favorable a temperaturas mayores de 323°C y la reacción de deshidrogenación de ciclohexanos se activa a temperaturas mayores de 223°C (104). Por lo anterior, la temperatura de reacción se estableció en 390°C .

Actividad catalítica.

La primera evaluación realizada consistió en medir la actividad (TON) de los catalizadores, a 390°C de temperatura en el reactor y respecto al tiempo de operación.

En términos de actividad, el catalizador más activo es el formulado con zeolita beta intercambiada con platino (ZBPtii3), seguido por el catalizador intercambiado con acetato de litio y posterior adición de platino (ZBLi1Pt), Tabla 3.2. El orden general de actividad, a 95 minutos de operación es el siguiente:

ZBPtii3>ZBLi1Pt>ZBLi1GAPt>ZBLi3GAPt>ZBLi3Pt>ZBCs2GAPt>ZBCs2Pt>
ZBPtii3Li>GAPt1>ZBPtii3Cs

Tabla 3.2
Resultados de actividad a 390 °C

Muestra	*TON moléculas/sitio-s	**Sitios ácidos Sitios metálicos
ZBPtii3	4.21	31
ZBPtii3Cs	0.12	13
ZBPtii3Li	0.27	23
ZBCs2Pt	0.43	8
ZBLi1Pt	2.15	25
ZBLi3Pt	0.83	45
ZBCs2GAPt	0.47	20
ZBLi1GAPt	1.27	13
ZBLi3GAPt	0.87	30
GAPt1	0.18	23

*Datos para un tiempo de operación de 95 minutos, excepto la muestra ZBPtii3Cs (dato a 125 min).

** Relación molar.

Los resultados obtenidos dependen principalmente del nivel de acidez de cada una de las muestras. Los resultados presentados en esta tabla están calculados únicamente considerando el número de sitios metálicos (TON, ecuación 6).

Los resultados completos en todo el intervalo de la evaluación, se muestran en la Figura 3.13. Las tablas de resultados del balance de materia para ésta y las siguientes evaluaciones se muestran en el Anexo 10.

A partir de esta sección y para efectos de discusión, los términos función metálica y función ácida serán utilizados como sinónimos del número de sitios metálicos y del número de sitios ácidos, respectivamente. **Las comparaciones de comportamiento de las diferentes series de catalizadores están referidas al catalizador ZBPtii3, excepto que se especifique lo contrario.**

La Tabla 3.3 muestra los resultados de actividad metálica definida como el número de moles de tolueno producidos por sitio de platino por segundo. Si bien está definición no es totalmente precisa, debido a la contribución que pudieran tener los sitios ácidos en la reacción de ciclización de n-heptano, si nos permite establecer una comparación en el

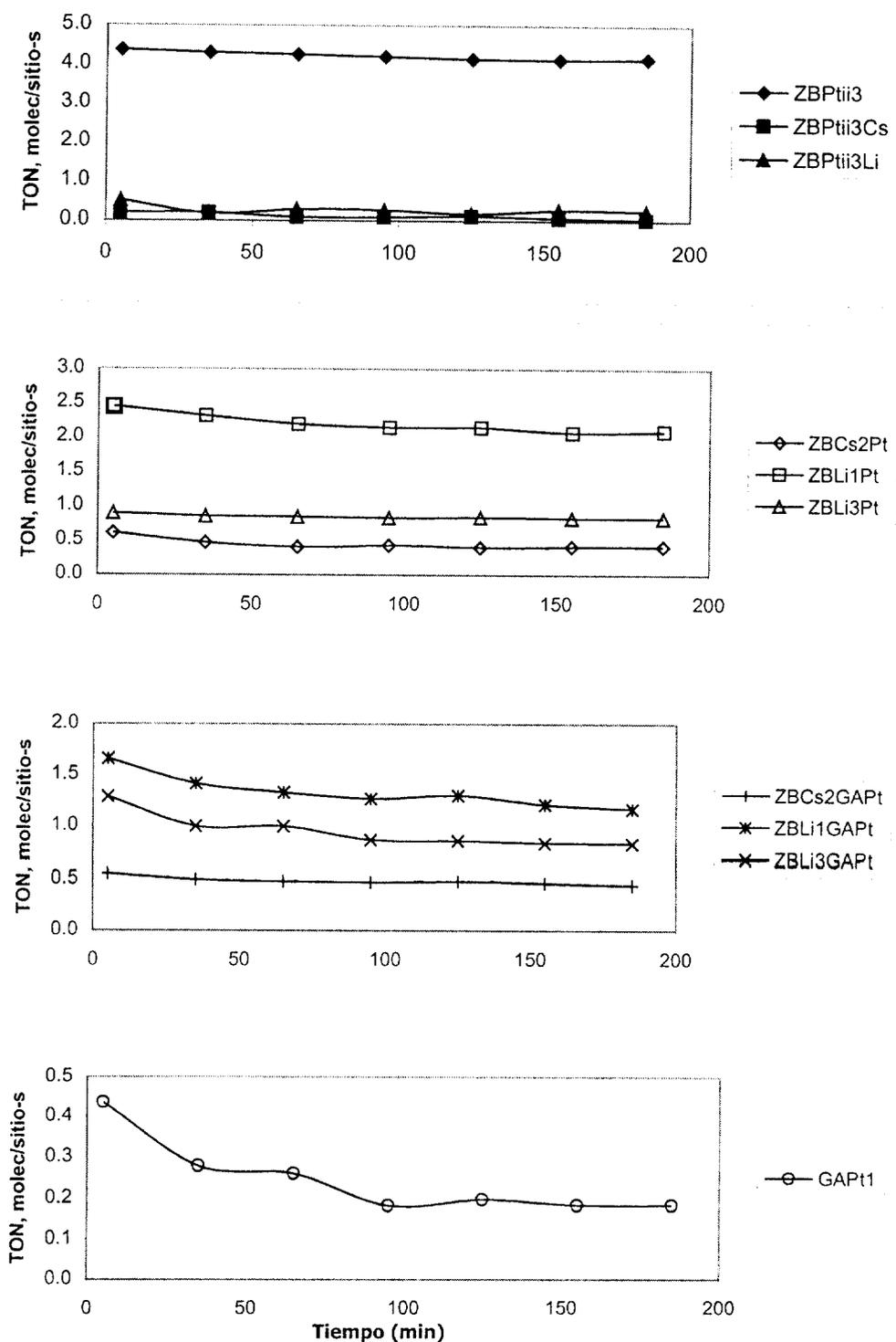


Figura 3.13. Resultados de actividad de los catalizadores soportados en zeolita beta en la conversión de n-heptano.

comportamiento de las diferentes series de catalizadores. El orden de actividad es el siguiente:

ZBPt_{ii}3>ZBLi1GAPt>ZBLi3GAPt>ZBLi1Pt>ZBCs2Pt=GAPt1>ZBCs2GAPt>ZBPt_{ii}3Li>ZBPt_{ii}3Cs= ZBLi3Pt

Tabla 3.3
Resultados de actividad metálica a 390 °C
Valores normalizados*

Muestra	Sitios metálicos μmol/g	Actividad metálica** mol/sitio-s
ZBPt _{ii} 3	1.00	1.00
ZBPt _{ii} 3Cs	0.60	0.00
ZBPt _{ii} 3Li	0.93	0.15
ZBCs2Pt	0.87	0.27
ZBLi1Pt	1.00	0.43
ZBLi3Pt	0.80	0.00
ZBCs2GAPt	1.13	0.25
ZBLi1GAPt	1.20	0.59
ZBLi3GAPt	0.80	0.52
GAPt1	1.07	0.29

*Respecto al catalizador ZBPt_{ii}3

**Moléculas de tolueno formadas por sitio metálico.

La Tabla 3.4, muestra los resultados de actividad de la función ácida de las diferentes series de catalizadores. En este trabajo la función ácida se define como el número de moles de propano+butano producidas por cada sitio ácido de las muestras (medido por TPD-NH₃). De una manera similar a la actividad metálica, esta definición nos permitirá comparar de una manera indirecta el comportamiento de esta función en los catalizadores. El orden de actividad de esta función es el siguiente:

ZBPt_{ii}3>ZBLi3Pt>ZBLi1GAPt>ZBLi1Pt>ZBCs2Pt>ZBPt_{ii}3Li=ZBCs2GAPt=ZBLi3GAPt>GAPt1=ZBPt_{ii}3Cs

El catalizador con las funciones metálica y ácida más activas es el ZBPt_{ii}3.

La comparación de las funciones particulares de cada una de las series de catalizadores se discutirá mas adelante.

Tabla 3.4
Resultados de actividad ácida a 390 °C
Valores normalizados*

Muestra	Sitios ácidos μmol/g	Actividad ácida** mol/sitio-s
ZBPtii3	1.00	1.00
ZBPtiiCs	0.25	0.00
ZBPtii3Li	0.69	0.01
ZBCs2Pt	0.21	0.02
ZBLi1Pt	0.81	0.11
ZBLi3Pt	1.16	0.17
ZBCs2GAPt	0.72	0.01
ZBLi1GAPt	0.53	0.16
ZBLi3GAPt	0.77	0.02
GAPt1	0.80	0.00

*Respecto al catalizador ZBPtii3

**Moléculas de propano+butano formadas por cada sitio ácido.

Estabilidad catalítica.

Las Figuras 3.14 y 3.15 muestran los resultados de la evaluación de larga duración del catalizador ZBPtii3. La prueba se desarrolló durante 905 minutos, la desactivación observada fue de sólo 5 %.

Para estos niveles de desactivación no se observa una modificación importante en la selectividad del catalizador (aromatización e isomerización), es probable que este nivel de desactivación sea tan bajo que no permita distinguir una desactivación en particular de alguno de los sitios activos (metálicos, ácidos) del catalizador.

Resultados con catalizadores Zeolita beta ácida+platino+cationes

La Figura 3.16a y la Tabla 3.5 muestran los resultados de actividad de la muestra del catalizador ZBPtii3 en términos del TON en función del tiempo. Los valores observados de actividad por sitio están en la vecindad de 4.2 molec/sitio-s. Anexo a estos resultados, se muestran también los obtenidos con los catalizadores ZBPtii3Cs y ZBPtii3Li. La actividad de estos catalizadores en función del TON es mucho menor, aunque conservan una estabilidad muy similar.

El orden de actividad es el siguiente: ZBPtii3>>ZBPtii3Li>ZBPtii3Cs.

Las Figuras 3.16b a 3.16e muestran los resultados completos de selectividad de los catalizadores hacia las reacciones de aromatización, isomerización, ciclización y desintegración.

La adición de los cationes sobre el platino soportado en zeolita beta tiene como consecuencia una sensible disminución en el número de moléculas convertidas por sitio de platino, la actividad de estos catalizadores es sólo el 3 % de la actividad del catalizador de platino sin cationes (ZBPt_{ii}3). Esta disminución es mucho más pronunciada para el catalizador formulado con cesio.

En términos relativos, la aromatización de los catalizadores ZBPt_{ii}3 y ZBPt_{ii}3Li es mucho mayor que la observada por el catalizador formulado con cesio. Este catalizador tiene

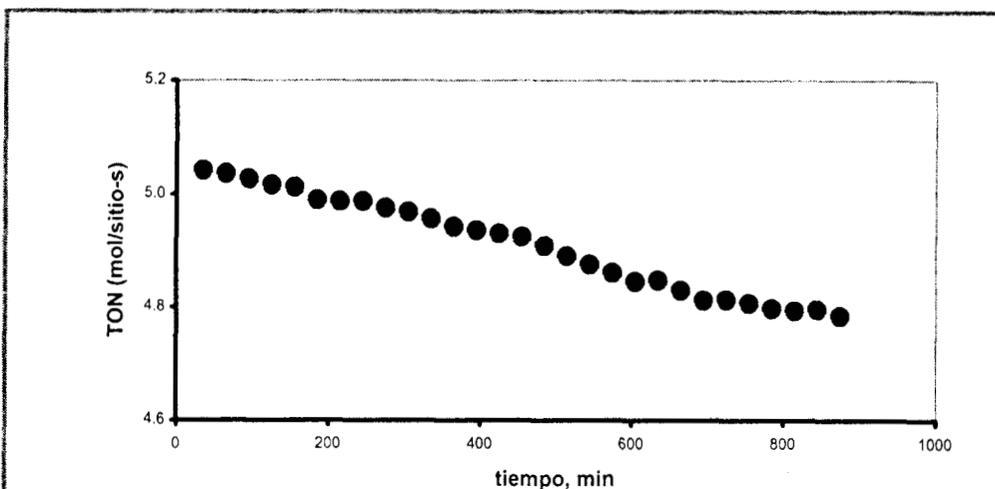


Figura 3.14. Resultados de conversión en función a la cantidad de catalizador.

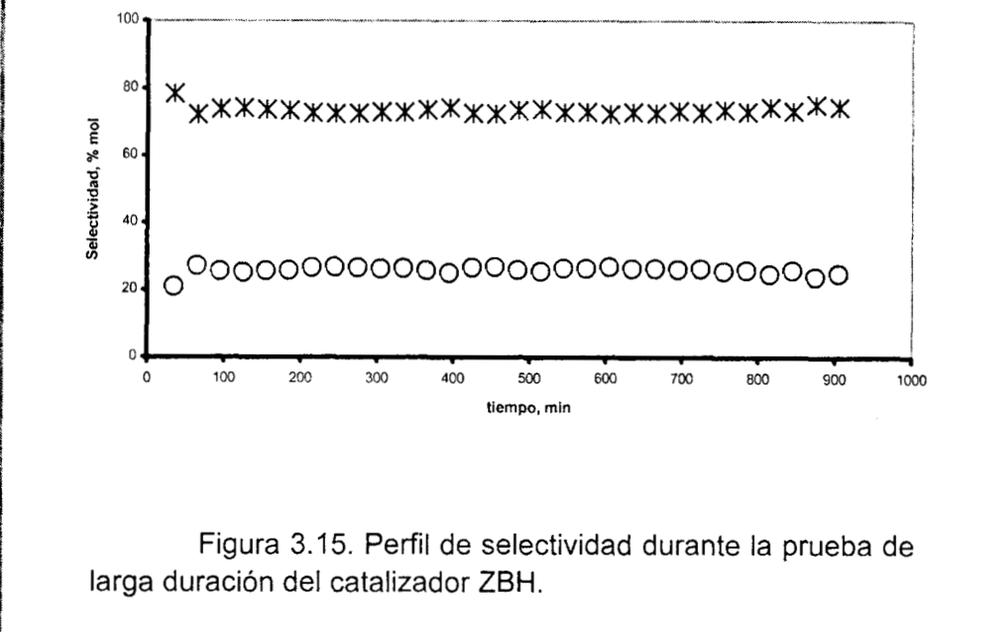


Figura 3.15. Perfil de selectividad durante la prueba de larga duración del catalizador ZBH.

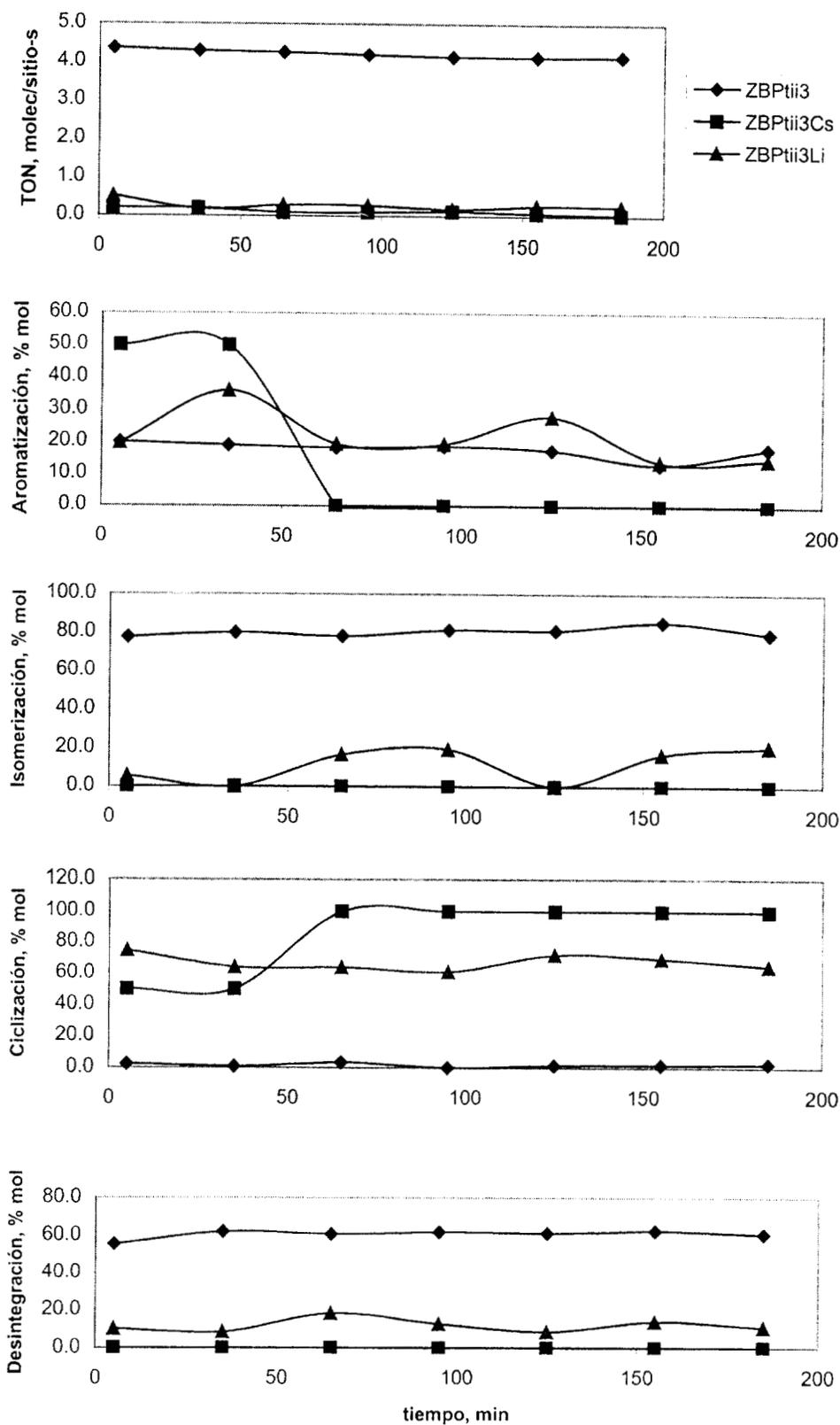


Figura 3.16. Comportamiento de los catalizadores ZB + Pt + cationes en la reacción de n-heptano.

una modificación muy importante en su selectividad. La aromatización llega a ser nula partir de los 65 minutos de corrida, mientras que la ciclización alcanza el 100 %. Este cambio de selectividad puede ser debido a una desactivación acelerada de la función metálica (deshidrogenante) del catalizador ZBPt_{ii}3Cs (Tabla 3.3). La isomerización del catalizador ZBPt_{ii}3 también es sustancialmente mayor a la de los otros dos catalizadores. En relación a la ciclización, se confirma que el catalizador con cesio y en menor grado el de litio tienen disminuida la función metálica, ya que presentan una alta selectividad hacia hidrocarburos cíclicos saturados (metilciclohexano, principalmente) (Tabla 3.3).

Tabla 3.5
Resultados de selectividad a 95 minutos de operación
% mol

Muestra	TON	Aromáticos	Isómeros	Cíclicos	Desintegrados
ZBPt _{ii} 3	4.21	18.7	81.3	0.0	61.8
ZBPt _{ii} 3Cs	0.12	0.0	0.0	100.0	0.0
ZBPt _{ii} 3Li	0.27	19.4	19.4	61.2	12.5

El catalizador ZBPt_{ii}3 tiene una elevada hidrodesintegración hacia fracciones ligeras debido a su elevada acidez (Tabla 3.4) sin detrimento de la función metálica.

La primera serie de catalizadores ZB+platino+cación presenta los niveles de actividad metálica, ácida y TON más bajos (Tabla 3.2). La muestra intercambiada con cesio muestra los niveles de disminución más drásticos del número de sitios metálicos y ácidos. A pesar de que la disminución de la función metálica es del 40 %, la disminución de la actividad metálica es del 100 % (Tabla 3.3). La función ácida disminuye en 75 % y la actividad ácida en un 100 % (Tabla 3.4). El catalizador con litio tiene un comportamiento similar, las funciones metálica y ácida disminuyen en 7 % y 32 %, las actividades de las funciones metálica y ácida disminuyen en 85 y 99 % respectivamente. Si bien las funciones del catalizador no se eliminan completamente, las actividades de ellas si son totalmente eliminadas. Estudios desarrollados por J. A. Norcross y sus colaboradores (72) demostraron, por ejemplo, que cuando se añade sodio a un catalizador de platino en sílice, el metal alcalino se ubica sobre las partículas de platino y que esta interacción se refleja en un grado mínimo en la adsorción de CO. Esta pudiera ser una explicación de nuestros resultados. Si bien el metal alcalino no envenena al platino (que continua adsorbiendo hidrógeno, por ejemplo) si afecta sensiblemente el papel del platino como catalizador. El efecto sobre la función ácida puede ser establecido en el mismo sentido, es decir que los sitios ácidos que quedan en el catalizador no son capaces de promover ninguna reacción de conversión del n-heptano. No obstante estas explicaciones, es importante notar que estos catalizadores no se comportan siquiera como un catalizador monofuncional, como pudiera ser el caso del catalizador ZBPt_{ii}3Li (con una disminución de la función metálica de sólo el 7 %). Esto pone de manifiesto la importancia de los mecanismos bifuncionales en las reacciones estudiadas y por otro lado, la sensibilidad a la estructura de las reacciones de deshidrociclización. Se ha estudiado por ejemplo que la reacción de conversión de n-heptano a tolueno tiene una alta sensibilidad a la estructura del cristal de platino (120). La superficie metálica con arreglo

atómico hexagonal es varias veces más activa que la superficie con arreglo cuadrado. Esto puede ser consecuencia de la necesidad, en el caso de la aromatización, de sitios vecinos de platino que permitan por un lado la adsorción del hidrocarburo y por otro la adsorción de átomos de hidrógeno desprendidos de la molécula que está deshidrogenándose.

Resultados con catalizadores Zeolita beta +cationes + platino

Las Figuras 3.17 y la Tabla 3.6 muestran los resultados correspondientes a esta serie.

Tabla 3.6
Resultados de selectividad a 95 minutos de operación
% mol

Muestra	TON	Aromáticos	Isómeros	Cíclicos	Desintegrados
ZBPtiii3	4.21	18.7	81.3	0.0	61.82
ZBCs2Pt	0.43	20.3	62.7	16.9	3.73
ZBLi1Pt	2.15	6.9	90.5	2.5	11.35
ZBLi3Pt	0.83	0.0	87.5	12.5	77.05

La actividad por sitio del catalizador ZBLi1Pt es la mayor de toda la serie, y sustancialmente más alta que la observada con respecto a los catalizadores preparados con hidróxidos de litio y cesio (ZBLi3Pt y ZBCs2Pt).

El orden de actividad es el siguiente ZBLi1Pt>ZBLi3Pt>ZBCs2Pt.

Con relación a la selectividad, el catalizador ZBLi1Pt tiene la mayor orientación hacia la isomerización, produciendo pocos compuestos cíclicos (principalmente etilciclopentano). La mayoría del metilciclohexano se transforma en tolueno. Existe una disminución muy importante en la producción de hidrocarburos desintegrados debido a una función ácida del orden del 80 % que sólo tiene un 11 % de la actividad (respecto al catalizador ZBPtiii3). Esta acidez es debida a sitios del tipo Lewis (Tabla 2.11). Es posible que la ausencia de sitios Brønsted en esta muestra (Tabla 2.10) sea la diferencia en la selectividad hacia la desintegración. Este catalizador presenta una alta dispersión metálica (81 %, Tabla 2.9) equivalente al 100 % de la función metálica, pero con una actividad de sólo el 43 %.

La muestra ZBCs2Pt presenta niveles similares de selectividad hacia la aromatización, aunque con una actividad de sólo el 27 %. Presenta también una gran desactivación (a 185 minutos el TON es del 67 % del valor inicial) que provoca que el rendimiento de tolueno se disminuya hasta 40 % de su valor inicial. A diferencia del catalizador ZBPtiii3Cs el cambio de selectividad se orienta hacia la isomerización (que se incrementa un 32 %, respecto de su valor inicial) y no la ciclización. La actividad de la función ácida también es muy baja (2 %) provocando una menor producción de hidrocarburos desintegrados.

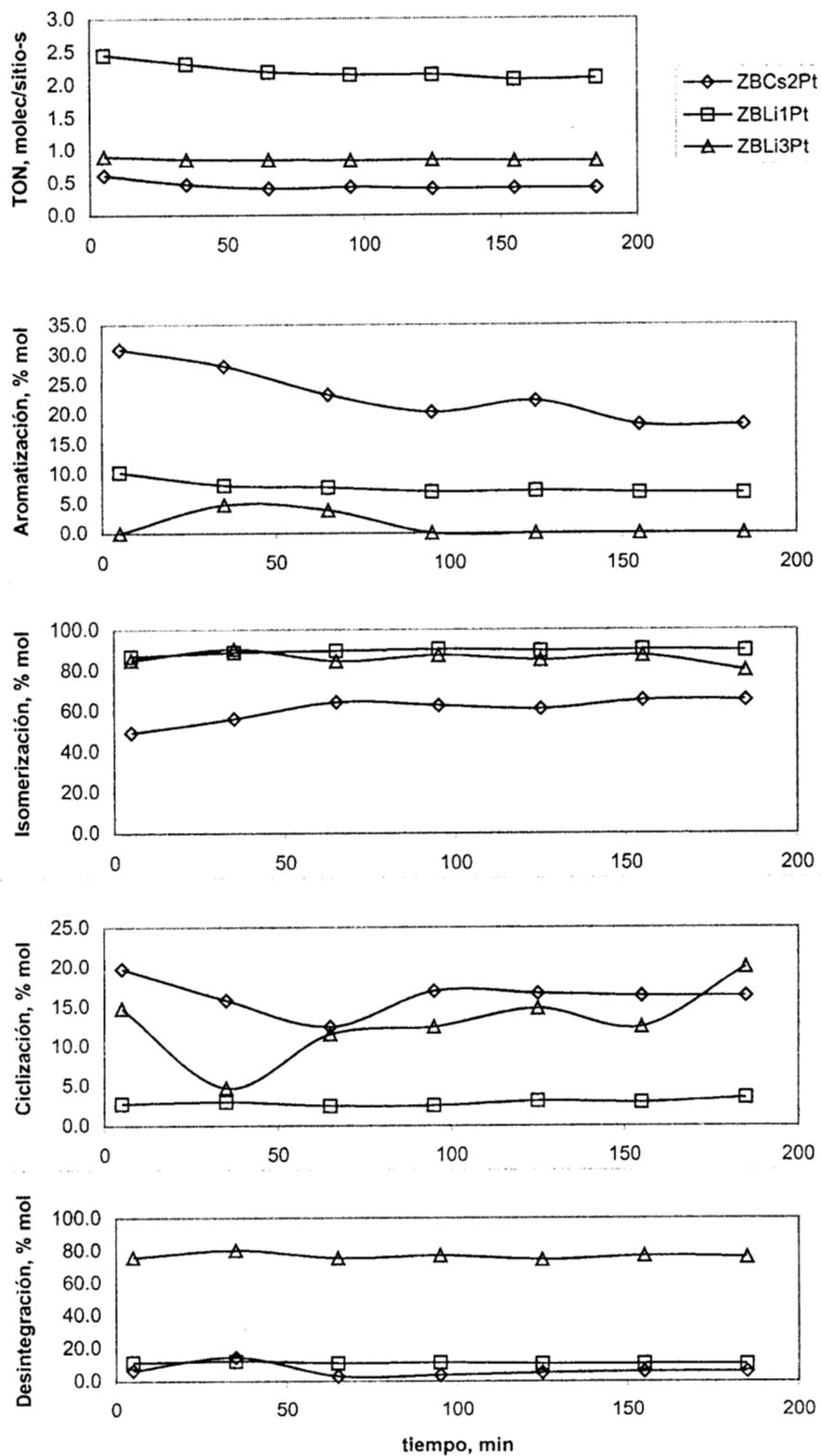


Figura 3.17. Comportamiento de los catalizadores ZB + cationes + Pt en la reacción de n-heptano.

El catalizador ZBLi3Pt (Tablas 2.10 a 2.12 y 3.4) tiene la función ácida más alta de todas las muestras de catalizadores (16 % aún más alta que la muestra ZBPtiii3). Aunque tiene la mayor selectividad hacia la desintegración, no presenta la actividad de la función ácida más alta (sólo un 17 % de la muestra de ZBPtiii3). Vale la pena mencionar la clara relación entre la selectividad hacia la desintegración y la razón entre los sitios ácidos y metálicos presentada en la Tabla 3.2. Respecto a la función metálica, a pesar de tener niveles cercanos al 80 % de sitios metálicos, su actividad es prácticamente nula. Las reacciones de isomerización pueden estar catalizadas por la función ácida, sin embargo, los isómeros formados son desintegrados por el nivel tan elevado de acidez. El comportamiento del catalizador puede visualizarse en términos de restricciones difusionales en los canales de la zeolita. A pesar de tener las funciones del catalizador ZBLi3Pt en niveles de actividad adecuados, es probable que los problemas de difusión que no permitan mayores conversiones de n-heptano. Los resultados obtenidos no muestran una desactivación importante que pudiera suponer la pérdida de actividad de alguna de las funciones por formación de coque o envenenamiento. Hay que recordar que este catalizador tiene un exceso de litio.

Los resultados de actividad de esta serie pueden interpretarse también en función a posibles efectos de bloqueo de platino por los cationes intercambiados en la zeolita. De acuerdo con los resultados de acidez (Capítulo 2), es factible la movilidad de los cationes alcalinos, teniendo un efecto final en las reacciones sensibles a la estructura del sitio metálico. Estos efectos son mas acentuados en la muestra intercambiada con cesio (el catión más grande) y en la muestra ZBLi3Pt (con un exceso de catión).

De acuerdo con estos resultados, el catalizador ZBLi1Pt tiene el mejor equilibrio entre las funciones ácida y metálica, debido a que presenta niveles de aromatización importantes y a su vez mantiene una alta selectividad hacia la isomerización y baja hacia la desintegración.

Catalizadores Zeolita Beta + cationes + alúmina + platino.

Los resultados de las muestras formuladas con zeolita beta intercambiada con cationes soportada en alúmina y con adición final de platino, se muestran en las Figuras 3.18 y en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7
Resultados de selectividad a 95 minutos de operación
% mol

Muestra	TON	Aromáticos	Isómeros	Cíclicos	Desintegrados
ZBPtiii3	4.21	18.7	81.3	0.0	61.82
ZBCs2GAPt	0.47	16.5	80.00	3.5	3.88
ZBLi1GAPt	1.27	16.4	81.3	2.3	14.98
ZBLi3GAPt	0.87	19.3	80.7	0.0	4.98
PtGA1	0.18	50.0	21.9	28.1	0.00

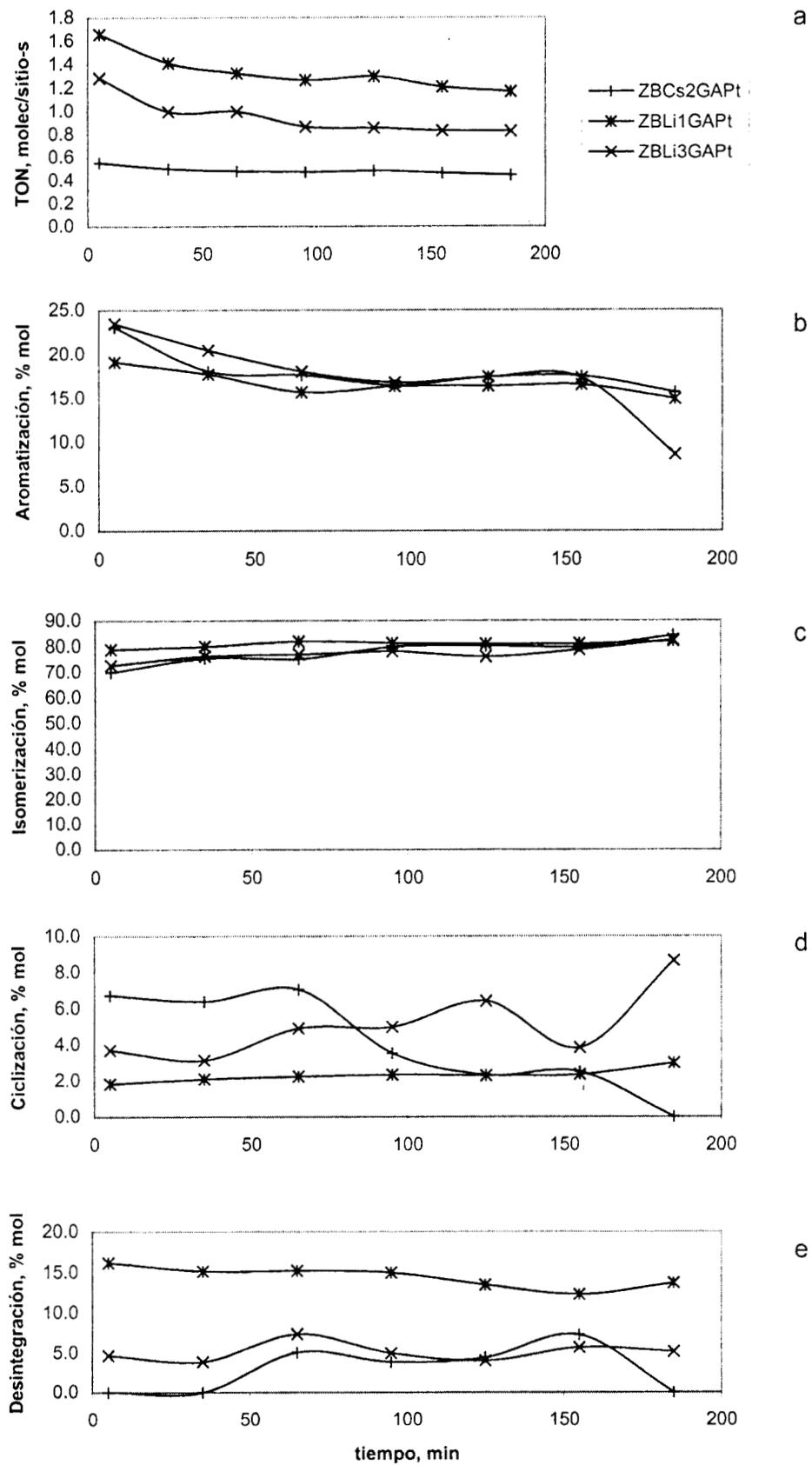


Figura 3.18. Comportamiento de los catalizadores ZB + cationes + gama alúmina + Pt.

La Figura 3.18a muestra los resultados de actividad medida en términos del TON en función del tiempo de operación. El catalizador formulado con acetato de litio (ZBLi1GAPt) es el más activo de la serie con una desactivación del 30 % (diferencia de TON entre 5 y 185 minutos de operación). El perfil de actividad muestra una disminución del TON mas pronunciada durante los primeros 95 minutos de operación que se va estabilizando a tiempos mas grandes. El orden de actividad en esta serie es de: ZBLi1GAPt> ZBLi3GAPt>ZBCs2GAPt. De manera similar a la serie anterior, los catalizadores ZBLi3GAPt (con un exceso de catión y ZBCs2GAPt (con el catión más grande) muestran los niveles de actividad más bajos. Sin embargo, es importante señalar que el catalizador con cesio presenta la menor desactivación (21 %).

Estas muestras tienen niveles de aromatización, isomerización y ciclización aproximadamente iguales. El catalizador ZBLi1GAPt sin embargo, muestra los niveles de desintegración más elevados, produciendo cantidades importantes de productos ligeros (Figuras 3.18). La selectividad en esta serie de catalizadores es practicamente constante con el tiempo de reacción.

La función metálica de estos catalizadores muestra valores muy cercanos entre ellos, sin embargo, la actividad del catalizador ZBLi1GAPt, es mas alta (Tabla 3.3). Con respecto a la función ácida este catalizador, a pesar de tener los valores más bajos de número de sitios ácidos de toda la serie, tiene una actividad mucho más alta (Tabla 3.4).

Catalizador alúmina + platino

Las Figuras 3.19 y la Tabla 3.7 muestran los resultados correspondientes al catalizador de platino soportado en gama alúmina sin cloro (GAPt1). Tiene niveles de actividad bajos respecto a los catalizadores formulados con zeolita beta así como elevados niveles de selectividad hacia la aromatización y ciclización con baja producción de isómeros con una desintegración despreciable, y se comporta más bien como un catalizador monofuncional metálico, no obstante que posee sitios ácidos tipo Lewis en niveles aún más altos que los correspondientes a las muestras soportadas en la mezcla zeolita beta+alúmina (Tablas 2.16 y 2.17).

Los resultados obtenidos con todas las series de catalizadores en la conversión de n-heptano muestran como principales productos los siguientes: isómeros de n-C₇ (2-metilhexano y 3-metilhexano), tolueno y productos desintegrados C₃ y C₄ (propano, isobutano y n butano).

La caracterización de las muestras nos permitió identificar las variaciones en la actividad de la función metálica, la función ácida y total (TON) utilizando el rendimiento de tolueno para la función metálica, el rendimiento de ligeros para la función ácida así como la relación de sitios ácidos a metálicos.

Los niveles de actividad son diferentes entre los grupos de catalizadores debido principalmente al nivel de desintegración que afecta marcadamente la cantidad de n-heptano convertido. De esta manera el catalizador más activo, es el que conjunta el mayor número de sitios y mayor área específica (ZPtii3). Estos resultados son una consecuencia directa de la naturaleza del catión intercambiado y del procedimiento de preparación del catalizador.

En el primer grupo de catalizadores, (zeolita beta+platino+cationes) la adición de cesio y litio provoca una disminución muy importante en la actividad del catalizador (TON).

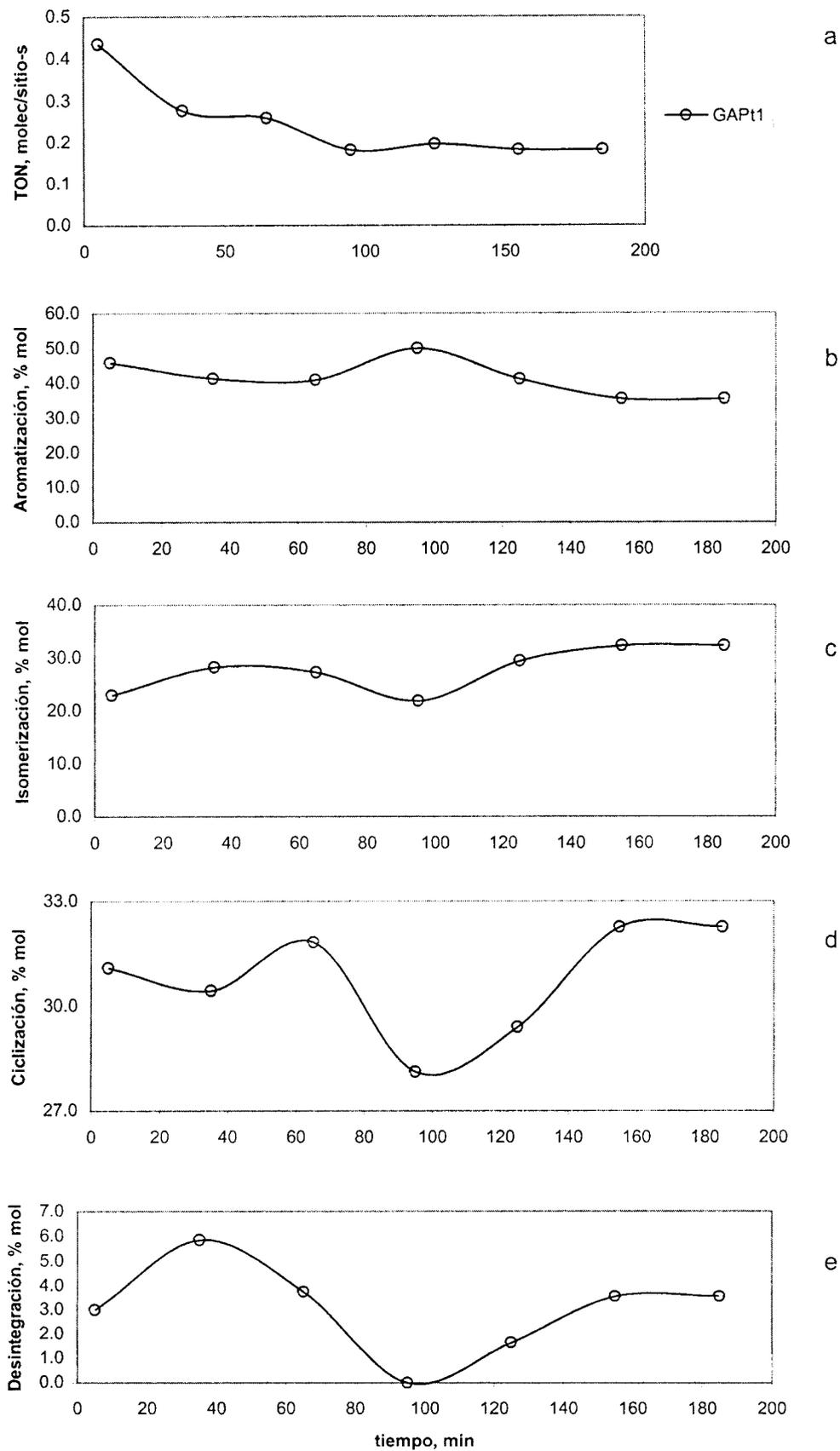


Figura 3.19. Comportamiento de los catalizadores gama alúmina + Pt en la reacción de n-heptano.

La selectividad del catalizador ZBPtiii3 está orientada en gran medida hacia productos desintegrados (más de la mitad del n-heptano convertido son productos desintegrados) debido a que tiene un gran número de sitios ácidos (Brönsted, Lewis y Total). La adición del catión de cesio anula la función metálica, mientras que la presencia del litio evita la desintegración de las especies en el reactor.

La pérdida de actividad provocada por la adición de los cationes es menor cuando se añaden antes de la adición de platino (segunda serie: zeolita beta + cationes + platino). El catalizador con cesio muestra una mayor selectividad hacia la aromatización debido a interacciones metal-soporte que modifican la naturaleza electrónica del platino, la adición de litio por su parte, favorece la isomerización. A pesar de lo anterior, el catalizador ZBLi3Pt tiene una selectividad hacia la desintegración muy elevada debido a que la adición de platino favorece la creación de nuevos sitios ácidos de Lewis.

En estas dos series de catalizadores se observan severos efectos en la actividad de las funciones metálica y ácida y es probable que existan fenómenos que provoquen el depósito de los cationes ya sea sobre las partículas de platino o el bloqueo de sitios activos o canales de la zeolita. Estas combinaciones no son observables con el análisis de dispersión por quimisorción de hidrógeno, pero sí afectan sensiblemente a las reacciones que requieren la presencia de sitios metálicos vecinos, como es la deshidrociclización. Las medidas de adsorción de hidrógeno no pueden determinar la existencia o no de estos fenómenos, pero la selectividad, dada la distinta sensibilidad a la estructura de las diversas reacciones si se ve afectada. Debido principalmente a que los mecanismos de reacción involucrados en este proceso catalítico son de carácter bifuncional, se modifica también la actividad de la función ácida.

Los catalizadores formulados con cationes, gama alúmina y platino tienen niveles de actividad moderados, todos ellos muestran una selectividad hacia la isomerización alta con baja ciclización, es decir que la función metálica tiene actividad importante (como lo demuestra también la selectividad hacia la aromatización). El catalizador alúmina+platino, tiene una actividad baja, muestra el comportamiento de un catalizador metálico monofuncional por lo que la distribución de productos corresponde a las reacciones promovidas por esa función.

La comparación de comportamiento de estas dos últimas series muestra el efecto de la zeolita con respecto del catalizador formulado únicamente con platino en gama alúmina. Se observa por ejemplo, que los catalizadores preparados con zeolita tienen, en todos los casos una actividad mayor. La selectividad del catalizador platino + gama alúmina está orientada principalmente a aromáticos, mientras que los catalizadores zeolíticos producen isómeros preferentemente. No obstante que la cantidad de zeolita es relativamente baja y además está parcialmente neutralizada con los cationes alcalinos, existe un efecto combinado entre la zeolita, la alúmina y el platino. Es necesario un estudio más profundo orientado al estudio de éstos sistemas, sin embargo, es claro que existen interacciones entre los diversos componentes del catalizador. Es decir que el comportamiento del sistema zeolita + cationes + gama alúmina + platino no resulta de la suma simple de las actividades de los diversos elementos.

A pesar de que se tienen muy bajas concentraciones de metales alcalinos en los catalizadores finales, es posible aún observar un efecto del tipo y contenido de catión, el cual es similar al observado en las muestras zeolita + catión + platino. Los catalizadores preparados con cesio y con litio en exceso presentan en las dos series la menor actividad.

Respecto a la desactivación, todos los catalizadores preparados en zeolita (excepto ZBPtiii3Cs) presentan menor pérdida de actividad que el catalizador de platino soportado en gama alúmina, aun el catalizador ZBPtiii3 que tiene un nivel elevado de desintegración. Probablemente la ubicación del platino en sitios de la estructura de la zeolita lo proteja de la desactivación por depósito de carbón.

Identificación de la fracción ligera de los productos.

La Tabla 3. 8 muestra los resultados de la prueba de identificación de la fracción ligera de los productos de la conversión de n-heptano utilizando los catalizadores ZBPtiii3 y ZBLi1Pt. Puede observarse que no existe formación de metano y que la formación de etano es mínima en estas pruebas. Es decir, que la desintegración provocada por la función metálica (hidrogenólisis) es muy baja. Esto es debido en parte a que la presión y la temperatura son relativamente bajas y no favorecen la hidrogenólisis desde el punto de vista termodinámico.

La composición de los productos desintegrados muestra que la producción de butanos (iC_4+nC_4) es mayor que la de propano C_3 y que la selectividad hacia isobutano (iC_4) es 3 veces mayor que para butano normal (nC_4). Para ambos catalizadores, la relación de C_3/C_4 es muy similar y cercana a 0.6.

Tabla 3. 8
Composición de los productos ligeros en la conversión de nC_7
% mol

Muestra	C_2	C_3	iC_4	nC_4	iC_4+nC_4	C_3/C_4
ZBPtiii3 ^a	0.2	23.9	28.6	9.1	37.7	0.63
ZBPtiii3 ^b	0.2	24.1	28.5	9.2	37.7	0.64
ZBLi1Pt ^a	0.0	4.0	5.1	2.0	7.1	0.56
ZBLiPt ^b	0.0	4.3	5.1	2.0	7.1	0.61

^a 95 min de operación

^b 155 min de operación

El mecanismo "clásico" para la hidroconversión catalítica de hidrocarburos en metales nobles soportados en zeolitas (109-116) sugiere la obtención de cantidades equimolares de propano y butanos, es decir, una relación C_3/C_4 cercana a la unidad. En este trabajo, esta relación es mas baja sugiriéndonos la existencia de mecanismos complejos de desintegración de n-heptano.

La desintegración de n-heptano ha sido exhaustivamente estudiada por numerosos investigadores utilizando metales nobles soportados en zeolitas. La aplicación de los mecanismos clásicos ha enfrentado la dificultad de explicar la presencia de diversas especies diferentes a las esperadas considerando una desintegración directa del n-alcano y sus isómeros. Blomsma, Martens y Jacobs (111-113) han estudiado el mecanismo de

dimerización. Ribeiro, Marcilly y Guisnet (121), estudiaron catalizadores PtHY comparando muestras con alta y baja área metálica y encontraron que en los primeros, se tiene una formación adicional de compuestos ligeros producto de las reacciones de hidrogenólisis. Dong, Zhu y Xu (122) estudiaron la zeolita Y y encontraron que la estructura del poro no sólo afecta el tamaño y ubicación de las partículas de platino sino también promueve impedimento para la difusión de los productos y los reactivos modificando la selectividad de la reacción. De acuerdo con Mahos (116) la desintegración de las especies presentes en el sistema de reacción puede involucrar a intermediarios adsorbidos como el ion dimetilpentil modificando la distribución de productos ligeros.

La distribución de productos ligeros obtenida en el presente trabajo, no puede explicarse únicamente como el resultado de los mecanismos clásicos bifuncionales o de dimerización, sino como el resultado de mecanismos más complejos. No se puede descartar, por ejemplo la recombinación de intermedios ligeros (C_3 , por ejemplo) con moléculas de n-heptano y la posterior desintegración de las especies obtenidas que conducen a la explicación de una relación C_3/C_4 tan baja como la obtenida en este trabajo. Ni tampoco las diferentes velocidades de desintegración de los diferentes hidrocarburos presentes en el reactor, por ejemplo, la velocidad relativa de rompimiento del nC_7 es de 1, mientras que la velocidad relativa de desintegración del 2-metilhexano es de 0.52 y la del 3-metilhexano es de 0.38 (123) promoviendo una distribución de compuestos ligeros diferente a la esperada de un rompimiento simple del n-heptano y sus isómeros.

CONCLUSIONES

- La adición de cationes al platino soportado en zeolita beta provoca una disminución muy importante de su actividad.
- Los catalizadores preparados con zeolita beta tienen, en comparación con el preparado con gama alúmina + platino:
 - Mayor actividad.
 - Mayor selectividad hacia la isomerización y menor hacia la aromatización.
 - Mayor estabilidad.
- La selectividad de los catalizadores de zeolita beta + cationes + gama alúmina + platino no se modifica con la desactivación.
- El efecto de los cationes es el mismo de acuerdo con el comportamiento de las series en los catalizadores zeolita beta + cationes + platino y zeolita beta + cationes + gama alúmina + platino.
- La distribución de componentes de los productos de desintegración no corresponde a mecanismos bifuncionales clásicos ni de dimerización, es resultado de complejos mecanismos de reacción.
- A pesar de las bajas concentraciones de la zeolita y los cationes intercambiados, existe un efecto importante de ellos en la serie zeolita beta + cationes + gama alúmina. Es recomendable estudiar con mayor profundidad estos efectos. Se recomienda aislar el

efecto de la zeolita a partir de un catalizador zeolita beta + alúmina + platino cuyo estudio no fue abordado en este Proyecto.

- Los sistemas estudiados muestran propiedades interesantes para su aplicación en el proceso de reformación catalítica, por lo que será necesario establecer un programa de escalamiento para su evaluación en sistemas de reacción más complejos.

Capítulo

4

Conclusiones

CONCLUSIONES

Se controló el número de sitios ácidos en la zeolita beta por intercambio iónico de cationes de litio y cesio:

- El intercambio iónico con cesio disminuye más el número de sitios que el intercambio con litio.
- El litio puede sufrir procesos de hidrólisis (desincorporación) durante la adición de platino que modifican la acidez del catalizador final.
- Cualitativamente, la estructura de la zeolita no se modifica por los procedimientos de intercambio iónico.

Fue posible preparar catalizadores de platino soportado en zeolita beta ácida, intercambiada con cationes y soportada en gama alúmina con altas dispersiones de metal.

- La dispersión de platino es alta en todos los catalizadores preparados.
- El mejor procedimiento de preparación implica añadir primero los cationes y después el platino.
- El tamaño y las propiedades ácido-base de los cationes alcalinos inciden en el comportamiento del catalizador.

Los catalizadores zeolíticos mostraron niveles de actividad y estabilidad superiores al catalizador de platino soportado en gama alúmina.

- La selectividad de los sistemas zeolíticos se orienta mas hacia la isomerización y menos hacia la aromatización.
- Los catalizadores zeolíticos sintetizados presentan un comportamiento bifuncional en el sentido de la combinación de las funciones ácida y metálica del sistema.

En general se puede concluir que el sistema catalítico Pt/zeolita + alúmina es sumamente complejo y que la estrategia tomada en este trabajo permitió poner en evidencia algunas de las interacciones entre los diversos elementos del sistema.

Dadas las conclusiones anteriores las perspectivas del sistema Pt/zeolita + alúmina en los procesos industriales de reformación son amplias. Se recomienda orientar el estudio de estos sistemas hacia lo siguiente:

- Caracterización fina de la estructura de la zeolita intercambiada y soportada en gama alúmina.
- Ubicación de los cationes alcalinos y su relación con la pérdida de área superficial.
- El estado electrónico del platino y su interacción con los cationes y el soporte.
- Los mecanismos de reacción en los sistemas de platino soportado en zeolita+/alúmina.
- Caracterizar el comportamiento de estos catalizadores en condiciones más cercanas a las industriales, incluyendo la desactivación, regeneración, efecto del azufre y la humedad.

Capítulo

5

Anexos

1	<i>Espectrometría de absorción atómica</i>	121
2	<i>Difracción de rayos X</i>	122
3	<i>Termodesorción programada de amoniaco</i>	123
4	<i>Espectrometría infraroja</i>	123
5	<i>Resonancia magnética Nuclear</i>	128
6	<i>Propiedades texturales</i>	128
7	<i>Quimisorción de hidrógeno</i>	129
8	<i>Microcalorimetría</i>	130
9	<i>Pruebas de microreacción</i>	131
10	<i>Tablas de resultados</i>	134

OBJETIVO

Resumir en una sola sección las características y propiedades de los equipos y materias primas utilizadas en el desarrollo del estudio, evitando de esta manera la repetición de información y la distracción del lector durante el análisis de los datos.

Se incluye una descripción completa y detallada de métodos, procedimientos, equipo y reactivos utilizados en la caracterización analítica de las diferentes etapas de este proyecto.

CONTENIDO

1. Espectrometría de absorción atómica (EAA)
2. Difracción de rayos X (DRX)
3. Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃)
4. Espectroscopía infrarroja (FTIR)
5. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)
6. Propiedades texturales
7. Quimisorción de Hidrógeno
8. Microcalorimetría
9. Pruebas de Microreacción
10. Tablas de resultados de actividad catalítica.

Anexo 1. Espectrometría de Absorción Atómica (EAA)

La espectrometría de absorción atómica (EAA) es una técnica analítica que se utiliza para la determinar concentraciones de elementos en solución. La absorción atómica es tan sensible que puede medir concentraciones menores de partes por billón de un gramo de muestra. La técnica hace uso de las longitudes de onda de luz específicamente absorbidas por un elemento. Estas longitudes de onda corresponden a las energías necesarias para promover los electrones de un nivel de energía a otro de mayor energía.

Su principio de funcionamiento se basa en que las longitudes de onda de luz son características y diferentes para cada elemento, durante el análisis de una muestra vemos si esta contiene un elemento principal en particular usando luz de este elemento. Por ejemplo con plomo, una lampara que contiene plomo emite luz de los átomos excitados que produce la mezcla correcta de longitudes de onda que son absorbidos por algún átomo de plomo de la muestra. En EAA, la muestra es atomizada, es decir, convertida a átomos libres en estado basal en estado vapor y un rayo de radiación electromagnética emitida de los átomos de plomo excitados se pasa a través de la muestra vaporizada.

Las determinaciones de análisis elemental de nuestro estudio fueron realizadas por espectroscopía de absorción atómica, el análisis de elementos incluyó la determinación de cesio, litio, silicio, aluminio, platino y trazas de metales contaminantes como fierro, cobre, sodio, etc, utilizando el Método EOFBA4VMA.1 (124) desarrollado en la División de Química Analítica del Instituto Mexicano del Petróleo.

Mediante este método, una muestra de catalizador molida se somete a un tratamiento ácido con el propósito de solubilizar los metales contenidos en el soporte del catalizador. La muestra así obtenida en solución es analizada en un Espectrofotómetro de Absorción atómica.

Los equipos utilizados para estas determinaciones son los siguientes Perkin Elmer Modelos 2380, 5000 y Varian Spectraa-20 Plus.

Preparación de la muestra: Moler finamente suficiente cantidad de catalizador en un mortero de ágata y poner a secar en una estufa a 120 °C durante una hora con el propósito de eliminar humedad. Se pasa a un desecador para que se enfríe a temperatura ambiente. Pesar 0.5 g de muestra en un tubo de ensayo de 50 ml de capacidad empleando una balanza analítica de precisión y añadir 40 ml de agua regia. Colocar en una baño térmico (baño maría) calentar en plato térmico a 90 °C durante 5 horas transcurrido este tiempo la solución contenida en el tubo de ensayo se vierte en un vaso de precipitado de 250 ml de capacidad, lavando varias veces con agua desmineralizada. La suspensión así obtenida se calienta en un plato térmico llevar casi a sequedad, enfriar y añadir 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, calentar hasta disolución total (casi a sequedad). Adicionar agua desmineralizada y filtrar en papel # 42 en un matraz volumétrico de 50 ml. Lavar perfectamente el vaso y el papel filtro hasta completar el volumen de aforo.

Si por ejemplo, se va a determinar la concentración de platino, se debe proceder como sigue: En un matraz volumétrico de 25 ml añadir 5 ml de solución Cu-Cd y aforar con la solución de la muestra, aspirar en el espectrofotómetro de AA para obtener la lectura

correspondiente a la concentración en $\mu\text{g/ml}$ en la misma forma proceder con la preparación del blanco y leer.

Anexo 2. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X en polvos (X Ray powder diffraction) se utiliza para obtener información sobre la estructura, composición y estado de materiales policristalinos (125).

Se basa en el principio de difracción de la luz cuando se incide sobre un material cristalino al observarse esta difracción a varios ángulos respecto al rayo primario o incidente. La relación entre la longitud de onda del rayo incidente (λ), el ángulo de difracción 2θ y la distancia entre los planos atómicos de la estructura cristalina d , puede ser establecida de acuerdo a la bien conocida ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde n representa el orden de difracción. De aquí se pueden calcular las distancias interplanares del material cristalino estudiado.

En la difracción de rayos X el máximo patrón de difracción es el de importancia y este es referido como picos de difracción. Se puede obtener valiosa información de las características del pico.

Posición. La posición del pico, medida como el ángulo θ provee: Tamaño (parámetros de red y valores d), perfil (cúbica, tetragonal) y orientación (cristal) de la celda unitaria.

Intensidad. La intensidad relativa de los picos, medida como altura del pico o más correctamente el área bajo la curva, provee información sobre la posición de los átomos en la celda.

Forma. Es una guía útil y da información sobre el tamaño de los cristales y las imperfecciones de la red.

El principio de operación es la medición de la intensidad de los rayos difractados como una función del ángulo.

La identificación de la fase cristalina en las muestras de zeolita intercambiada fue efectuada utilizando un aparato marca Siemens D-5000 equipado con un monocromatizador con un tubo de radiación $\text{CuK}\alpha$.

Las muestras sólidas se colocan en un mortero y se muelen hasta formar un polvo, el cuál se coloca en un portamuestras de vidrio, éste a su vez se coloca en el difractómetro. La rutina de análisis se inicia estableciendo un ángulo con la computadora. El intervalo del ángulo de difracción está en función del tipo de muestra que se va a analizar, ya que si la muestra presenta picos de difracción con distancias interplanares grandes el intervalo debe partir desde ángulos pequeños, pero si la muestra tiene distancias interplanares pequeñas el ángulo 2θ máximo elegido será más grande. Generalmente, se trabaja en el intervalo 2θ de

5 a 70 grados. Una vez obtenido el difractograma la interpretación del mismo se realiza por medio de la biblioteca de espectros.

Anexo 3. Termodesorción Programada de amoniaco (TPD-NH₃)

La determinación del número total de sitios ácidos de las muestras se efectúa por adsorción de amoniaco sobre la muestra previamente pretratada. Se utiliza para el análisis un equipo de cromatografía de gases equipado con detector de conductividad térmica, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

1. Se toma una muestra de aproximadamente 0.05 g. de catalizador.
2. Se carga en la celda del reactor y se calienta a 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en flujo de helio de alta pureza (2 L/h) con el objeto de eliminar posibles impurezas y agua de la muestra. Se mantienen estas condiciones durante 1.5 h.
3. El amoniaco anhidro se inyecta a 200 °C mediante pulsos en un bucle calibrado hasta saturación, la cuál se alcanza hasta que no se observa adsorción en los cromatogramas obtenidos (mínimo doce inyecciones).
4. La desorción a temperatura programada se efectúa en el intervalo de 140 a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de gas de arrastre de helio de 2 L/h. Siempre se mantiene flujo de helio para evitar la condensación de amoniaco en la superficie del sólido.

La detección del amoniaco desorbido se efectúa con un cromatógrafo Gow Mac Serie 580 equipado con detector de conductividad de térmica y su cuantificación se efectúa al integrar el área bajo la curva desde 140 °C hasta la temperatura máxima señalada según el material analizado. Los resultados se reportan como moles de NH₃ desorbidos por gramo de catalizador.

Anexo 4. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Se utilizan para el análisis los equipos Nicolet modelos 170-SX y 710 controlados ambos por una unidad de procesamiento de datos Nicolet 660, equipados con celdas de vidrio pyrex y ventanas de CaF₂, acopladas a líneas de vacío y líneas de manejo de gases.

Piridina adsorbida

La técnica de espectroscopía infrarroja permite determinar la naturaleza de los sitios ácidos Brønsted y Lewis mediante la adsorción de moléculas básicas como la piridina (126). Otras moléculas o grupos adsorbidos también puede determinarse por las vibraciones y rotaciones de estas especies adsorbidas en sitios específicos de la superficie del sólido, por ejemplo, los grupos OH sobre sitios ácidos superficiales así como el CO sobre partículas metálicas de platino, paladio o níquel.

Para los análisis de adsorción se utiliza piridina grado espectrofotométrico Merck y como estándares internos Sílice y Zeolita UCI.

El procedimiento utilizado consiste de lo siguiente:

1. Las muestras son molidas en mortero de ágata y pastilladas sin aglutinantes en una pastilladora de 13 mm de diámetro aplicando la presión necesaria (aproximadamente 7 ton.) para obtener superficies homogéneas con el espesor adecuado que permita la transmisión del haz y observar la señal del interferograma en la pantalla del monitor.
2. La muestra así preparada se coloca en un portamuestras de acero inoxidable y este a su vez, en una celda de vidrio pyrex con ventanas de CaF_2 equipada con termopares tipo K.
3. Se utiliza un sistema de calentamiento controlado por un programador de temperatura (West modelo 2050) para los procesos térmicos aplicados a los materiales.
4. Una vez colocada la celda en el compartimento de muestras del espectrofotómetro, ésta es alineada hasta lograr que el haz del láser de referencia pase por el centro de la muestra y la señal del interferograma en la pantalla sea óptima.
5. El número de barridos depende de la homogeneidad de la pastilla y puede ser desde un mínimo de 50 hasta un máximo de 200. Dependiendo de la naturaleza del material, se hace un pretratamiento en vacío (10^{-6} Torr) a una temperatura que permita extraer el agua de hidratación de la muestra y que no modifique la estructura de la misma. La temperatura más comúnmente utilizada para esta etapa es de 400 °C con velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El tiempo de tratamiento depende del tipo de la muestra y se toma como criterio la banda ancha intensa que aparece en la región alrededor de los 3400 cm^{-1} la cual al ser removida, permite observar los grupos OH estructurales de los materiales cuando los hay. Estas señales también son de gran importancia en el análisis de la estructura del material y en la generación de sitios Brönsted-Lewis.
6. Después del tratamiento, la adsorción de piridina se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 30 min para luego ser extraído el exceso con vacío durante media hora. El primer espectro es tomado después de este tiempo para luego ser tomados los siguientes a diferentes temperaturas.

Se toman las absorbancias integradas de las bandas a 1545 cm^{-1} (Brönsted) y 1450 cm^{-1} (piridina coordinada) para las diferentes temperaturas. En la región del espectro de $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones del anillo aromático de la piridina) aparecen otras bandas cuyo análisis permite comprender más la naturaleza de los sitios activos del material pero sólo las señales mencionadas son tomadas en cuenta para los cálculos.

Debe hacerse notar que para moléculas adsorbidas, se consideran como quimisorbidas solamente aquellas presentes en el espectro por arriba de los 200 °C (verdaderos sitios Lewis), aunque la distribución a bajas temperaturas también es importante para la caracterización de los materiales. Es por esto último que a la banda a 1450 cm^{-1} se asigna en general como "piridina coordinada" (65).

Obtención de la concentración de acidez Brönsted y Lewis

De acuerdo a la ley de Lambert-Beer la absorbancia es:

$$A = \varepsilon C D \quad (1)$$

Integrando la ecuación 1, tenemos:

$$A_I = \varepsilon_I C D \quad (2)$$

Donde:

A=Absorbancia

ε = Coeficiente de extinción molar.

C= Concentración.

D= Espesor de la pastilla.

A_I =Absorbancia Integrada

ε_I = Coeficiente de extinción molar integrado.

Emeis (73) determinó experimentalmente que la variación de la absorbancia es proporcional a cantidad de piridina adsorbida por lo que la pendiente puede ser escrita como sigue:

$$m = \frac{\Delta A_I}{\Delta Pa} \frac{cm^{-1}}{\mu mol} \quad (3)$$

Donde:

m=Pendiente.

Pa=Piridina adsorbida.

La ley de Beer proporciona para cada catalizador una sola ecuación:

$$3.14r^2 \left[\left[\frac{m}{\varepsilon_I} \right]_B + \left[\frac{m}{\varepsilon_I} \right]_L \right] = 1 \quad (4)$$

La solución de la ecuación anterior proporciona los siguientes resultados:

$$\varepsilon_I(B)_{1545 \text{ cm}^{-1}} = 1.3159 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$$

$$\varepsilon_I(L)_{1450 \text{ cm}^{-1}} = 1.4158 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$$

La concentración de la especie por cm^2 de pastilla es:

$$\Phi = C D \frac{\text{milimol}}{\text{cm}^2} \quad (5)$$

Sustituyendo (5) en (2):

$$\Phi = \frac{A_I}{\varepsilon_I} \quad (6)$$

Particularizando para Brönsted y Lewis:

$$\Phi = \frac{A_{I(B)}}{\varepsilon_{I(B)}} \quad (6.1)$$

$$\Phi = \frac{A_{I(L)}}{\varepsilon_{I(L)}} \quad (6.2)$$

Los valores de Φ de piridina en sitios Brönsted y Lewis no fueron conocidos por separado pero su suma es igual a $\Phi(\text{Piridina})$, generándose las siguientes ecuaciones:

$$\Phi(\text{Piridina en sitios Brönsted}) + \Phi(\text{Piridina en sitios Lewis}) = \Phi(\text{Piridina}) \quad (7)$$

$$\Phi(\text{Piridina}) = Pa/3.14r^2 \quad (8)$$

Sustituyendo en ecuaciones (6.1), (6.2) y (8) en (7):

$$\left[\frac{A_I}{\varepsilon_I} \right]_B + \left[\frac{A_I}{\varepsilon_I} \right]_L = \frac{Pa}{3.14r^2} \quad (9)$$

La cantidad de piridina por gramo de catalizador © es obtenida dividiendo (Φ) por el peso por cm^2 de la pastilla, empleando la ecuación (6) y los valores de ε_I , se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$C_{(\text{piridina en sitios Brönsted})} = \frac{\frac{A_I}{\varepsilon_I}}{\frac{Ap}{W}}$$

$$C_{(\text{piridina en sitios Brönsted})} = \frac{(A_I * Ap)}{1.3159W}$$

$$C_{(\text{piridina en sitios Lewis})} = \frac{(A_I * Ap)}{1.4158W}$$

Donde:

Φ = Concentración de la especie por cm^2 de pastilla.

W = Peso de la pastilla (g).

r = radio de la pastilla. (cm)

Ap = Area de la pastilla (cm^2)

Ejemplo:

$$A_{I(B)}=0.12$$

$$A_{I(L)}=0.12$$

$$A_p = \pi r^2 = \pi (0.65)^2 = 1.3273 \text{ cm}^2$$

$$W = 0.0098 \text{ g}$$

$$C_{(\text{piridina en sitios Brönsted})} = \frac{(A_I * A_p)}{1.3159W}$$

$$C_{(\text{piridina en sitios Brönsted})} = (0.12 * 1.3273) / (1.3159 * 0.0098) = 12.35 \frac{\mu\text{mol}}{\text{gr}}$$

$$C_{(\text{piridina en sitios Lewis})} = \frac{(A_I * A_p)}{1.4158W}$$

$$C_{(\text{piridina en sitios Lewis})} = (8.01 * 1.3273) / (1.4158 * 0.0098) = 766.25 \frac{\mu\text{mol}}{\text{gr}}$$

Muestras soportadas en KBr

Además del estudio de adsorción de piridina, se efectuó el análisis de las muestras de zeolita beta soportadas sobre KBr empleando el equipo detallado en el punto anterior.

Esta técnica está limitada a bajas temperaturas a fin de evitar un intercambio iónico entre las especies de la pastilla, especialmente en presencia de agua adsorbida. Cualquier tratamiento térmico deberá ser realizado antes del mezclado y pastillado. El uso de pastillas autosoportadas está limitado a aquellas extremadamente delgadas (1-5 mg) a fin de obtener suficiente transmisión.

Se mezcla una pequeña cantidad de la muestra de zeolita con polvo de KBr, se prepara la pastilla y se carga en la celda de análisis. Para este análisis, no se efectuó ningún pretratamiento de incremento en la temperatura. Únicamente se efectúa un vacío y se toma el espectro a temperatura ambiente. Se estudia la región media del infrarrojo, para identificación de grupos OH y vibraciones características de la estructura de la zeolita.

Análisis de espectroscopía infrarroja de la adsorción de CO.

Se efectuaron los análisis de espectrometría infrarroja de la adsorción de CO a temperatura ambiente utilizando un equipo Nicolet 320 con una resolución de 2 cm^{-1} y un detector MCT de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Se prepara la pastilla autosoportada en la prensa a una presión de 7 Ton.
2. Se degasifica y reduce la pastilla del catalizador in situ en la celda a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche.

3. Se degasifica la pastilla a alta temperatura durante dos horas como mínimo, se efectúa vacío y se toma un espectro.
4. Se adsorben 20 Torr de CO temperatura ambiente.
6. Se toman espectros de esta muestra a diferentes tiempos.
7. Se desorbe el CO en vacío y se toman espectros a diferentes temperaturas: ambiente, 50, 100, 150, 200, 300 y 350 °C, etc.

Anexo 5. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

La resonancia magnética nuclear se basa en las transiciones inducidas entre los niveles energéticos de spin de ciertos núcleos atómicos en un campo magnético. La principal aplicación del NMR está basada en la observación de la frecuencia de transición de un núcleo atómico en un determinado ambiente químico o estructural. Dado que las distintas transiciones de desplazamientos químicos del núcleo del mismo elemento residente en diferentes ambientes se pueden obtener por NMR, es posible obtener valiosa información de la estructura, conformación y dinámica del sistema.

El análisis de ^{27}Al MAS NMR de las muestras estudiadas en este trabajo, fue efectuado a una frecuencia de 78.21 MHz en un espectrómetro Bruker ASX-300 sobre las muestras almacenadas a condiciones ambientales sin control de hidratación, utilizando una velocidad de rotación de 12 KHz, y una solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como referencia externa.

Los análisis de ^{133}Cs y ^6Li MAS NMR fueron efectuados en un equipo Bruker ASX 400 utilizando oxígeno fisisorbido como agente paramagnético. Las muestras fueron pretratadas a 400 °C en vacío, posteriormente, se añadieron cantidades medidas de oxígeno al tubo de NMR de 5 mm. Finalmente, el tubo se sella para efectuar las mediciones de NMR utilizando una celda de prueba que permite girar los tubos sellados a una velocidad de 4 KHz.

Los experimentos de ^{133}Cs se realizaron a 52.49 MHz, con 1,500 barridos, la velocidad de giro fue de 3 KHz y pulsos de 5 μs con una solución 1M de CsCl como referencia externa. Los experimentos con ^6Li se realizaron a 58.88 MHz, con 6,000 barridos, el ancho del pulso fue de 10 μs , la velocidad de giro de 3 KHz y pulsos retardados de 10 s, se empleo una solución 1 M de LiCl. Para girar las muestras se utilizó una sonda casera de diseño especial (60).

Anexo 6. Propiedades Texturales

La determinación de las propiedades texturales nos permiten tener la información del espacio bidimensional (área específica) y tridimensional (distribución de volumen de poro) de una muestra sólida. Para tener esta información existen varios métodos, en nuestro caso se utilizó el método estático. Como su nombre lo indica, toma puntos de equilibrio los cuales se caracterizan por medio de la presión a temperatura constante.

La cantidad de gas necesaria para formar una capa monomolecular sobre la superficie del sólido puede ser determinada por mediciones de volumen del gas adsorbido mientras se incrementa la presión en pequeños incrementos a temperatura constante. La ecuación BET relaciona el volumen de gas adsorbido, la presión aplicada P y la presión de saturación P_i . De la pendiente y la ordenada al origen de la curva el volumen de la capa monomolecular puede calcularse y ser convertida a área específica dividida por el grosor de la capa.

La velocidad de desorción de un gas de una superficie totalmente cubierta mientras se disminuye la presión, muestra la distribución de poros de la superficie. Esto es porque el gas está unido más fuertemente en los poros más pequeños. La teoría de adsorción relaciona la cantidad del gas desorbido de un poro de determinado tamaño con el cambio en la presión.

Las muestras son previamente preparadas a una temperatura de 350 °C, en vacío. Una vez que se logra la limpieza de la muestra se coloca en la estación de análisis para llevar a cabo la adsorción de nitrógeno gaseoso a una temperatura predeterminada (78 K) a medida que se logra el equilibrio se determina el volumen adsorbido, de ahí se cambia a una presión mayor. Todo esto se realiza a la temperatura del nitrógeno líquido.

El tratamiento de los datos involucra la presión y el volumen, tomando en cuenta lo siguiente:

La ecuación de BET para la determinación de área específica, Método ASTM-3663.

Método BJH para la determinación de la distribución de tamaño de poro. Método ASTM-4222.

Existe la opción de construir la rama de desorción con lo que es posible determinar su respectiva distribución de tamaño de poro. Cuando se determina la rama de adsorción seguida de la rama de desorción, forma el ciclo de histéresis y de aquí, es posible obtener información sobre el tipo de poro que presenta la muestra.

Para efectuar estas determinaciones, se empleó un equipo ASAP 2000.

Anexo 7. Quimisorción de Hidrógeno

La dispersión de platino de los catalizadores preparados es determinada por quimisorción de hidrógeno a temperatura ambiente, de acuerdo al siguiente procedimiento.

1. Se lava la celda de adsorción con agua y se seca con aire.
2. Se pesa la cantidad de muestra, se recomienda que sea al menos de 500 mg.
3. Se carga el catalizador en la celda de adsorción.
4. Se efectúa vacío a la muestra y al equipo en general.

5. Se asegura una atmósfera de hidrógeno en el sistema, purgando previamente y estableciendo un flujo de este gas a la muestra y al equipo en general. Checar flujo en el equipo de burbujeo.
6. Dejar en estas en estas condiciones durante dos horas al menos.
7. A fin de eliminar el efecto de una posible oxidación parcial del catalizador durante su transferencia a la celda, se alcanzan condiciones de reducción del catalizador. Se inicia el calentamiento en la muestra a la velocidad establecida con flujo de hidrógeno hasta la temperatura de reducción (450 °C), cuidando ubicar adecuadamente el termopar.
8. Continuar la reducción del catalizador. Checar la presión en la muestra (existe una pequeña disminución por la expansión del volumen y por el consumo de hidrógeno. Anotar la presión inicial y final de la reducción.
9. Mantener dos horas al menos.
10. Para limpieza de la superficie se efectúa el degasificado a una presión de 10^{-06} Torr. y temperatura de reducción, manteniendo estas condiciones durante toda la noche.
11. Enfriar la celda de adsorción hasta la temperatura ambiente.
12. Iniciar la adsorción de hidrógeno, añadiendo este gas cuidadosamente a presiones entre 10 y 250 Torr para la determinación de la cantidad total de hidrógeno, fuerte y débilmente absorbido. Después de este paso, las muestras se evacuan a 10^{-06} Torr para la remoción del hidrógeno débilmente absorbido. Una segunda isoterma se determina a temperatura ambiente en el mismo intervalo de presiones que la primera. La diferencia entre las dos isotermas de adsorción después de la extrapolación a presión cero, nos proporciona la cantidad de hidrógeno quimisorbido. La dispersión de platino se estima considerando una adsorción disociativa del hidrógeno sobre el metal.

Anexo 8. Análisis de Microcalorimetría

Análisis de Termogravimetría, térmico diferencial y calorimétrico con espectrometría de masas.

Utilizamos esta combinación de técnicas analíticas para determinar el desarrollo de los cambios en la composición de los catalizadores durante los tratamientos térmicos. Por ejemplo: El cambio de peso y la adsorción de calor durante el cambio de fase de la boehmita. Para el estudio de las temperaturas de calcinación y reducción, se añadió además el análisis de espectrometría de masas para la identificación de los compuestos desprendidos durante el tratamiento térmico. Gracias a los avances logrados en el diseño de los equipos de análisis, es posible efectuar estos análisis simultáneamente o sucesivamente disminuyendo los errores experimentales asociados al manejo de las muestras.

Se desarrollaron los análisis de microcalorimetría en un equipo DSC-PE7 modificado. De acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Se carga el catalizador en una celda de silicio y se instala en la celda de adsorción junto con el tubo de referencia.
2. Se efectúa la calcinación, oxidación o reducción de la muestra con el gas adecuado para cada una de ellas: argón, aire o mezcla de 5 % de H₂/Ar a 350 °C durante dos horas.
3. Se efectúa la degasificación de la muestra a alto vacío y alta temperatura (350 °C) y enfriamiento hasta 40 °C.
4. Se obtienen los registros de pérdida de peso, desprendimiento de calor e identificación de iones según la reacción efectuada.

Anexo 9. Pruebas de Microreacción

El diagrama de la planta de micro reactor empleada en las determinaciones de conversión de 2-propanol y n-heptano se muestra en la Figura 5.9.1 consiste básicamente de tres secciones. a) Sección de alimentación, b) Sección de reacción y c) Sección de análisis.

a). Sección de alimentación. La alimentación al reactor se puede hacer por dos caminos: por un cabezal de tres gases, nitrógeno, hidrógeno o aire, o bien una línea de adición directa de gas inerte. El efluente de cada una de estas líneas cuenta con rotámetros para medición de flujo así como líneas de desvío para el reactor y el saturador separadamente. Esto da la ventaja y comodidad de efectuar las operaciones de oxidación y reducción en el mismo lecho, disminuyendo el error experimental por manejo de muestras.

La alimentación del reactivo (2-propanol o n-heptano) se efectúa por arrastre con helio o hidrógeno. El hidrocarburo se deposita en el saturador por el que burbujea helio o hidrógeno a un flujo controlado y previamente determinado. La cantidad de 2-propanol o n-heptano arrastrado en la corriente de gas se establece por el control de temperatura del saturador. La presión de vapor establecida en el saturador se calcula por medio de ecuaciones de equilibrio de fases del tipo de F.D. Rossini (1947), suponiendo que la mezcla de salida del saturador está en equilibrio a la temperatura y presión, pudiéndose establecer la presión parcial y por consecuencia la concentración de 2-propanol o n-heptano a la entrada del reactor. El flujo de helio o hidrógeno se mide utilizando un equipo portátil o bien un equipo de burbujeo convencional.

b). Sección de reacción. El reactor de análisis es del tipo de lecho de vidrio poroso con un diámetro interno de aproximadamente 0.6 cm, equipado con termopozo. El reactor se aloja en un horno de resistencias eléctricas con controladores y registradores programables automáticos de temperatura, tiempo y velocidad de calentamiento con una precisión en la lectura de +/- 1 °C.

c). Sección de análisis. Consta de un cromatógrafo (Varian 3400 CX) equipado con detector de ionización de flama y columna capilar de 60 M de longitud por 0.13 mm de diámetro a una temperatura de 120 °C para las pruebas con 2-propanol y de 80 °C para las pruebas de conversión de n-heptano.

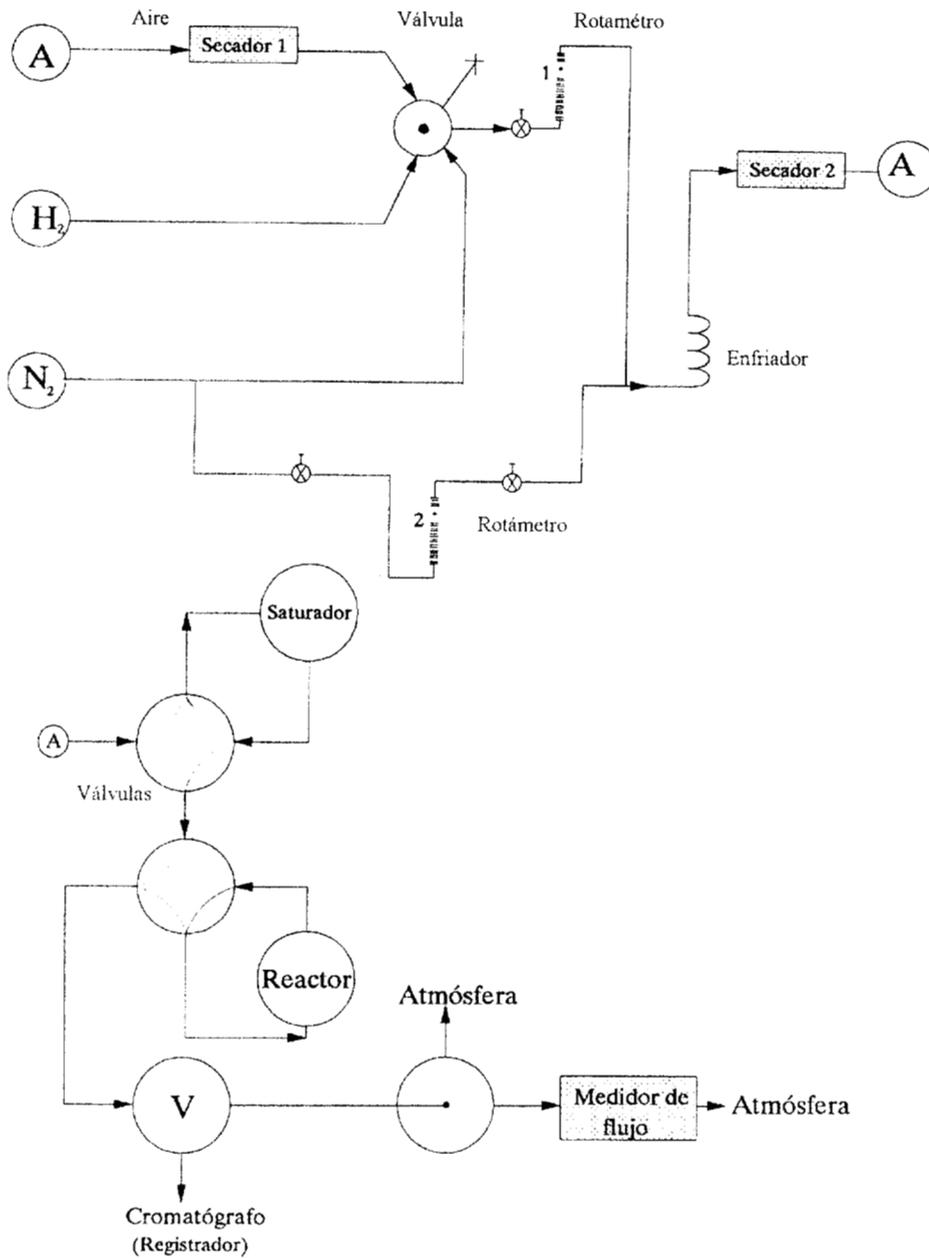


Figura 5.9.1 Diagrama de bloques de la planta de microreacción utilizada en las pruebas de conversión de n-heptano

Reacción de deshidratación de 2-propanol

Se cargan 100 mg de zeolita sobre la cama de vidrio poroso del micro reactor, el alcohol 2-propanol se alimenta por pulsos en fase gas utilizando helio seco como gas de arrastre, la temperatura del saturador se mantiene en 14 °C equivalentes a una composición de 2-propanol de 3.824 % mol. La corriente de salida se analiza en un cromatógrafo Shimadzu GC 8 A equipado con una columna de acero inoxidable (0.0318 m DI, y 2 m de longitud) empacada con Porapak. Las muestras son pretratadas hasta 450 °C en flujo de aire, la temperatura entonces se reduce hasta 150 °C y el alcohol se inyecta por pulsos.

El balance de materia para las pruebas de deshidratación de 2-propanol se establece con base en los siguientes datos:

Reacción de deshidratación de 2-propanol.

Temperatura amb.	20 °C	Temp. Saturador	14 °C
Presión Atmosférica	585 Torr	Flujo de hidrógeno	60 cm ³ /min
Relación He/2-prop	26.15 Molar	Peso de catalizador	100 mg.
Moles de helio/s	3.0233x10 ⁻⁰⁵	Mol de 2-propanol/s	1.2251x10 ⁻⁰⁶

Reacción de conversión de n-heptano

Se cargan 7 mg de zeolita sobre la cama de vidrio poroso del micro reactor, el n-heptano se alimenta de manera continua en fase gas utilizando hidrógeno como gas de arrastre, la temperatura del saturador se mantiene en 0 °C equivalentes a un flujo de 6.22933x10⁻⁰⁷ mol/s. La corriente de salida se analiza en un cromatógrafo Varian 3400 CX equipado con una columna de acero inoxidable (0.13 mm DI y 60 m de longitud). Las muestras son reducidas hasta 350 °C en flujo de hidrógeno, la temperatura entonces se incrementa hasta 150 °C y el n-heptano se inyecta de manera continua.

El balance de materia para las pruebas de conversión de n-heptano se establece con base en los siguientes datos:

Reacción de conversión de n-heptano

Temperatura amb.	20 °C	Temp. Saturador	0 °C
Presión Atmosférica	585 Torr	Flujo de hidrógeno	60 cm ³ /min
Relación H ₂ /nC ₇	51.43 molar	Peso de catalizador	7 mg.
Mol de H ₂ /s	3.0233x10 ⁻⁰⁵	Mol de nC ₇ /s	6.22933x10 ⁻⁰⁷

Anexo 10. Tablas de Resultados de actividad catalítica.

Las Tablas 5.10 mostradas a continuación contienen los resultados de los balances de materia calculados según las ecuaciones establecidas en el Capítulo 3.

Como se estableció en ese mismo capítulo, el balance de materia parte de las composiciones de cada uno de los productos a la salida del reactor. Esta composición es calculada a partir de las áreas relativas de cada componente corregidas por los factores de sensibilidad del detector de ionización de flama reportados por Dietz (118), ecuación 7. Con esta composición (ecuación 8), es posible calcular el peso molecular de la mezcla de salida. Tomando como base el peso de n-heptano alimentado e igual al de salida, se calcula el número de moles de cada componente en el efluente del reactor. El rendimiento de cada componente (ecuación 9) se calcula a partir de esta composición.

Con esta información es posible calcular la conversión (ecuación 10), la actividad por sitio TON (ecuación 6) y las relaciones de selectividad ya definidas (119) (ecuaciones 11 a 15) que nos permiten comparar el comportamiento de cada uno de los catalizadores

Tabla 5.10.1 Resultados de la conversión de n heptano del catalizador ZBPTi3.

Concentración (% mol) de cada uno de los productos a la salida del reactor y peso molecular del producto total.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCyC6	TOL	PMm
5	52.7	0.6	1.1	0.7	9.2	8.0	0.6	22.2	0.0	4.9	73.7
35	56.8	0.5	1.0	0.0	8.1	6.9	0.2	22.7	0.0	3.8	71.8
65	55.7	0.2	0.6	1.0	7.8	6.8	0.3	23.4	0.4	3.8	72.4
95	56.1	0.0	0.4	0.9	8.1	6.7	0.0	24.1	0.0	3.7	72.2
125	55.2	0.0	0.6	1.0	7.9	6.7	0.3	24.8	0.0	3.5	72.7
155	55.3	0.0	0.6	0.8	7.9	7.0	0.3	24.6	0.0	2.5	71.7
185	54.8	0.0	0.6	0.9	7.9	6.8	0.3	24.8	0.2	3.7	72.8

Número de moles de cada uno de los componentes a la salida del reactor.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCyC6	TOL	SUMA
5	2.55E-07	2.90E-09	9.30E-09	5.92E-09	7.78E-08	6.76E-08	5.07E-09	1.88E-07	0.00E+00	4.14E-08	6.52E-07
35	2.82E-07	2.48E-09	8.68E-09	0.00E+00	7.03E-08	5.99E-08	1.74E-09	1.97E-07	0.00E+00	3.30E-08	6.55E-07
65	2.74E-07	9.84E-10	5.17E-09	8.61E-09	6.71E-08	5.85E-08	2.58E-09	2.01E-07	3.44E-09	3.27E-08	6.55E-07
95	2.77E-07	0.00E+00	3.45E-09	7.76E-09	6.99E-08	5.78E-08	0.00E+00	2.08E-07	0.00E+00	3.19E-08	6.55E-07
125	2.70E-07	0.00E+00	5.14E-09	8.57E-09	6.77E-08	5.74E-08	2.57E-09	2.13E-07	0.00E+00	3.00E-08	6.54E-07
155	2.75E-07	0.00E+00	5.21E-09	6.95E-09	6.88E-08	6.08E-08	2.61E-09	2.14E-07	0.00E+00	2.17E-08	6.54E-07
185	2.68E-07	0.00E+00	5.13E-09	7.70E-09	6.76E-08	5.82E-08	2.57E-09	2.12E-07	1.71E-09	3.16E-08	6.54E-07

Rendimiento (%mol) de cada uno de los componentes del producto incluyendo al n-heptano.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCyC6	TOL	CONV
5	39.03	0.44	1.43	0.91	11.92	10.37	0.78	28.77	0.00	6.35	71.23
35	43.02	0.38	1.33	0.00	10.74	9.15	0.27	30.09	0.00	5.04	69.91
65	41.86	0.15	0.79	1.32	10.26	8.94	0.39	30.77	0.53	5.00	69.23
95	42.20	0.00	0.53	1.18	10.66	8.82	0.00	31.73	0.00	4.87	68.27
125	41.32	0.00	0.79	1.31	10.35	8.78	0.39	32.49	0.00	4.58	67.51
155	41.97	0.00	0.80	1.06	10.49	9.30	0.40	32.67	0.00	3.32	67.33
185	40.93	0.00	0.78	1.18	10.32	8.89	0.39	32.41	0.26	4.84	67.59

Selectividad (% mol) y TON (moléculas/sitio*seg).

t min	Sa	Si	Sc	Suma	Sh	TON	2mC6/3mC6
5	20.0	77.6	2.4	100.0	2.6	4.4	1.2
35	19.0	80.0	1.0	100.0	2.4	4.3	1.2
65	18.4	78.3	3.4	100.0	1.4	4.3	1.1
95	18.7	81.3	0.0	100.0	0.8	4.2	1.2
125	17.5	81.0	1.5	100.0	1.2	4.2	1.2
155	13.1	85.3	1.6	100.0	1.2	4.1	1.1
185	18.1	79.4	2.5	100.0	1.2	4.2	1.2

Tabla 5.10.2 Resultados de la conversión de n-heptano del catalizador ZBPtH3Cs.

Concentración (%mol) de cada uno de los productos a la salida del reactor y peso molecular del producto total.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	PMm
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.0	1.0	1.0	99.9
35	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.0	1.0	1.0	99.9
65	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.1	0.9	0.0	100.0
95	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0
125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.8	1.2	0.0	100.0
155	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.3	0.7	0.0	100.0
185	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	0.3	0.0	100.0

Número de moles de cada uno de los componentes a la salida del reactor.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	SUMA
5	0.00E+00	6.11E-07	6.24E-09	6.24E-09	6.24E-07						
35	0.00E+00	6.11E-07	6.24E-09	6.24E-09	6.24E-07						
65	0.00E+00	6.17E-07	5.61E-09	0.00E+00	6.23E-07						
95	0.00E+00	6.23E-07	0.00E+00	0.00E+00	6.23E-07						
125	0.00E+00	6.16E-07	7.48E-09	0.00E+00	6.23E-07						
155	0.00E+00	6.19E-07	4.36E-09	0.00E+00	6.23E-07						
185	0.00E+00	6.21E-07	1.87E-09	0.00E+00	6.23E-07						

Rendimiento (%mol) de cada uno de los componentes del producto incluyendo al n-heptano.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	CONV
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	98.00	1.00	1.00	2.00
35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	98.00	1.00	1.00	2.00
65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.10	0.90	0.00	0.90
95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
125	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	98.80	1.20	0.00	1.20
155	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.30	0.70	0.00	0.70
185	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.70	0.30	0.00	0.30

Selectividad (%mol) y TON (moléculas/sitio*seg).

t min	Sa	Si	Sc	Suma	Sh	TON	2mC6/3mC6
5	50.00	0.00	50.00	100.00	0.00	0.20	0.00
35	50.00	0.00	50.00	100.00	0.00	0.20	0.00
65	0.00	0.00	100.00	100.00	0.00	0.09	0.00
95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
125	0.00	0.00	100.00	100.00	0.00	0.12	0.00
155	0.00	0.00	100.00	100.00	0.00	0.07	0.00
185	0.00	0.00	100.00	100.00	0.00	0.03	0.00

Tabla 5.10.3 Resultados de la conversión de n-heptano del catalizador ZBPtiii3LI.

Concentración (% mol) de cada uno de los productos a la salida del reactor y peso molecular del producto total.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	PMm
5	1.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4	91.5	4.9	1.4	99.2
35	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.1	1.6	0.9	99.7
65	1.0	0.4	0.0	0.0	0.3	0.3	0.3	95.0	2.0	0.7	99.4
95	0.6	0.3	0.1	0.0	0.2	0.4	0.3	95.5	1.9	0.7	99.6
125	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.1	1.8	0.7	99.7
155	0.9	0.1	0.0	0.0	0.2	0.4	0.3	95.4	2.2	0.5	99.5
185	0.6	0.1	0.0	0.0	0.3	0.4	0.3	95.9	1.9	0.5	99.6

Número de moles de cada uno de los componentes a la salida del reactor.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	SUMA
5	3.59E-09	1.43E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.51E-09	2.51E-09	5.74E-07	3.08E-08	8.79E-09	6.24E-07
35	1.43E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.07E-07	1.00E-08	5.62E-09	6.24E-07
65	3.58E-09	1.43E-09	0.00E+00	0.00E+00	1.88E-09	1.88E-09	1.88E-09	5.96E-07	1.25E-08	4.39E-09	6.23E-07
95	2.15E-09	1.07E-09	6.26E-10	0.00E+00	1.25E-09	2.50E-09	1.88E-09	5.98E-07	1.19E-08	4.38E-09	6.23E-07
125	1.43E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.07E-07	1.12E-08	4.37E-09	6.24E-07
155	3.22E-09	3.58E-10	0.00E+00	0.00E+00	1.25E-09	2.51E-09	1.88E-09	5.98E-07	1.38E-08	3.13E-09	6.24E-07
185	2.14E-09	3.57E-10	0.00E+00	0.00E+00	1.88E-09	2.50E-09	1.88E-09	6.00E-07	1.19E-08	3.13E-09	6.24E-07

Rendimiento (%mol) de cada uno de los componentes del producto incluyendo al n-heptano.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	CONV
5	0.57	0.23	0.00	0.00	0.00	0.40	0.40	92.05	4.93	1.41	7.95
35	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.27	1.60	0.90	2.73
65	0.57	0.23	0.00	0.00	0.30	0.30	0.30	95.57	2.01	0.70	4.43
95	0.34	0.17	0.10	0.00	0.20	0.40	0.30	95.87	1.91	0.70	4.13
125	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.27	1.80	0.70	2.73
155	0.52	0.06	0.00	0.00	0.20	0.40	0.30	95.81	2.21	0.50	4.19
185	0.34	0.06	0.00	0.00	0.30	0.40	0.30	96.19	1.91	0.50	3.81

Selectividad (%mol) y TON (moléculas/sitio*seg).

t min	Sa	Si	Sc	Suma	Sh	TON	2mC6/3mC6
5	19.72	5.63	74.65	100.00	10.13	0.51	0.00
35	36.00	0.00	64.00	100.00	8.38	0.18	0.00
65	19.44	16.67	63.89	100.00	18.18	0.29	1.00
95	19.44	19.44	61.11	100.00	12.50	0.27	0.50
125	28.00	0.00	72.00	100.00	8.38	0.18	0.00
155	13.89	16.67	69.44	100.00	13.70	0.27	0.50
185	14.71	20.59	64.71	100.00	10.53	0.25	0.75

Tabla 5.10.4 Resultados de la conversión de n-heptano del Catalizador ZBCs2Pt.

Concentración (%mol) de cada uno de los productos a la salida del reactor y peso molecular del producto total.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	PMm
5	0.80	0.20	0.00	0.00	2.00	2.00	0.40	90.90	1.20	2.50	99.3
35	0.70	1.00	0.20	0.00	1.00	2.00	0.10	92.60	0.80	1.60	99.4
65	0.20	0.10	0.00	0.00	1.90	1.70	0.00	94.10	0.70	1.30	99.8
95	0.40	0.00	0.00	0.00	2.00	1.70	0.30	93.70	0.70	1.20	99.7
125	0.50	0.00	0.00	0.00	1.70	1.60	0.30	94.10	0.60	1.20	99.6
155	0.60	0.00	0.00	0.00	1.80	1.80	0.30	93.90	0.60	1.00	99.6
185	0.60	0.00	0.00	0.00	1.80	1.80	0.30	93.90	0.60	1.00	99.6

Número de moles de cada uno de los componentes a la salida del reactor.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	SUMA
5	2.87E-09	7.17E-10	0.00E+00	0.00E+00	1.25E-08	1.25E-08	2.51E-09	5.70E-07	7.52E-09	1.57E-08	6.24E-07
35	2.51E-09	3.58E-09	1.25E-09	0.00E+00	6.27E-09	1.25E-08	6.27E-10	5.80E-07	5.02E-09	1.00E-08	6.22E-07
65	7.14E-10	3.57E-10	0.00E+00	0.00E+00	1.19E-08	1.06E-08	0.00E+00	5.88E-07	4.37E-09	8.12E-09	6.24E-07
95	1.43E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.25E-08	1.06E-08	1.87E-09	5.86E-07	4.37E-09	7.50E-09	6.24E-07
125	1.79E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.06E-08	1.00E-08	1.88E-09	5.88E-07	3.75E-09	7.50E-09	6.24E-07
155	2.14E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.13E-08	1.13E-08	1.88E-09	5.87E-07	3.75E-09	6.25E-09	6.24E-07
185	2.14E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.13E-08	1.13E-08	1.88E-09	5.87E-07	3.75E-09	6.25E-09	6.24E-07

Rendimiento (%mol) de cada uno de los componentes del producto incluyendo al n-heptano.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	CONV
5	0.46	0.11	0.00	0.00	2.01	2.01	0.40	91.29	1.21	2.51	8.71
35	0.40	0.58	0.20	0.00	1.01	2.01	0.10	93.28	0.81	1.61	6.72
65	0.11	0.06	0.00	0.00	1.90	1.70	0.00	94.22	0.70	1.30	5.78
95	0.23	0.00	0.00	0.00	2.00	1.70	0.30	93.86	0.70	1.20	6.14
125	0.29	0.00	0.00	0.00	1.70	1.60	0.30	94.30	0.60	1.20	5.70
155	0.34	0.00	0.00	0.00	1.80	1.80	0.30	94.14	0.60	1.00	5.86
185	0.34	0.00	0.00	0.00	1.80	1.80	0.30	94.14	0.60	1.00	5.86

Selectividad (% mol) y TON (moléculas/sitio*seg).

t min	Sa	Si	Sc	Suma	Sh	TON	2mC6/3mC6
5	30.86	49.38	19.75	100.00	6.59	0.61	1.00
35	28.07	56.14	15.79	100.00	14.56	0.47	0.50
65	23.21	64.29	12.50	100.00	2.97	0.41	1.12
95	20.34	62.71	16.95	100.00	3.73	0.43	1.18
125	22.22	61.11	16.67	100.00	5.03	0.40	1.06
155	18.18	65.45	16.36	100.00	5.87	0.41	1.00
185	18.18	65.45	16.36	100.00	5.87	0.41	1.00

Tabla 5.10.5 Resultados de la conversión de n-heptano del Catalizador ZBLI1Pt.

Concentración (%mol) de cada uno de los productos a la salida del reactor y peso molecular del producto total.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	PMm
5	7.60	0.50	1.70	0.30	15.80	13.50	1.00	55.90	0.00	3.70	95.9
35	7.60	0.60	1.20	0.40	15.20	13.10	0.60	58.10	0.40	2.70	95.9
65	7.00	0.00	1.40	0.00	15.00	12.80	0.80	60.50	0.00	2.50	96.4
95	6.70	0.40	1.20	0.00	14.80	12.70	0.80	61.20	0.00	2.20	96.5
125	6.10	0.50	1.30	0.30	14.70	12.50	0.80	61.30	0.20	2.30	96.7
155	5.80	0.70	1.40	0.00	14.40	12.20	0.90	62.50	0.00	2.10	96.9
185	6.00	0.40	1.20	0.40	14.40	12.20	0.80	62.20	0.30	2.10	96.8

Número de moles de cada uno de los componentes a la salida del reactor.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	SUMA
5	2.82E-08	1.86E-09	1.10E-08	1.95E-09	1.03E-07	8.77E-08	6.50E-09	3.63E-07	0.00E+00	2.40E-08	6.27E-07
35	2.82E-08	2.23E-09	7.80E-09	2.60E-09	9.88E-08	8.51E-08	3.90E-09	3.78E-07	2.60E-09	1.75E-08	6.26E-07
65	2.59E-08	0.00E+00	9.05E-09	0.00E+00	9.70E-08	8.28E-08	5.17E-09	3.91E-07	0.00E+00	1.62E-08	6.27E-07
95	2.47E-08	1.48E-09	7.75E-09	0.00E+00	9.56E-08	8.20E-08	5.17E-09	3.95E-07	0.00E+00	1.42E-08	6.26E-07
125	2.24E-08	1.84E-09	8.37E-09	1.93E-09	9.47E-08	8.05E-08	5.15E-09	3.95E-07	1.29E-09	1.48E-08	6.26E-07
155	2.13E-08	2.57E-09	9.00E-09	0.00E+00	9.26E-08	7.85E-08	5.79E-09	4.02E-07	0.00E+00	1.35E-08	6.25E-07
185	2.21E-08	1.47E-09	7.72E-09	2.57E-09	9.27E-08	7.85E-08	5.15E-09	4.00E-07	1.93E-09	1.35E-08	6.26E-07

Rendimiento (%mol) de cada uno de los componentes del producto incluyendo al n-heptano.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	CONV
5	4.50	0.30	1.76	0.31	16.37	13.99	1.04	57.91	0.00	3.83	42.09
35	4.51	0.36	1.24	0.41	15.77	13.59	0.62	60.28	0.41	2.80	39.72
65	4.12	0.00	1.44	0.00	15.46	13.20	0.82	62.37	0.00	2.58	37.63
95	3.95	0.24	1.24	0.00	15.26	13.10	0.83	63.12	0.00	2.27	36.88
125	3.59	0.29	1.34	0.31	15.13	12.86	0.82	63.08	0.21	2.37	36.92
155	3.41	0.41	1.44	0.00	14.81	12.55	0.93	64.29	0.00	2.16	35.71
185	3.53	0.24	1.23	0.41	14.81	12.54	0.82	63.95	0.31	2.16	36.05

Selectividad (% mol) y TON (moléculas/sitio*seg).

t min	Sa	Si	Sc	Suma	Sh	TON	2mC6/3mC6
5	10.28	86.94	2.78	100.00	11.39	2.45	1.17
35	8.04	88.99	2.98	100.00	12.24	2.31	1.16
65	7.69	89.85	2.46	100.00	10.96	2.19	1.17
95	6.94	90.54	2.52	100.00	11.35	2.15	1.17
125	7.17	89.72	3.12	100.00	10.51	2.15	1.18
155	6.77	90.32	2.90	100.00	10.70	2.08	1.18
185	6.69	89.81	3.50	100.00	10.43	2.10	1.18

Tabla 5.10.6 Resultados de la conversión de n-heptano del Catalizador ZBLI3Pt.

Concentración (%mol) de cada uno de los productos a la salida del reactor y peso molecular del producto total.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	PMm
5	14.90	0.00	0.00	0.00	1.30	1.00	0.00	82.40	0.40	0.00	92.7
35	15.00	0.00	0.00	0.00	1.20	0.70	0.10	82.90	0.00	0.10	92.6
65	14.00	0.00	0.00	0.00	1.30	0.90	0.10	83.40	0.20	0.10	93.1
95	14.10	0.00	0.00	0.00	1.10	1.00	0.00	83.50	0.30	0.00	93.1
125	13.80	0.00	0.00	0.00	1.40	0.90	0.10	83.50	0.30	0.00	93.2
155	14.00	0.00	0.00	0.00	1.20	0.90	0.00	83.60	0.30	0.00	93.1
185	13.80	0.00	0.00	0.00	1.20	0.80	0.10	83.70	0.40	0.00	93.2

Número de moles de cada uno de los componentes a la salida del reactor.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	SUMA
5	5.72E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.74E-09	6.72E-09	0.00E+00	5.54E-07	2.69E-09	0.00E+00	6.29E-07
35	5.76E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.07E-09	4.71E-09	6.72E-10	5.57E-07	0.00E+00	6.72E-10	6.29E-07
65	5.35E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.70E-09	6.02E-09	6.69E-10	5.58E-07	1.34E-09	6.69E-10	6.29E-07
95	5.39E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.36E-09	6.69E-09	0.00E+00	5.59E-07	2.01E-09	0.00E+00	6.29E-07
125	5.27E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	9.35E-09	6.01E-09	6.68E-10	5.58E-07	2.00E-09	0.00E+00	6.29E-07
155	5.35E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.03E-09	6.02E-09	0.00E+00	5.59E-07	2.01E-09	0.00E+00	6.29E-07
185	5.27E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.02E-09	5.35E-09	6.68E-10	5.59E-07	2.67E-09	0.00E+00	6.29E-07

Rendimiento (%mol) de cada uno de los componentes del producto incluyendo al n-heptano.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	CONV
5	9.10	0.00	0.00	0.00	1.39	1.07	0.00	88.02	0.43	0.00	11.98
35	9.16	0.00	0.00	0.00	1.28	0.75	0.11	88.60	0.00	0.11	11.40
65	8.51	0.00	0.00	0.00	1.38	0.96	0.11	88.72	0.21	0.11	11.28
95	8.58	0.00	0.00	0.00	1.17	1.06	0.00	88.87	0.32	0.00	11.13
125	8.38	0.00	0.00	0.00	1.49	0.96	0.11	88.75	0.32	0.00	11.25
155	8.51	0.00	0.00	0.00	1.28	0.96	0.00	88.94	0.32	0.00	11.06
185	8.38	0.00	0.00	0.00	1.28	0.85	0.11	88.96	0.43	0.00	11.04

Selectividad (% mol) y TON (moléculas/sitio*seg).

t min	Sa	Si	Sc	Suma	Sh	TON	2mC6/3mC6
5	0.00	85.19	14.81	100.00	75.92	0.90	1.30
35	4.76	90.48	4.76	100.00	80.32	0.85	1.71
65	3.85	84.62	11.54	100.00	75.47	0.84	1.44
95	0.00	87.50	12.50	100.00	77.05	0.83	1.10
125	0.00	85.19	14.81	100.00	74.49	0.84	1.56
155	0.00	87.50	12.50	100.00	76.92	0.83	1.33
185	0.00	80.00	20.00	100.00	75.93	0.83	1.50

Tabla 5.10.7 Resultados de la conversión de n-heptano del catalizador ZBCs2GAPt.

Concentración (%mol) de cada uno de los productos a la salida del reactor y peso molecular del producto total

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	PMm
5	0.0	0.0	0.0	0.0	3.7	3.6	0.4	89.6	0.3	2.4	99.8
35	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	3.5	0.3	90.6	0.3	1.7	99.9
65	0.6	0.2	0.0	0.0	3.1	3.3	0.3	90.7	0.3	1.5	99.5
95	0.6	0.0	0.0	0.0	3.3	3.5	0.3	90.9	0.0	1.4	99.6
125	0.7	0.0	0.0	0.0	3.5	3.4	0.2	90.7	0.0	1.5	99.5
155	0.8	0.3	0.0	0.0	3.2	3.2	0.2	90.9	0.0	1.4	99.5
185	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	3.4	0.0	91.7	0.0	1.3	99.9

Número de moles de cada uno de los componentes a la salida del reactor

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	SUMA
5	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.31E-08	2.25E-08	2.50E-09	5.59E-07	1.87E-09	1.50E-08	6.24E-07
35	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.25E-08	2.18E-08	1.87E-09	5.65E-07	1.87E-09	1.08E-08	6.24E-07
65	2.15E-09	7.15E-10	0.00E+00	0.00E+00	1.94E-08	2.07E-08	1.88E-09	5.69E-07	1.88E-09	9.39E-09	6.24E-07
95	2.14E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.06E-08	2.19E-08	1.88E-09	5.69E-07	0.00E+00	8.76E-09	6.24E-07
125	2.50E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.19E-08	2.13E-08	1.25E-09	5.69E-07	0.00E+00	9.39E-09	6.24E-07
155	2.86E-09	1.07E-09	0.00E+00	0.00E+00	2.00E-08	2.00E-08	1.25E-09	5.69E-07	0.00E+00	8.77E-09	6.23E-07
185	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.24E-08	2.12E-08	0.00E+00	5.72E-07	0.00E+00	8.11E-09	6.24E-07

Rendimiento (%mol) de cada uno de los componentes del producto incluyendo al n-heptano

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	CONV
5	0.00	0.00	0.00	0.00	3.70	3.60	0.40	89.60	0.30	2.40	10.40
35	0.00	0.00	0.00	0.00	3.60	3.50	0.30	90.60	0.30	1.70	9.40
65	0.34	0.11	0.00	0.00	3.11	3.31	0.30	91.01	0.30	1.51	8.99
95	0.34	0.00	0.00	0.00	3.31	3.51	0.30	91.13	0.00	1.40	8.87
125	0.40	0.00	0.00	0.00	3.51	3.41	0.20	90.97	0.00	1.50	9.03
155	0.46	0.17	0.00	0.00	3.22	3.22	0.20	91.33	0.00	1.41	8.67
185	0.00	0.00	0.00	0.00	3.60	3.40	0.00	91.70	0.00	1.30	8.30

Selectividad y TON

t min	Sa	Si	Sc	Suma	Sh	TON	2mC6/3mC6
5	23.08	70.19	6.73	100.00	0.00	0.55	1.03
35	18.09	75.53	6.38	100.00	0.00	0.50	1.03
65	17.65	75.29	7.06	100.00	5.10	0.48	0.94
95	16.47	80.00	3.53	100.00	3.88	0.47	0.94
125	17.44	80.23	2.33	100.00	4.44	0.48	1.03
155	17.50	80.00	2.50	100.00	7.28	0.46	1.00
185	15.66	84.34	0.00	100.00	0.00	0.44	1.06

Tabla 5.10.8 Resultados de la conversión de n-heptano del Catalizador ZBLi1GAPt.

Concentración (%mol) de cada uno de los productos a la salida del reactor y peso molecular del producto total.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	PMm
5	9.00	0.20	1.00	0.30	10.70	9.50	0.50	63.60	0.00	5.20	95.1
35	7.00	0.40	0.80	0.00	9.70	8.50	0.50	68.90	0.00	4.20	96.2
65	6.60	0.40	0.80	0.00	9.30	8.20	0.50	70.70	0.00	3.50	96.4
95	6.20	0.40	0.90	0.00	9.00	7.50	0.50	72.00	0.00	3.50	96.6
125	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
155	4.90	0.30	0.90	0.00	8.80	7.50	0.50	73.60	0.00	3.50	97.3
185	5.50	0.10	0.90	0.00	8.40	7.20	0.60	74.30	0.00	3.00	97.0

Número de moles de cada uno de los componentes a la salida del reactor.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	SUMA
5	3.37E-08	7.48E-10	6.55E-09	1.96E-09	7.01E-08	6.22E-08	3.27E-09	4.16E-07	0.00E+00	3.40E-08	6.29E-07
35	2.59E-08	1.48E-09	5.18E-09	0.00E+00	6.28E-08	5.51E-08	3.24E-09	4.46E-07	0.00E+00	2.72E-08	6.27E-07
65	2.44E-08	1.48E-09	5.17E-09	0.00E+00	6.01E-08	5.30E-08	3.23E-09	4.57E-07	0.00E+00	2.26E-08	6.27E-07
95	2.28E-08	1.47E-09	5.80E-09	0.00E+00	5.80E-08	4.84E-08	3.22E-09	4.64E-07	0.00E+00	2.26E-08	6.27E-07
125	0.00E+00										
155	1.79E-08	1.10E-09	5.76E-09	0.00E+00	5.64E-08	4.80E-08	3.20E-09	4.71E-07	0.00E+00	2.24E-08	6.26E-07
185	2.02E-08	3.67E-10	5.78E-09	0.00E+00	5.39E-08	4.62E-08	3.85E-09	4.77E-07	0.00E+00	1.93E-08	6.27E-07

Rendimiento (%mol) de cada uno de los componentes del producto incluyendo al n-heptano.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	CONV
5	5.35	0.12	1.04	0.31	11.14	9.89	0.52	66.21	0.00	5.41	33.79
35	4.13	0.24	0.83	0.00	10.02	8.78	0.52	71.16	0.00	4.34	28.84
65	3.89	0.24	0.82	0.00	9.59	8.45	0.52	72.89	0.00	3.61	27.11
95	3.65	0.24	0.93	0.00	9.26	7.72	0.51	74.10	0.00	3.60	25.90
125	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
155	2.86	0.18	0.92	0.00	9.00	7.67	0.51	75.28	0.00	3.58	24.72
185	3.22	0.06	0.92	0.00	8.61	7.38	0.61	76.13	0.00	3.07	23.87

Selectividad (% mol) y TON (moléculas/sitio*seg).

t min	Sa	Si	Sc	Suma	Sh	TON	2mC6/3mC6
5.0	19.1	79.0	1.84	100.00	16.197	1.66	1.13
35.0	17.7	80.2	2.11	100.00	15.141	1.41	1.14
65.0	15.7	82.1	2.24	100.00	15.209	1.33	1.13
95.0	16.4	81.3	2.34	100.00	14.983	1.27	1.20
125.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00
155.0	16.5	81.1	2.36	100.00	12.293	1.21	1.17
185.0	14.9	82.1	2.99	100.00	13.734	1.17	1.17

Tabla 5.10.9 Resultados de la conversión de n-heptano del Catalizador ZBLI3GAPT.

Concentración (%mol) de cada uno de los productos a la salida del reactor y peso molecular del producto total.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCyC6	TOL	PMm
5	1.30	0.10	0.40	0.20	5.60	5.60	0.40	82.40	0.20	3.80	99.0
35	0.90	0.00	0.30	0.00	4.80	4.60	0.30	86.40	0.10	2.60	99.3
65	1.70	0.00	0.40	0.00	4.60	4.40	0.40	86.10	0.20	2.20	99.3
95	1.00	0.00	0.00	0.00	4.50	4.30	0.00	88.10	0.00	2.10	99.3
125	0.80	0.00	0.30	0.00	4.00	4.00	0.30	88.30	0.40	1.90	99.4
155	1.10	0.00	0.00	0.00	4.30	3.90	0.30	88.50	0.10	1.80	99.3
185	1.00	0.00	0.40	0.00	4.20	4.00	0.30	88.60	0.60	0.90	99.4

Número de moles de cada uno de los componentes a la salida del reactor.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCyC6	TOL	SUMA
5	4.67E-09	3.59E-10	2.52E-09	1.26E-09	3.52E-08	3.52E-08	2.52E-09	5.18E-07	1.26E-09	2.39E-08	6.25E-07
35	3.22E-09	0.00E+00	1.88E-09	0.00E+00	3.01E-08	2.88E-08	1.88E-09	5.42E-07	6.27E-10	1.63E-08	6.25E-07
65	6.11E-09	0.00E+00	2.52E-09	0.00E+00	2.90E-08	2.77E-08	2.52E-09	5.42E-07	1.26E-09	1.38E-08	6.25E-07
95	3.58E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.82E-08	2.70E-08	0.00E+00	5.52E-07	0.00E+00	1.32E-08	6.24E-07
125	2.86E-09	0.00E+00	1.88E-09	0.00E+00	2.51E-08	2.51E-08	1.88E-09	5.53E-07	2.51E-09	1.19E-08	6.24E-07
155	3.94E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.70E-08	2.45E-08	1.88E-09	5.55E-07	6.27E-10	1.13E-08	6.24E-07
185	3.58E-09	0.00E+00	2.51E-09	0.00E+00	2.68E-08	2.51E-08	1.88E-09	5.55E-07	3.76E-09	5.64E-09	6.24E-07

Rendimiento (%mol) de cada uno de los componentes del producto incluyendo al n-heptano.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCyC6	TOL	CONV
5	0.75	0.06	0.40	0.20	5.63	5.63	0.40	82.90	0.20	3.82	17.10
35	0.52	0.00	0.30	0.00	4.82	4.62	0.30	86.73	0.10	2.61	13.27
65	0.98	0.00	0.40	0.00	4.63	4.43	0.40	86.73	0.20	2.22	13.27
95	0.57	0.00	0.00	0.00	4.52	4.32	0.00	88.48	0.00	2.11	11.52
125	0.46	0.00	0.30	0.00	4.01	4.01	0.30	88.60	0.40	1.91	11.40
155	0.63	0.00	0.00	0.00	4.32	3.92	0.30	88.92	0.10	1.81	11.08
185	0.57	0.00	0.40	0.00	4.22	4.02	0.30	88.98	0.60	0.90	11.02

Selectividad (% mol) y TON (moléculas/sitio*seg).

t min	Sa	Si	Sc	Suma	Sh	TON	2mC6/3mC6
5	23.46	72.84	3.70	100.00	4.71	1.29	1.00
35	20.47	76.38	3.15	100.00	3.89	1.00	1.04
65	18.03	77.05	4.92	100.00	7.38	1.00	1.05
95	19.27	80.73	0.00	100.00	4.98	0.87	1.05
125	17.43	76.15	6.42	100.00	4.03	0.86	1.00
155	17.31	78.85	3.85	100.00	5.70	0.83	1.10
185	8.65	82.69	8.65	100.00	5.21	0.83	1.05

Tabla 5.10.10 Resultados de la conversión de n-heptano del Catalizador GAPt1.

Concentración (%mol) de cada uno de los productos a la salida del reactor y peso molecular del producto total.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	PMm
5	0.20	0.20	0.00	0.00	0.70	1.00	0.80	92.20	1.50	3.40	99.6
35	0.40	0.10	0.00	0.00	0.50	0.80	0.40	94.90	1.00	1.90	99.6
65	0.20	0.10	0.00	0.00	0.50	0.70	0.50	95.30	0.90	1.80	99.7
95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70	0.00	96.80	0.90	1.60	99.9
125	0.00	0.10	0.00	0.00	0.40	0.60	0.40	96.50	0.60	1.40	99.9
155	0.00	0.20	0.00	0.00	0.50	0.50	0.30	96.70	0.70	1.10	99.9
185	0.00	0.20	0.00	0.00	0.50	0.50	0.30	96.70	0.70	1.10	99.9

Número de moles de cada uno de los componentes a la salida del reactor.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	SUMA
5	7.15E-10	7.15E-10	0.00E+00	0.00E+00	4.38E-09	6.28E-09	5.01E-09	5.77E-07	9.39E-09	2.13E-08	6.25E-07
35	1.43E-09	3.57E-10	0.00E+00	0.00E+00	3.13E-09	5.00E-09	2.50E-09	5.93E-07	6.25E-09	1.19E-08	6.24E-07
65	7.14E-10	3.57E-10	0.00E+00	0.00E+00	3.12E-09	4.37E-09	3.12E-09	5.95E-07	5.62E-09	1.12E-08	6.24E-07
95	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.37E-09	0.00E+00	6.04E-07	5.61E-09	9.98E-09	6.24E-07
125	0.00E+00	3.56E-10	0.00E+00	0.00E+00	2.50E-09	3.74E-09	2.50E-09	6.02E-07	3.74E-09	8.73E-09	6.24E-07
155	0.00E+00	7.13E-10	0.00E+00	0.00E+00	3.12E-09	3.12E-09	1.87E-09	6.03E-07	4.37E-09	6.86E-09	6.23E-07
185	0.00E+00	7.13E-10	0.00E+00	0.00E+00	3.12E-09	3.12E-09	1.87E-09	6.03E-07	4.37E-09	6.86E-09	6.23E-07

Rendimiento (%mol) de cada uno de los componentes del producto incluyendo al n-heptano.

t min	C3+C4	C6	22DMC5	23DMC5	2MC6	3MC6	ECYC5	C7	MCYC6	TOL	CONV
5	0.11	0.11	0.00	0.00	0.70	1.00	0.80	92.36	1.50	3.41	7.64
35	0.23	0.06	0.00	0.00	0.50	0.80	0.40	95.10	1.00	1.90	4.90
65	0.11	0.06	0.00	0.00	0.50	0.70	0.50	95.42	0.90	1.80	4.58
95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70	0.00	96.80	0.90	1.60	3.20
125	0.00	0.06	0.00	0.00	0.40	0.60	0.40	96.54	0.60	1.40	3.46
155	0.00	0.11	0.00	0.00	0.50	0.50	0.30	96.78	0.70	1.10	3.22
185	0.00	0.11	0.00	0.00	0.50	0.50	0.30	96.78	0.70	1.10	3.22

Selectividad (% mol) y TON (moléculas/sitio*seg).

t min	Sa	Si	Sc	Suma	Sh	TON	2mC6/3mC6
5	45.95	22.97	31.08	100.00	3.00	0.44	0.70
35	41.30	28.26	30.43	100.00	5.85	0.28	0.63
65	40.91	27.27	31.82	100.00	3.75	0.26	0.71
95	50.00	21.87	28.12	100.00	0.00	0.18	0.00
125	41.18	29.41	29.41	100.00	1.65	0.20	0.67
155	35.48	32.26	32.26	100.00	3.56	0.18	1.00
185	35.48	32.26	32.26	100.00	3.56	0.18	1.00

Capítulo

6

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

1. A. W. Culp Jr. "Process of Energy Conversion" McGraw Hill, New York 1980.
2. A. Corma en "Zeolites: Facts, figures, future" P. A. Jacobs, R. A. Van Santen (Eds.), Elsevier, Amsterdam 1989, 49.
3. J. P. Verduijn, P. E. Gelliengs U. S. Patent 5,300,720, 1994.
4. H. Ohashi, H. Katsuno, M. Sugimoto U. S. Patent 5,294,579, 1994.
5. R. M. Dessau, M. N. Harandi U. S. Patent 5,292,976, 1994.
6. J. Scherzer "Octane enhancing zeolite FCC catalysts" M. Dekker Inc. New York 1989.
7. B. W. Wojciechowski, A. Corma "Catalytic cracking" M. Dekker Inc. New York 1986.
8. J. G. Miller, R. G. Gatte U. S. Patent 5,302,567, 1994.
9. A. W. Chester, R. C. Wilson, S. M. Oleck, J. H. G. Yen, European Patent 0155822, A2 March 1985.
10. Y. Chen, W. E. Garwood, F. G. Dwyer, "Shape selective Catalysis in industrial applications", M. Dekker Inc. New York 1989, 157.
11. G. Gómez B. Memorias del Primer Seminario de la Industria de la Refinación, IMP, 1995.
12. S. Ramírez, P Schacht, Revista Mexicana del Petróleo, No. 340, 1993.
13. Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994, nov. 1997.
14. A. García, S. Ramírez, "Programa de computo del simulador simplificado utilizado en el proceso de Reformación de Naftas", IMP 1993.
15. O. Bermúdez, J. Olayo, S Ramírez, P. Vega, A. García "Manual de operación de catalizadores serie IMP-RNA", IMP 1991.
16. A. R. Greenwood U. S. Patent 3,652,231, 1972.
17. R. S. Rementeria, Memorias del Seminario de Reformación catalítica e Hidrotratamiento, IMIQ-Pemex-IMP, Salina Cruz, Oax., 1995.
18. R. L. Rachford, Memorias de la Primera Semana Internacional de Reformación Catalítica e Hidrotratamiento, Pemex-Refinación, Salamanca, Gto., 1995.
19. D. Ulmer, Memorias del Seminario de procesos catalíticos, Acreon-IFP, México, D. F. 1998.
20. S. E. Sánchez, S. Ramírez, Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, vol. XXI, 3, 1989.
21. Ch. J. Planck, E. J. Rosinski, U.S. Patent 3,140,249, 1964.
22. L. Moscou, Stud. Surf. Sci. Catal. **58** (1991) 1.
23. A. E. Schweizer U. S. Patent 4,992,401, 1991.
24. A. E. Schweizer U. S. Patent 4,992,158, 1991.

25. R. M. Dessau, R. D. Partridge, E. W. Valyocsik, J. C. Vartuli, U. S. Patent 4,935,566, 1990.
26. R. M. Dessau U. S. Patent 4,929,792, 1990.
27. S. B. McCullen, Y. P. Tso, S. S. Wong U. S. Patent 4,752,595, 1988.
28. D. H. Mohr, Ch. R. Wilson, A. S. Behan, R. L. Chiang, M. T. Staniulis, U. S. Patent 4,830,732, 1989.
29. T. D. Trowbridge, S. C. Fung U. S. Patent 4,839,320, 1989.
30. R. M. Dessau U. S. Patent 4,867,864, 1989.
31. Q. N. Le, P. H. Schipper, H. Owen U. S. Patent 5,100,534, 1992.
32. R. M. Dessau, E. W. Valyocsik U. S. Patent 4,882,040, 1989.
33. I. E. Maxwell *Catalysis Today*, **1** (1987) 385.
34. R.A. Munson, R.A. Sheppard, *Minerals Sci. Engng.*, **6**, No.1, (1974) 19.
35. E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991), 13.
36. W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher "Atlas of zeolite structure types, 4th Edition", IZA-SC, 1996.
37. N. O. Haag, N. Y. Chen, *Catalyst Design*, L. Louis Hegedous (Ed.) John Wiley & Sons, 1987.
38. M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, *Nature*, **332**, (1988), 249.
39. J.J Fripiat, *J. Phys. Chem.*, **69**, No.10, (1965), 3274.
40. R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, U. S. Patent 3,308,069, 1967.
41. L. J. Leu, L.Y. Hou, B. C. Kang, C. Li, S. T. Wu, J. C. Wu, *App. Catal.* **69** (1991) 49.
42. J. Perez-Pariente, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *Appl. Catal.*, **31**, (1987) 35.
43. P. G. Smirniotis, E. Ruckenstein, *J. Catal.* **140**, (1993) 526.
44. M. K. Rubin, U. S. Patent 5,164,169, 1992.
45. P. L. Buskens, L. R. M. Martens, G. M. K. Mathys, U. S. Patent 5,683,673 1997.
46. J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbaugh, *Zeolites* **8**, 446 (1988).
47. R. B. Borade, A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, **96**, (1992), 6729.
48. R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, A. Zecchina, G. Bellussi *Langmuir*, **12** (1996) 930.
49. M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, R. von Ballmoos, "Collection of simulated XRD power patterns for zeolites, 3rd Edition", IZA-SC, 1996.
50. E. M. Flanigen, "ACS Monograph 171" J. A. Rabo (Ed), 1976, 88.
51. E. Brunner, *Cat. Today* **38** (1997), 361.

52. I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W.O. Parker Jr., R. Millini, C. Perego, G. Bellusi., J. Phys. Chem., **98**, (1994), 4627.
53. J. Perez-Pariente, J. Sanz, V. Fornes, A. Corma, J. Catal., **124**, (1990), 217.
54. S. Dzwigaj, A. de Mallmann, D. Barthomeuf, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**, (1990), 431.
55. C. Jia, P. Massiani and D. Barthomeuf, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **89**(19) (1993), 3659.
56. E. Bourget-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula. Appl. Catal., **72**, (1991), 139.
57. F. Fajula, Stud. Surf. Sci. Catal., **97**, (1995), 133.
58. J. Plévert, L. C. de Ménorval, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Phys. Chem. B, **102**, (1998), 3412.
59. L. C. de Ménorval, J. Plévert, R. Dutartre, F. Di Renzo, F. Fajula, Proceedings of the 12th Int. Zeolite Conference, 5-10 July 1998, Baltimore, USA. En prensa.
60. F. Rachdi, J. Reichenbach, L. Firlej, P. Bernier, M. Ribet, R. Aznan, G. Zimmer, M. Helmie, M. Mehring, Solid State Comm., **87** (1993), 547.
61. J. F. Haw, J. B. Nicholas, T. Xu, L. W. Beck, D. B. Ferguson., Acc. Chem. Res., **29**, 6, (1996), 259.
62. M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, M. F. Alvarez, J. Datka, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **93**(8), (1997), 1661.
63. C. Paze, S. Bordiga, C. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina, J. of Phys. Chem., **101**, (1997), 4740.
64. T. Barzetti, Z. Selli, D. Moscotti, L. Forni, J. Chem. Soc. Farad. Trans., **92**, (1996), 1401.
65. B. H. Chiche, F. Fajula, E. Garrone, J. Catal., **146**, (1994), 460.
66. S.G. Hegde, R. Kumar, R. N. Bhat, P. Ratnasamy, Zeolites, **9**, (1989), 231.
67. J. Zheng, J. L. Dong, Q. H. Xu, Y. Liu, A. Z. Yan, Appl. Catal. A, **126**, (1995) 141.
68. H. B. Schwarz, S. Ernst, B. Knorr, G. Seiffert, R. Q. Snurr, B. Staudte, W. Weitkamp, J. Catal., **167**, (1997), 248.
69. M. Hunger, T. Horvath, J. Catal., **167**, (1997), 187.
70. F. J. Maldonado-Hódar, M. F. Ribeiro, J. M. Silva, A. P. Antunez, F. P. Ribeiro, J. Catal. **178** (1998) 1.
71. L. O. Almanza, T. Narbeshuber, P. D'Araujo, C. Naccache, Y. B. Taarit, Appl. Catal. A **178** (1999), 39.
72. J. A. Norcross, C. P. Slichter, J. H. Sinfelt, Catalysis Today, **53** (1999) 343.

73. C. A. Emeis, *J. Catal.*, **141**, (1993), 347.
74. J. W. Ward, "ACS Monograph 171" J. A. Rabo (Ed), 1976, 246.
75. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use", John Wiley & Sons, 1974.
76. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. J. Keiter "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Harper Collins College Publishers 1993, 36.
77. National Research Council, "Catalysis looks to the future", National Academic Press, Washington, D.C., 1992.
78. R. L. K. Matsumoto U. S. Patent 5,686,150, 1997.
79. J.P. Brunelle, *Pure & Appl. Chem.*, **50** (1978) 1211.
80. J. R. Bernard, en L. V. C. Rees (Ed.) "Proc. 9th Int. Zeol. Conf., Naples", Heyden London (1980) 686.
81. T. R. Hughes, W. C. Buss, P. W. Tamm, R. L. Jacobson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, (1986), 725.
82. M. L. Hely, These Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 1995.
83. A. C. M. van den Broek, J. van Grondelle, R. A. Santen, *J. Catal.* **167** (1997) 417.
84. T. Bécue, F.J. Maldonado-Hódar, A. P. Antunez, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, P. Massiani, M. Kermarec, *J. Catal.* **181**, (1999) 244.
85. S. Siffert, D. Y. Murzin, F. Garin *Appl. Catal. A*, **178** (1999) 85.
86. C. M. Grill, M. L. Laughlin, J. M. Stevenson, R. D. Gonzalez, *J. Catal.* **69**, (1991) 454.
87. L. W. Ho, C. P. Hwang, J. F. Lee, I. Wang, C. T. Yeh, *J. of Mol. Catal. A*. **136** (1998), 293.
88. M. Primet, J. M. Basset, M. V. Mathieu, M. Prettre, *J. Catal.* **29**, (1973) 213.
89. V. F. Kiselev, O. V. Krylov "Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides" Springer-Verlag, New York-Berlin-Heidelberg, 1989.
90. A. Besoukhanova, J. Guidot, D. Barthomeuf, M. Breyse, J. R. Bernard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **77** (1981) 1595.
91. S. Siffert, J. L. Schmitt, J. Sommer, F. Garin, *J. Catal.* **184** (1999) 19.
92. D. S. Shihabi, W. E. Garwood, P. Chu, J. N. Miale, R. M. Lago, C. T-W. Chu, C. D. Chang. *J. Catal.* **3**, (1985) 471.
93. C. D. Chang, J. N. Miale, USP 4,559,315, 1985.
94. F. Alvarez, F. R Ribeiro, G. Giannetto, F. Chevalier, G. Perot, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49** (1981).
95. N. Y. Chen, T. F. Degnan, *Chem. Eng. Prog.*, **88**(2) (1988) 32.

96. K. Zhang, Ch. Huang, H. Zhang, S. Xiang, S. Liu, D. Xu, H. Li, *Appl. Catal. A* **166** (1998) 89.
97. R. Kenneth, Ph. D. Thesis, The Louisiana State University, A & M College, 1977.
98. B. C. Gates, J. R. Katzer, G. A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", Mc Graw Hill, New York (1979).
99. V. Haensel, "The chemistry of petroleum hydrocarbons" *Catalysis 2*, Reinhold (1955), 189.
100. H. Sterner, "Catalytic cyclization and aromatization of hydrocarbons" *Catalysis 4*, Reinhold (1956), 529.
101. F. G. Ciappeta, R. H. Dobres, R. W. Baker "Catalytic reforming of pure hydrocarbons and petroleum naphthas" *Catalysis 6*, Reinhold (1958), 495.
102. G. C. Bond, "Catalysis by metals", Academic Press (1962).
103. C. N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press (1970).
104. Z. Paál, *Adv. Catal.* **29**, (1980) 273.
105. J. H. Sinfelt, *Adv. Catal.* **23**, (1973) 91.
106. F. G. Gault, *Adv. Catal.* **30**, (1981) 1.
107. D. Selman, A. Voorhies, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **14**, (1975), 12.
108. S. Tiong Sie, "Catalytic Naphta Reforming, Science and Technology", G. J Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Eds) Marcel Dekker, New York (1995), 181.
109. H. Y. Chu, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford *J. Catal.* **178** (1998), 352.
110. A. Lungstein, A. Jentys, H. Vinek *Appl. Catal.: A*, **166** (1998), 29.
111. E. Blomsma, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **155** (1995) 141.
112. J. A. Martens, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991) 445.
113. E. Blomsma, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **165** (1997) 241.
114. J. F. Allain, P. Magnoux, Ph. Schulz, M. Guisnet, *Appl. Catal.: A*, **152** (1997), 221.
115. J. M. Parera, N. S. Figoli, "Catalytic Naphta Reforming, Science and Technology", G. J Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Eds) Marcel Dekker, New York (1995), 45.
116. K. Mahos, R. Nakamura y H. Niiyama *Proceedings of 7th Int. Conf. On zeolites Tokyo*, (1986), 973.
117. C. N. Satterfield "Heterogeneous catalysis in practice", Mc Graw Hill 1980.
118. W. A. Dietz, *J. Gas Chromatography*, **71** (1967) 68.
119. J. C. Rasser, "Platinum-Iridium Reforming Catalysts", Delft University Press, The Netherlands (1977).

120. G. A. Somorjai, 8th Int. Cong. Catalysis, Proceedings Volume 1, Plenary Lectures, 1984.
121. F. Ribeiro, C. Marcilly, M. Guisnet, *J. Catal.* **78** (1982) 267.
122. J. L. Dong, J. H. Zhu. Q. H. Xu, *Appl. Catal. A*, **112** (1994) 105.
123. P. B. Weisz, *Pure and Appl. Chem.*, **52** (1980) 2091.
124. Método EOFBA4VMA.1, División de Química Analítica del Instituto Mexicano del Petróleo, 1995.
125. T. W. Baker en "Modern Physical Techniques Materials Technology", T. Mulvey, R. K. Webster, Oxford University Press, 1974.
126. L. H. Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, 1966.