

**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA**

**«Estudio de la pumita como soporte  
catalítico para la reacción de  
hidro-isomerización de n-pentano»**

**Autor: Maria Consuelo Alvarez Galvan  
Director: Dr. D. Andrea Brito Alayón  
Dr. D. Francisco José García Álvarez**

**Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica**



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

---

ANDREA BRITO ALAYÓN y FRANCISCO JOSÉ GARCÍA ÁLVAREZ,  
Catedrática y Profesor Titular de Universidad del Departamento de  
Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de  
La Laguna,

CERTIFICAN: Que la presente memoria "***Estudio de la pumita como soporte catalítico para la reacción de hidro-isomerización de n-pentano***", se ha realizado, bajo su dirección, en los laboratorios de este Departamento por D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Consuelo Álvarez Galván, por lo que autorizan su presentación y posterior defensa pública.

La Laguna, 3 de abril de 2000

Fdo.: Andrea Brito Alayón

Fdo.: Francisco J. García Álvarez

## Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de La Laguna, bajo la dirección de la Dra. D<sup>a</sup> Andrea Brito Alayón y el Dr. D. Francisco J. García Álvarez, a quienes quiero expresar mi más sincero agradecimiento por el valioso asesoramiento y dedicación que me han prestado a lo largo de este trabajo.

Agradezco el apoyo de todos mis compañeros, tanto del Grupo de Catálisis como del Departamento, que me han brindado su ayuda en todo momento.

También quiero expresar mi agradecimiento, por su amable y desinteresada colaboración, contribuyendo a la realización de este trabajo de investigación,

Al Dr. D. José Luis García Fierro, del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C. por su acogida en el Instituto, así como por sus acertadas indicaciones, ayudándome a realizar las medidas de acidez y área superficial de los catalizadores, y por facilitarnos la zeolita ZSM-5, utilizada en este trabajo.

A la Dra. D<sup>a</sup> Bárbara García Pawelec y Dr. D. José Miguel Campos Martín, por su ayuda durante la obtención de los anteriores resultados.

Al Lcdo. D. Ignacio Melián Cabrera, por los análisis de reducción a temperatura programada, por sus orientaciones y ayuda durante la recopilación bibliográfica.

A los integrantes de la Unidad de Apoyo por las medidas de área superficial BET.

A todos ellos y a todos los miembros del equipo del Profesor García Fierro por su hospitalidad durante mis estancias en el Instituto.

Al Dr. D. Jesús Lázaro Muñoz, del Centro de Investigación de C.E.P.S.A. de Madrid, por sus consejos y ayuda durante la recopilación bibliográfica. También por facilitarnos la Mordenita utilizada en este trabajo.

A la Dra. D<sup>a</sup> Magali Boutonnet Kizling por su asesoramiento durante el aprendizaje sobre la preparación de catalizadores metálicos por microemulsión. A ella y al resto de su equipo, por su hospitalidad durante mi estancia en el Instituto Real de Tecnología de Estocolmo.

Al Dr. D. Giulio Deganello por su invitación al Instituto de Química y Tecnología de Productos Naturales de Palermo para preparar catalizadores metálicos por síntesis organometálica. A la Lcda. Rosaria Ciriminna por su estrecha colaboración durante la preparación de los mismos. A ellos y al resto de los miembros del equipo por su hospitalidad durante mi estancia en el Instituto.

A la Dra. D<sup>a</sup> Isabel Trujillo Fernández del Castillo, por los análisis por absorción atómica.

Al Dr. D. Pedro Núñez por su ayuda para la obtención del ancho de los picos de platino por difracción de rayos X.

A los compañeros del Grupo de Tratamiento y Reutilización de Aguas del Departamento, por su ayuda en los análisis por absorción atómica, en especial a la memoria de la Dra. D<sup>a</sup> Antonia González Gorrín.

Al Servicio de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de la Universidad de La Laguna.

También quiero mostrar mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia, por haberme concedido una beca predoctoral de Formación de Personal Investigador para realizar este trabajo de investigación, así como por financiar mis estancias en el extranjero.

Quiero agradecer, por último, la ayuda incondicional, el ánimo y cariño recibido por mi familia y amigos, que han sido fundamentales para poder realizar este trabajo.

# ÍNDICE



<b>0. RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
<b>1.1 ISOMERIZACIÓN DE n-PARAFINAS</b>	<b>10</b>
1.1.1 Proceso de isomerización de n-parafinas	11
1.1.1.1 <i>Desarrollo histórico del proceso de isomerización</i>	12
1.1.1.2 <i>Catalizadores de isomerización</i>	13
1.1.2 Reacción de isomerización de parafinas ligeras	15
1.1.2.1 <i>Aspecto termodinámico</i>	15
1.1.2.2 <i>Mecanismos de isomerización</i>	16
1.1.2.3 <i>Aspecto cinético de la isomerización de n-pentano</i>	24
<b>1.2 LAS ZEOLITAS COMO CATALIZADORES</b>	<b>26</b>
1.2.1 Estructura, propiedades y aplicaciones	27
1.2.2 Tipos de zeolitas	30
1.2.3 Métodos de fabricación de zeolitas	32
1.2.4 Zeolitas modificadas	35
1.2.4.1 <i>Creación de centros ácidos. Efecto del grado de desaluminización</i>	35
1.2.4.2 <i>Introducción de metales dispersados</i>	37
1.2.4.3 <i>Métodos para aumentar la estabilidad térmica</i>	37
1.2.5 La Pumita	41
1.2.5.1 <i>Presencia de zeolitas en suelos pumíticos</i>	43
1.2.5.2 <i>La pumita como soporte catalítico</i>	44
<b>1.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS</b>	<b>45</b>
1.3.1 Etapas generales de la preparación de catalizadores	45
1.3.2 Catalizadores metálicos soportados	49
1.3.3 Métodos para depositar el precursor del metal o el metal	51
1.3.3.1 <i>Técnica de "microemulsión"</i>	56
1.3.3.2 <i>Técnica por medio de compuestos organometálicos</i>	64
1.3.4 Etapas de activación	68
1.3.4.1 <i>Calcinación</i>	68
1.3.4.2 <i>Reducción</i>	69

1.3.4.3 <i>Influencia de las etapas de activación sobre la actividad</i>	70
1.3.5 Caracterización de las partículas metálicas.	
Medida de la dispersión	71
<b>1.4 DESACTIVACIÓN POR SINTERIZACIÓN</b>	<b>72</b>
1.4.1 Factores que influyen en la sinterización	73
1.4.2 Sinterización de un óxido	75
1.4.3 Sinterización de un metal soportado sobre un óxido	76
<b>1.5 OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>80</b>
<b>2. TÉCNICA EXPERIMENTAL</b>	<b>81</b>
<b>2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES</b>	<b>83</b>
2.1.1 Molienda y tamizado de la pumita	86
2.1.2 Creación de centros ácidos	86
2.1.2.1 <i>Tratamientos de acidificación de pumita</i>	86
2.1.2.2 <i>Tratamientos de acidificación de zeolitas</i>	87
2.1.3 Creación de centros metálicos	87
2.1.3.1 <i>Introducción de Pt por impregnación</i>	88
2.1.3.2 <i>Introducción de Pt por microemulsión</i>	88
2.1.3.3 <i>Introducción de Pd a partir de compuestos organometálicos:</i>	
<i>Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></i>	89
<b>2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>93</b>
2.2.1 Grado de acidez de soportes y catalizadores	93
2.2.1.1 <i>Eliminación de cationes por absorción atómica</i>	93
2.2.1.2 <i>Estudio de vibraciones por espectroscopía de infrarrojos</i>	95
2.2.1.3 <i>Desorción de amoníaco a temperatura programada</i>	98
2.2.2 Grado de cristalinidad por difracción de rayos X	100
2.2.3 Si/Al y %Na de soportes y composición química de la pumita por absorción atómica	102
2.2.4 Caracterización textural	103
2.2.4.1 <i>Por adsorción de nitrógeno</i>	104
2.2.4.2 <i>Por porosimetría de mercurio</i>	105



2.2.5	Determinación de temperatura de reducción	112
2.2.6	Caracterización de partículas metálicas	113
2.2.6.1	Por quimisorción de hidrógeno	113
2.2.6.2	Por difracción de rayos X	121
2.2.6.3	Por microscopía electrónica de transmisión	123
<b>2.3</b>	<b>ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES</b>	<b>125</b>
2.3.1	Catalizadores estudiados	125
2.3.2	Sistema de reacción	126
2.3.2.1	Instalación	126
2.3.2.2	Equipo de reacción	127
2.3.3	Reacción	135
2.3.4	Regeneración	141
2.3.5	Análisis de productos de reacción	141
<b>2.4</b>	<b>PRODUCTOS UTILIZADOS</b>	<b>143</b>
<b>3.</b>	<b>PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES</b>	<b>147</b>
<b>3.1</b>	<b>ACIDIFICACIÓN DE PUMITA</b>	<b>151</b>
3.1.1	Tratamiento con acetato amónico	153
3.1.2	Comparación entre la extracción con acetato amónico y con ácido clorhídrico	157
3.1.2.1	Cristalinidad	159
3.1.2.2	Características texturales	163
3.1.3	Tratamiento con ácido clorhídrico	165
3.1.3.1	Influencia de las variables de extracción sobre el grado de extracción de cationes	172
3.1.3.2	Grado de desaluminización de los materiales modificados	177
3.1.3.3	Cristalinidad	182
3.1.3.4	Análisis cualitativo de acidez	184
3.1.3.5	Características texturales	187
3.1.4	Selección del tratamiento para la obtención de soportes catalíticos	194

<b>3.2 INTRODUCCIÓN DE FASE METÁLICA</b>	197
3.2.1 Determinación cuantitativa de acidez de catalizadores	198
3.2.2 Caracterización textural de catalizadores	206
3.2.2.1 <i>Distribución de tamaños de poros</i>	206
3.2.2.2 <i>Área superficial BET y área de microporos</i>	211
3.2.3 Caracterización de partículas metálicas	216
3.2.3.1 <i>Determinación de temperatura de reducción</i>	216
3.2.3.2 <i>Área superficial metálica (por quimisorción de hidrógeno)</i>	219
3.2.3.3 <i>Tamaño de partículas metálicas (por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión)</i>	223
<b>4. ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA</b>	235
<b>4.1 ACTIVIDAD DE ZEOLITAS COMERCIALES</b>	239
4.1.1 Mordenita como soporte	239
4.1.2 ZSM-5 como soporte	251
4.1.3 Comparación entre Mordenita y ZSM-5	259
4.1.4 Influencia de etapa de calcinado	262
4.1.4.1 <i>Mordenita como soporte</i>	263
4.1.4.2 <i>ZSM-5 como soporte</i>	264
<b>4.2 ACTIVIDAD DE PUMITA COMO SOPORTE DE CENTROS ÁCIDOS Y METÁLICOS</b>	266
<b>4.3 PUMITA COMO SOPORTE DE CENTROS ÁCIDOS Y ZEOLITA COMO SOPORTE DE CENTROS METÁLICOS</b>	277
4.3.1 Mezclas pumita-Mordenita	278
4.3.2 Mezclas pumita-ZSM-5	281
<b>4.4 PUMITA COMO SOPORTE DE CENTROS METÁLICOS Y ÁCIDOS Y ZEOLITA COMO SOPORTE DE CENTROS ÁCIDOS</b>	285
4.4.1 Mezclas pumita-Mordenita	286
4.4.2 Mezclas pumita-ZSM-5	288
4.4.3 Influencia de acidez de la pumita sobre el rendimiento	290

<b>5. CONCLUSIONES</b>	293
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	299
<b>7. NOMENCLATURA</b>	317
<b>ANEXOS</b>	321
<b>Anexo I. Calibrados</b>	323
I.1 Calibrado de amoníaco (análisis por desorción a temperatura programada)	325
I.2 Calibrado del medidor másico (medidas de actividad catalítica)	326
<b>Anexo II. Cálculos para establecer el caudal de hidrógeno y de n-pentano</b>	327
II.1 Cálculo de temperatura de n-pentano	329
II.2 Cálculo de caudal de hidrógeno	330
<b>Anexo III. Análisis de productos de reacción</b>	331
III.1 Pumita como soporte de centros ácidos y metálicos	333
III.2 Zeolita como soporte de centros ácidos y metálicos	340
III.3 Pumita como soporte de centros ácidos y zeolita como soporte metálico	355
III.4 Pumita como soporte de centros ácidos y metálicos y zeolita como soporte ácido	361



# RESUMEN



Este trabajo muestra los resultados obtenidos de un estudio acerca de la posible utilización de un material natural, la "pumita", roca con elevado contenido en zeolitas naturales que se encuentra en yacimientos en Tenerife, como posible soporte catalítico para la reacción de hidro-isomerización de n-pentano.

El trabajo engloba la preparación, caracterización y estudio de la actividad catalítica, para la reacción anterior, de catalizadores con pumita como soporte de centros ácidos y/o metálicos. Asimismo, se ha realizado un estudio comparativo paralelo, con catalizadores que poseen una zeolita sintética como soporte (ZSM-5 y Mordenita), utilizados comercialmente como tales en la isomerización de parafinas ligeras.

La preparación de catalizadores, de tipo bifuncional pumita acidificada-metal (función ácida e hidro-deshidrogenante), ha estado constituida por dos etapas consecutivas:

La primera, para introducir los centros ácidos responsables de la función ácida, ha consistido en un tratamiento de acidificación con acetato amónico o ácido clorhídrico, aprovechando la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas. En dicho tratamiento se han variado las condiciones de operación; concentración del agente acidulante (0,5 a 6 M), el tiempo de tratamiento (0,25 a 12 h), la relación volumen de disolución a peso de pumita o zeolita (2,5 ml/g a 15 ml/g), según el caso, temperatura (temperatura ambiente y 70°C) y reposición del volumen de disolución, con el fin de obtener materiales con distintos grados de acidez.

La caracterización de la función ácida se ha realizado de forma cualitativa, por espectroscopía de infrarrojos (IR) y de forma cuantitativa por desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD). Asimismo se ha

estudiado la relación de Si/Al del material y el número de cationes estructurales intercambiados (Na, K, Ca, Mg) por Absorción atómica.

Por otro lado, se ha determinado el cambio de la cristalinidad del material para distintos tratamientos (ácidos y térmicos), usando la técnica de Difracción de rayos X.

En la segunda etapa se introduce en el material acidificado los centros metálicos responsables de la función hidro/deshidrogenante, utilizando para ello de los métodos de impregnación en agua o en etanol, así como una técnica basada en la formación de una microemulsión, cuando el metal noble es platino. Cuando el metal es paladio se ha utilizado un método basado en el uso de compuestos organometálicos.

La caracterización de las partículas metálicas se ha realizado mediante las siguientes técnicas de difracción de Rayos X, con la cual podemos determinar el tamaño medio de de las partículas; microscopía electrónica de transmisión, que nos permite observar directamente el tamaño, la forma y uniformidad de las partículas; y la quimisorción de hidrógeno, con la que podemos obtener el área superficial metálica expuesta. También se ha determinado la temperatura de reducción de algunos catalizadores por reducción a temperatura programada.

Por otro lado, se ha realizado una caracterización textural de material tanto a los materiales acidificados como a los catalizadores (con la función ácida y metálica). Con este estudio se ha obtenido la distribución de tamaños de poros y el área superficial utilizando las técnicas de Adsorción de nitrógeno y Porosimetría de mercurio.

Las medidas de actividad catalítica se han realizado en un sistema de reacción que se compone de un sistema de flujo y un equipo de reacción, formado por un reactor tubular diferencial, con controlador de temperatura y sistema de control de caudal de reactivos y un sistema que permite la toma de muestras tanto a la entrada como a la salida del reactor, y enviarlas a un cromatógrafo en línea.



Las condiciones de reacción standard elegidas fueron las siguientes: las temperaturas se variaron en el intervalo comprendido entre 200 y 500 °C, relación molar H<sub>2</sub> /n-pentano=5 y la velocidad espacial de 1g. n-pentano/(g. catalizador·h). La etapa de activación, previa a la reacción, consistió en una reducción con hidrógeno (275°C, 1 hora, 30 ml/min) y, en ciertos experimentos, un calcinado previo a la reducción con aire (20 ml/min, 4 horas, 550°C).



# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 ISOMERIZACIÓN DE n-PARAFINAS

#### 1.1.1 Proceso de isomerización de n-parafinas

1.1.1.1 *Desarrollo histórico del proceso de isomerización*

1.1.1.2 *Catalizadores de isomerización*

#### 1.1.2 Reacción de isomerización de parafinas ligeras

1.1.2.1 *Aspecto termodinámico*

1.1.2.2 *Mecanismos de isomerización*

1.1.2.3 *Aspecto cinético de la isomerización de n-pentano*

### 1.2 LAS ZEOLITAS COMO CATALIZADORES

#### 1.2.1 Estructura, propiedades y aplicaciones

#### 1.2.2 Tipos de zeolitas

#### 1.2.3 Métodos de fabricación de zeolitas

#### 1.2.4 Zeolitas modificadas

1.2.4.1 *Creación de centros ácidos. Efecto del grado de desaluminización*

1.2.4.2 *Introducción de metales dispersados*

1.2.4.3 *Métodos para aumentar la estabilidad térmica*

#### 1.2.5 La Pumita

1.2.5.1 *Presencia de zeolitas en suelos pumíticos*

1.2.5.2 *La pumita como soporte catalítico*

### 1.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS

#### 1.3.1 Etapas generales de la preparación de catalizadores

#### 1.3.2 Catalizadores metálicos soportados

#### 1.3.3 Métodos para depositar el precursor del metal o el metal

1.3.3.1 *Técnica de "microemulsión"*

1.3.3.2 *Técnica por medio de compuestos organometálicos*

#### 1.3.4 Etapas de activación

1.3.4.1 *Calcinación*

1.3.4.2 *Reducción*

1.3.4.3 *Influencia de las etapas de activación sobre la actividad*

#### 1.3.5 Caracterización de las partículas metálicas. Medida de la dispersión

### 1.4 DESACTIVACIÓN POR SINTERIZACIÓN

#### 1.4.1 Factores que influyen en la sinterización

#### 1.4.2 Sinterización de un óxido

#### 1.4.3 Sinterización de un metal soportado sobre un óxido

### 1.5 OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN



La nueva legislación, con el fin de proteger el medio ambiente, ha limitado las concentraciones máximas de monóxido de carbono, óxido de nitrógeno y compuestos de plomo de las emisiones de las máquinas de combustión. Esto ha provocado la disminución de aditivos de plomo a la gasolina, los cuales le conferían propiedades antidetonantes.

La hidro-isomerización de n-parafinas constituye una reacción importante dentro de los procesos del refinado del petróleo. Así, en las gasolinas de destilación directa (constituidas por n-pentano y n-hexano, fundamentalmente) y en las naftas (hidrocarburos C4-C12), las n-parafinas son isomerizadas para incrementar el índice de octano, y suplir así las deficiencias en propiedades antidetonantes (Campelo y cols., 1995).

Según la termodinámica de la reacción, cuanto menor es la temperatura de la reacción, mayor es la proporción de alcanos ramificados y mayor será el número de octano. Los catalizadores de isomerización comerciales son del tipo bifuncional ácido/metál, donde la función metálica es suministrada por platino o paladio, y la función ácida por alúmina clorada o una zeolita. Debido a la limitación termodinámica, es necesario utilizar catalizadores fuertemente ácidos, siendo normalmente preferidos aquellos a base de zeolitas que, aunque sean menos ácidos, son más resistentes al envenenamiento por azufre y agua que aquellos a base de alúmina clorada (Corma y cols., 1995). También se han utilizado soportes de sílice-alúmina amorfa, que precisan una temperatura de reacción en torno a 400°C (Ciapetta y Hunter, 1953). Estos han sido desplazados por las zeolitas que permiten una temperatura de trabajo menor (250°C). En la tabla 1.1 se muestran las temperaturas de reacción requeridas, según el tipo de catalizador, para la reacción de

isomerización de n-pentano (Juguin y Le Page, 1987). Estos se han ordenado por orden creciente de acidez.

**Tabla 1.1** Temperaturas de reacción en función del tipo de catalizador para isomerización de n-pentano. (Juguin y Le Page, 1987)

<b>catalizadores (con platino)</b>	<b>temperatura de reacción (°C)</b>
sílice	inactivo
ZrO <sub>2</sub>	inactivo
alúmina de área baja	500
alúmina de área alta	450
alúmina clorada	430
alúmina fluorada	380
sílice-alúmina	360
zeolitas intercambiadas	260
AlCl <sub>3</sub> , HCl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120

La clave en el diseño de un catalizador bifuncional metal/soporte está en efectuar un sinergismo entre el metal noble, con su actividad hidrodeshidrogenante, y los centros ácidos del soporte, que catalizan las reacciones de isomerización y craqueo (Campelo y cols, 1995).

## 1.1 ISOMERIZACIÓN DE n-PARAFINAS

Los hidrocarburos de cadena lineal detonan con intensidad en los motores; en cambio, los hidrocarburos ramificados se queman menos rápidamente y producen un funcionamiento suave del motor. Esto último ocurre también con los hidrocarburos cíclicos como cicloalcanos, benceno, etc.

Para medir el poder antidetonante de una gasolina se utiliza el *índice de octano* (RON, research octane number)). Para ello se construye una escala arbitraria, en cuyos extremos se sitúan el n-heptano y el 2,2,4-trimetilpentano, más conocido como iso-octano. Al primero se le asigna un poder antidetonante de 0 y al segundo de 100. Así, por ejemplo, si una gasolina es

de 90 octanos, quiere decir que detona al mismo tiempo que una mezcla de 90% de iso-octano y del 10% de heptano.

Para mejorar el poder antidetonante de las gasolinas se pueden incorporar pequeñas cantidades de sustancias como el plomo tetraetilo, enormemente contaminante, ya que se descompone de modo que los gases de escape contienen plomo.

La nueva legislación, con el fin de proteger el medio ambiente, ha dispuesto la no utilización de los alquilos de plomo a la gasolina, lo que se ha puesto en práctica en poco tiempo, estimulado por el hecho de que los catalizadores de los automóviles se desactivan rápidamente con estos aditivos. Esto ha hecho necesario buscar otros medios para incrementar el número de octano de la gasolina:

- 1) Aumentar la severidad del reformado catalítico (eliminando las parafinas de número de octano bajo)
- 2) Aumentar la alquilación de parafinas
- 3) Añadir MTBE (metil tert-butil éter)
- 4) Sustituir los productos obtenidos por destilación directa del petróleo (parafinas C5-C6) por productos isomerizados

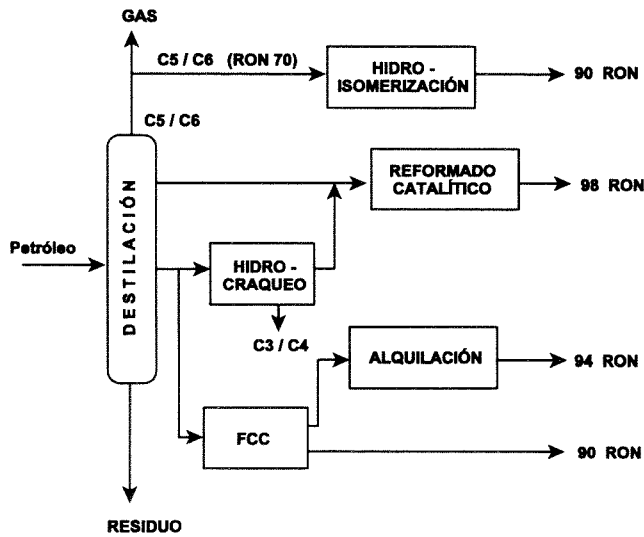
La reacción de isomerización de alcanos, en particular n-parafinas de 5 y 6 átomos de carbono, con bajo índice de octano, procedentes de la destilación o el reformado, permite transformarlas en iso-parafinas con un índice de octano elevado (tabla 1.2).

### **1.1.1 Proceso de isomerización de n-parafinas**

La carga de una reactor de isomerización puede provenir de la destilación o del reformado catalítico (figura 1.1). En la mayor parte de los procesos industriales actuales las condiciones de operación son de 230 a 300°C de temperatura, de 20 a 35 bares de presión y una relación molar H<sub>2</sub>/hidrocarburo de 1 a 4. Se utiliza hidrógeno a presión con el fin de inhibir las reacciones paralelas a la isomerización, principalmente las de cracking ya que, de lo contrario, se favorecería la formación de coque (Pines, 1981).

**Tabla 1.2** Índices de octano de hidrocarburos lineales y ramificados

	<i>hidrocarburo</i>	<i>índice de octano</i>
C4	n-butano	94
	iso-butano	100
C5	n-pentano	61,7
	iso-pentano	92,3
C6	n-hexano	24,8
	2-metil pentano	73,4
	3-metil pentano	74,5
	2,2-dimetil butano	91,8
	2,3 dimetil butano	100,5



**Figura 1.1** Implantación de la unidad de isomerización en un esquema del refinado simplificado

**1.1.1.1** Desarrollo histórico del proceso de isomerización

La isomerización de hidrocarburos saturados se utilizó en la industria del petróleo por primera vez en los años treinta, con la isomerización de butano a iso-butano. El iso-butano producido se utilizaba en procesos de alquilación, en la preparación de gasolina de alto octanaje (Pines, 1981).



La búsqueda de procesos que mejoren el número de octano de la gasolina ha desarrollado el campo de la isomerización de parafinas. En uno de los primeros, que data del año 1946, se utilizaba un catalizador basado en un haluro ácido, soportado en un sólido o complejo con un hidrocarburo (Cheney y Raymond, 1946).

El siguiente sistema catalítico de isomerización importante, del año 1953, fue un catalizador bifuncional que consistía en un componente de hidrogenación-deshidrogenación - un metal dispersado - sobre un soporte sólido amorfo (componente de cracking) (Ciapetta y Hunter, 1953)

En los años sesenta se desarrolló otro tipo de catalizador, que consistía en un metal dispersado en un aluminosilicato cristalino (Rabo y cols., 1961) (Rabo y Schomaker, 1964).

En 1967, Voorhies y Bryant comenzaron a utilizar la mordenita con un metal dispersado como catalizador para la isomerización de parafinas. Este sigue mostrándose, en la actualidad, de los más eficientes.

#### 1.1.1.2 Catalizadores de isomerización

La primera generación de catalizadores de isomerización está constituida por los catalizadores Friedel y Crafts, cuya capacidad para isomerizar n-hexano y n-heptano quedó demostrada por Nenitzescu (1932). Estos catalizadores, constituidos por halogenuros de aluminio, presentan una actividad elevada a temperaturas comprendidas entre 80 y 100°C.

Las desventajas que presentan son: su alta reactividad, ya que tienden a reaccionar indiscriminadamente con reactivos y productos; generan problemas de corrosión en el reactor; son muy sensibles a las impurezas, como agua, azufre, olefinas y compuestos aromáticos, disminuyendo drásticamente la vida del catalizador; la regeneración del catalizador es difícil; presentan alta velocidad de consumo, costes elevados de mantenimiento y operación, además de crear problemas de operación (Nares y cols., 1990).

El desarrollo de los catalizadores bifuncionales de reformado catalítico en los años cincuenta, incita a preparar catalizadores de platino sobre alúmina

para la reacción de isomerización, que constituyen la segunda generación y con los que se eliminan los problemas de corrosión, se minimiza la sensibilidad a los venenos y se aumenta sensiblemente el tiempo de vida del catalizador. Sin embargo, la necesidad de trabajar a temperatura elevada (350-500°C), hace disminuir la conversión por limitaciones termodinámicas.

Esto conduce al desarrollo de los catalizadores bifuncionales de tercera generación «Pt/alúmina clorada», caracterizados por una acidez que permite operar a 150°C. La puesta a punto de estos catalizadores necesita un aporte de cloro con el fin de estabilizar la acidez del sólido. Esta generación es progresivamente reemplazada por los catalizadores zeolíticos bifuncionales caracterizados por:

- 1) Una función ácida asegurada por el soporte (zeolita modificada)
- 2) Una función hidro/deshidrogenante, aportada por un metal noble (platino o paladio) dispersado sobre la zeolita.

Estos catalizadores operan a una temperatura en torno a 250°C y ofrecen la ventaja de desarrollar una acidez controlable en ausencia de halógenos, y de soportar un cierto nivel de impurezas en la carga, que los hace menos vulnerables que los catalizadores bifuncionales de la generación precedente.

En la tabla 1.3 se muestran los procesos industriales de isomerización, clasificados según la generación del catalizador utilizado. Los últimos se han desarrollado utilizando catalizadores zeolíticos bifuncionales del tipo Pt/H-mordenita (Belloum y cols., 1991).

Se sabe, por otro lado, que los óxidos de metal-sulfato tienen un acidez superficial y un área superficial mucho mayor que los mismos sin sulfatar (Arata, 1990) y que, por ello se utilizan en reacciones catalizadas por ácidos fuertes. Se ha investigado la utilización de catalizadores de óxido de zirconio sulfatado con platino, rodio o níquel para la isomerización de alcanos, siendo el sistema  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  el que ofrece mayor actividad (Ebitani y cols., 1991).

**Tabla 1.3** Procesos de isomerización de parafinas ligeras

Gen.	Proceso	Carga	Fase	T( °C)	P(bar)	Catalizador
1ª	Shell	C <sub>4</sub>	Gas	95-150	-	AlCl <sub>3</sub> /Bauxita/HCl
	UOP	C <sub>4</sub>	Líqu.	-	-	AlCl <sub>3</sub> /HCl
	Standard-Oil	C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Líqu.	80-100	-	AlCl <sub>3</sub> /HCl
	Shell	C <sub>4</sub> ,C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Líqu.	-	-	AlCl <sub>3</sub> /SbF <sub>3</sub> /HCl
2ª	UOP:Butamer	C <sub>4</sub>	Gas	375	-	Pt/soporte
	Kellog:Iso-Kel	C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	400	20-40	grupo VIII/soporte
	Pur Oil:Isomerate	C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	420	50	metal no noble/soporte
	UOP:Penex HT	C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	400	20-70	Pt/soporte
	Linde	C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	320	30	Pd/silice-alúmina
	Atlantic Refining Pentafining	C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	450	50	Pt/silice-alúmina
3ª	UOP:Penex BT	C <sub>4</sub> ,C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	110-180	20-70	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub>
	BP	C <sub>4</sub> ,C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	110-180	10-25	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
	IFP	C <sub>4</sub> ,C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	110-180	25-50	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlR <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub>
4ª	Shell:Hysomer	C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	230-300	30	Pt/H-mordenita
	Mobil	C <sub>6</sub>	Gas	315	20	H-mordenita (Pt,Pd)
	UOP	C <sub>6</sub>	Gas	150	21	H-mordenita+PtRe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Sun-Oil	C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	325	30	PtHY
	Norton	C <sub>5</sub>	Gas	250	30	Pd/H-mordenita
	IFP	C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Gas	240-260	15-30	Pt/H-mordenita

### 1.1.2 Reacción de isomerización de parafinas ligeras

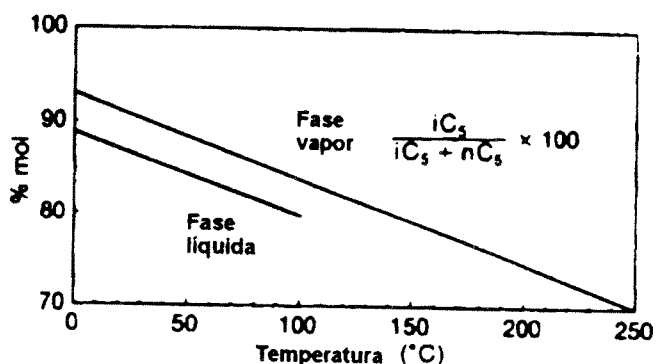
A continuación se desarrollan diferentes aspectos: termodinámico, mecanístico y cinético de la reacción de isomerización de parafinas de C<sub>4</sub> a C<sub>7</sub>, en presencia de catalizadores zeolíticos bifuncionales.

#### 1.1.2.1 Aspecto termodinámico

La isomerización de n-parafinas de C<sub>4</sub> a C<sub>7</sub> es una reacción de equilibrio que se produce sin variación del número de moles y es ligeramente exotérmica (1-5 Kcal/mol). El aumento de temperatura favorece la formación de isómeros ramificados, que tienen un número de octano más alto.

En el caso de los pentanos, se observa en la figura 1.2 que la relación  $iC_5/iC_5+nC_5$ , en el equilibrio termodinámico, es más elevada cuando la temperatura es menor. Por lo tanto, los mejores catalizadores serán aquellos

que puedan operar a temperaturas más bajas, ya que se obtendrían productos con mayor número de octano.



*Figura 1.2 Distribución termodinámica de pentanos en fase vapor y líquida en función de la temperatura.*

### 1.1.2.2 Mecanismos de isomerización

La isomerización de parafinas se puede efectuar por vía monofuncional metálica, monofuncional ácida o bifuncional (combinando la función ácida con la hidrogenante/deshidrogenante):

#### A) *Transformación monofuncional metálica*

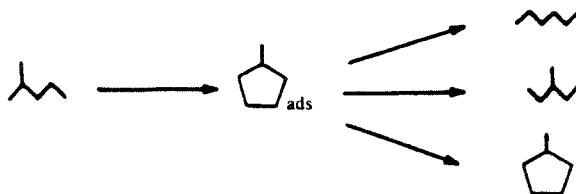
Los metales y en particular los metales nobles, actúan tanto como catalizadores para isomerizar alcanos como para fraccionarlos por hidrogenolisis. Se han propuesto dos mecanismos, según el tamaño de los cristales:

- un mecanismo por cambio de enlace:



que explica la isomerización del iso-butano y del neo-pentano sobre una película de platino (Anderson y Avery, 1966).

- un mecanismo cíclico:

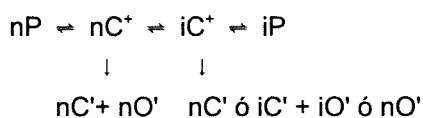


donde se produce un intermediario, metil ciclo-pentano, adsorbido, susceptible de producir otros iso-hexanos por apertura del ciclo. Este mecanismo describe la isomerización de hexanos sobre catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde el platino está muy disperso (Barron y cols., 1963).

El mecanismo monofuncional metálico explica también la formación de alcanos C1 y C2, por hidrogenolisis (Sinfelt, 1973).

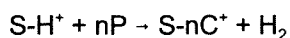
#### B) Transformación monofuncional ácida

En general, se admite que en presencia de catalizadores muy ácidos, las reacciones de isomerización y de craqueo de alcanos se producen a través de la formación de intermediarios iones carbonio:



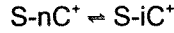
nP : n-parafina, nC<sup>+</sup>: n-carbocatión, nO: n-olefina, iP: iso-parafina, iC<sup>+</sup>: iso-carbocatión, iO: iso-olefina

La etapa de formación del ion carbonio por desplazamiento de un protón del catalizador a una parafina se considera, generalmente, limitada cinéticamente. Sin embargo, su mecanismo es controvertido (Pines, 1981):

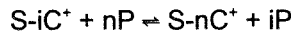


S-H<sup>+</sup>: catalizador ácido

El ion carbonio, inestable, puede sufrir reordenamientos intramoleculares y roturas por  $\beta$ -escisión (Daage y Fajula, 1983):

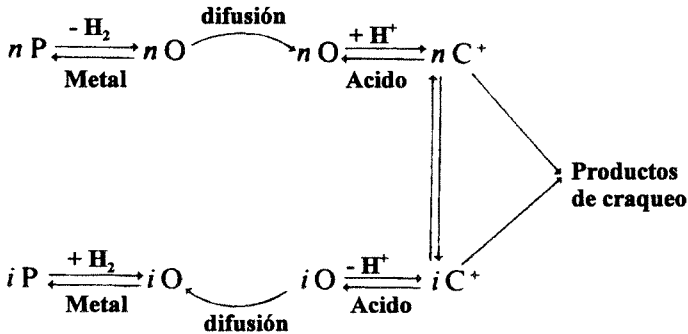


La transferencia de un protón conduce, simultáneamente, a la formación de una isoparafina (iP) y a la propagación del proceso:



### C) Transformación bifuncional

La isomerización bifuncional de las parafinas pasa por la formación de una olefina (Weisz, 1962), así:



El intermediario olefínico se produce por deshidrogenación de una parafina sobre un centro metálico que, por difusión, se posiciona sobre un centro ácido donde se protona. El ion carbonio que se genera puede sufrir un reordenamiento para producir un isómero o una ruptura por  $\beta$ -escisión, dando lugar a productos de craqueo. Esto depende de la fuerza del centro ácido. Si se formara el isómero, éste se transformaría en una iso-olefina en un centro ácido y, a continuación, se hidrogenaría en un centro metálico para dar una iso-parafina.

En presencia de catalizadores bifuncionales pueden coexistir los tres modos de isomerización: monofuncional ácido, metálico o bifuncional.

#### D) Transformación bifuncional basada en el efecto "Spillover" del hidrógeno

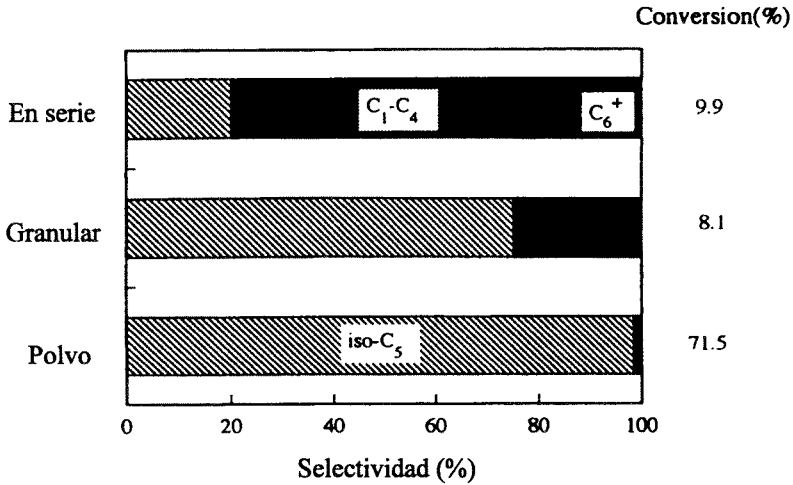
Las últimas investigaciones, realizadas por Zhang y cols. (1995), han propuesto un nuevo mecanismo para la isomerización de parafinas ligeras basado en la migración del hidrógeno (átomos o iones) desde el centro metálico al ácido durante la reacción.

Este fenómeno se basa en el llamado efecto "spillover" que, según la definición propuesta durante El Segundo Simposium Internacional sobre Spillover es "*el transporte de una especie activa adsorbida o formada sobre una primera fase sobre otra fase que no adsorbe la especie en las mismas condiciones*".

Para los experimentos se utilizó un catalizador formado por una parte en peso de Pt(2,5%)/SiO<sub>2</sub> y cuatro partes de HZSM-5 en las que ambas fracciones se introducen en el reactor de tres formas: (a) uno a continuación del otro, (b) mezclados en forma granular (20-40 mesh) y (c) mezclados en polvo. Los resultados obtenidos para la reacción de hidro-isomerización de n-pentano se muestran en la figura 1.3.

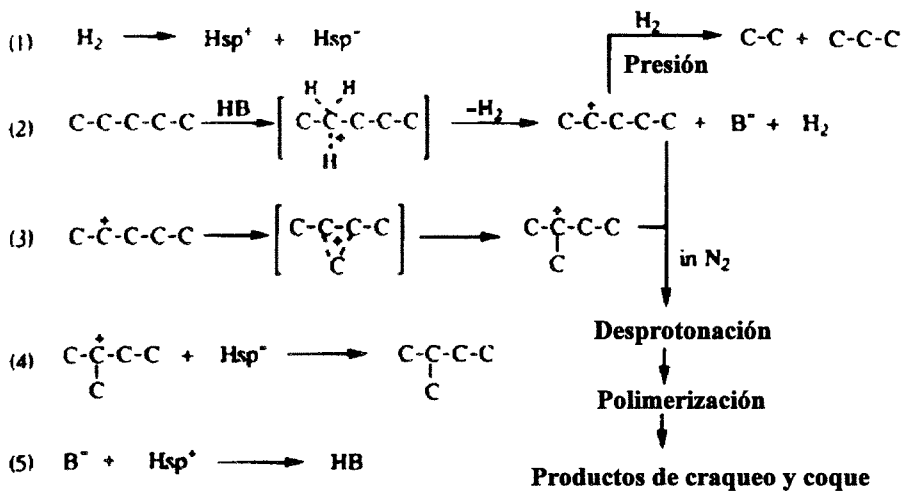
En ella se observa como la máxima conversión y selectividad se obtuvo de la mezcla en polvo. Sin embargo, la conversión obtenida con la mezcla granular no es muy baja y se obtiene una selectividad bastante elevada (75%) a 300°C.

Este es un resultado interesante porque no puede explicarse a través del mecanismo bifuncional clásico, que también es cuestionado (Stejins y Froment, 1981), ya que se debate la existencia de intermediarios olefínicos. Para explicar los resultados mencionados anteriormente, se propone un nuevo mecanismo de reacción basado en la disociación del hidrógeno sobre los centros metálicos y el esparcimiento sobre la zeolita. El mecanismo y el modelo de reacción se presentan en las figuras 1.4 y 1.5.



**Figura 1.3**

Efecto del tipo de contacto sobre la isomerización de *n*-pentano.  
*Pt*(2,5%)/*SiO*<sub>2</sub>:*HZSM*-5=1:4, 300 °C, 1 atm, 10g·h/mol, *H*<sub>2</sub>/*n*-C<sub>5</sub>=9:1



**Figura 1.4**

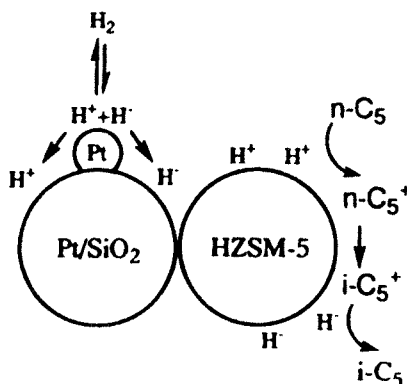
Mecanismo de reacción de isomerización de parafinas ligeras (Zhang y cols., 1995)



Según el mecanismo, el hidrógeno se disocia sobre el metal noble y se dispersa sobre la zeolita (B), por medio del efecto spillover, produciéndose la reacción en las siguientes etapas:

1. El gas hidrógeno, probablemente, se encuentra sobre la zeolita en forma de protón ( $H_{sp}^+$ ) y de hidruro ( $H_{sp}^-$ ).
2. Los protones de la zeolita actúan como el ácido y eliminan el hidruro del pentano o atacan al átomo de carbono directamente para promover la isomerización o el cracking.
3. El  $n-C_5H_{11}^+$  se isomeriza a  $i-C_5H_{11}^+$ .
4. El  $i-C_5H_{11}^+$  se estabiliza por la adición de un hidruro  $H_{sp}^-$ .
5. El centro ácido de la zeolita (B) se regenera por un protón  $H_{sp}^+$ .

Se ha comprobado la migración de este ion del metal al sólido superácido  $SO_4^{2-}-ZrO_2$  para regenerar un centro ácido de Brönsted (Ebitani y cols., 1991, 1992).



**Figura 1.5** Modelo basado en el efecto "Spillover", (Zhang y cols., 1995)

Sie (1992,1993) ha sugerido que el  $n-C^+$  se isomeriza a  $i-C^+$  a través de un ion carbonio dialquilciclopropano. Según este mecanismo, el número de átomos mínimo es cinco, por lo que no sería favorable para la isomerización de butano, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales. Si se aumenta la presión de la reacción, se promoverá, sobre el centro metálico, el cracking de  $C_5^+$ , lo que reduciría la isomerización y aumentaría la cantidad de productos de craqueo ( $C_2$  y  $C_3$ ). En el caso de que la reacción se realice con escasez de hidrógeno o en su ausencia, como cuando se lleva a cabo con nitrógeno, la deficiencia de  $H_{sp}^+$  y de  $H_{sp}^-$  sobre la superficie de la zeolita, causaría la desprotonación del ion carbonio para formar olefinas, que se

podrían polimerizar y craquearse o producir coque. Esto se ha comprobado experimentalmente. Se deduce del mecanismo de reacción que se ha propuesto, que la conversión no puede ser alta cuando no existe un buen contacto entre los centros metálicos y los centros ácidos de la zeolita, ya que para estabilizar el ion carbonio producido en la zeolita es necesario un hidruro  $\text{Hsp}^-$  y para regenerar la acidez de los centros ácidos zeolíticos, es necesario un protón  $\text{Hsp}^+$ . Por otro lado, si se forma el  $i\text{-C}_5^+$ , puede estabilizarse rápidamente por un hidruro  $\text{Hsp}^-$ , lo que explica que la selectividad sea relativamente alta en la mezcla granular.

#### *E) Influencia de la actividad ácida e hidrogenante sobre el comportamiento de los catalizadores bifuncionales*

La selectividad y velocidad de las reacciones elementales dependen de las características de los centros ácidos e hidro/deshidrogenantes y de la difusión de las moléculas entre estos centros. En el caso de un mecanismo ideal de isomerización, se considera que el reordenamiento y la ruptura de los iones carbonio sobre los centros ácidos, constituye la etapa cinéticamente limitante del proceso (Picher y cols., 1972).

Sin embargo, en presencia de catalizadores zeolíticos bifuncionales, las etapas de difusión de los intermediarios olefinicos entre los centros ácidos e hidro/deshidrogenantes, pueden jugar un papel importante a medida que se reduce el tamaño de los poros de la zeolita.

Se han establecido relaciones cuantitativas entre la actividad de catalizadores bifuncionales Pt/H-zeolita y sus características ácidas e hidrogenantes (Giannetto, 1985) (Guisnet y cols., 1987), encontrándose que la actividad, selectividad y estabilidad de estos catalizadores depende del número de centros ácidos fuertes -para los que la energía de adsorción de amoníaco es superior a 100 kJ/mol- y el número de centros metálicos accesibles.

En la tabla 1.4 se muestran los resultados del estudio de la influencia de la relación entre el número de centros metálicos y ácidos ( $n_{\text{Pt}}/n_{\text{A}}$ ) sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bifuncionales PtHY, para la reacción de hidroisomerización de n-heptano.

**Tabla 1.4** Influencia de la relación entre el número de metálicos y ácidos sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bifuncionales PtHY

$nPt/nA$	$\leq 0,03$	$0,03 < < 0,15$	$\geq 0,15$
actividad	baja	máxima	máxima
estabilidad	baja	media	total
selectividad	$nC_7 \begin{matrix} \nearrow M \\ \rightleftharpoons B \\ \searrow C \end{matrix}$	$nC_7 \rightleftharpoons (M,B) - C$	$nC_7 \rightleftharpoons M \rightleftharpoons B - C$

El mecanismo de isomerización de alcanos sobre metales nobles soportados puede variar en función de la fuerza ácida del soporte (Ribeiro y cols., 1982):

1. Con catalizadores de acidez muy fuerte, la isomerización se produce en los centros ácidos. El único papel del metal es limitar la formación de coque y la desactivación de los centros ácidos. Esta es la situación encontrada los catalizadores de platino sobre alúmina clorada (Guisnet y cols., 1976).
2. Con catalizadores de acidez muy baja, la isomerización se produce sólo en los centros metálicos y el mecanismo depende del tamaño de las cristalitas (Dartigues y cols., 1976).
3. Con catalizadores de acidez media, como platino sobre sílice-alúmina amorfa, la isomerización se produce a través de un mecanismo bifuncional (Weisz, 1963): los centros metálicos catalizan la formación de los intermediatos olefinicos y los centros ácidos catalizan la isomerización. La relación entre ambos centros determina cuál es la etapa limitante de la velocidad (Chevalier y cols., 1976).

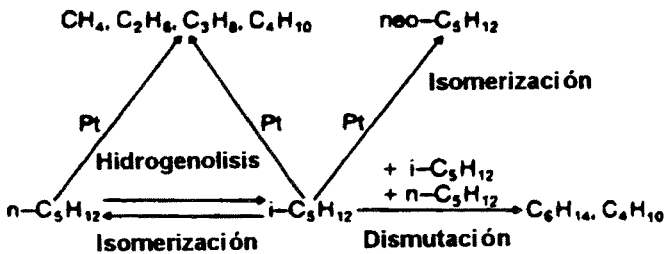
Con las zeolitas ácidas con metales soportados, los mecanismos pueden ser del tipo primero (estudio realizado por Chick y cols. (1977), para Pd-H-Mordenita) o tercero (estudio realizado por Jacobs y cols. (1980) para la isomerización de n-decano sobre Pt-Y ultraestable), o una combinación de ambos (estudio realizado por Kouwenhoven (1973) par explicar la isomerización de n-pentano sobre Pt-H-Mordenita).

El cambio en la actividad para la isomerización con un catalizador bifuncional aumenta, al principio, a medida que lo hace el contenido de

platino, luego permanece constante para una concentración igual o superior a 0,3% (Weisz, 1963) (Guisnet y Pérot, 1984). Este comportamiento significa que para concentraciones bajas de platino, las etapas de hidrodeshidrogenación son las cinéticamente limitantes; mientras que para concentraciones superiores al 0,3% la isomerización de intermediatos olefínicos sobre los centros ácidos, es la limitante. Este valor de concentración de metal, para el que un aumento no supone cambio en la actividad hacia la isomerización, se ha comprobado en numerosos trabajos como los realizados por de Lucas y cols. (1995) y Zhang y cols. (1995).

### 1.1.2.3 Aspecto cinético de la isomerización de n-pentano

La reacción de isomerización de n-pentano en presencia de catalizadores bifuncionales da lugar, fundamentalmente, a iso-pentano y a productos de craqueo. La formación de neo-pentano (reacción típicamente metálica), o de productos de dismutación ( $C_6$ ,  $C_4$ ), se observa en presencia de catalizadores zeolíticos del tipo PtReHY.



Los estudios cinéticos (tabla 1.5) muestran que, en presencia de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/alúmina clorada, la isomerización de n-pentano se produce por dos mecanismos distintos, uno monofuncional ácido por desplazamiento de un protón a la parafina; el otro, bifuncional, por protonación de intermediarios pentenos (Roumegous, 1978).

Sin embargo, si el catalizador es del tipo metal noble/zeolita, la isomerización de n-pentano se suele explicar por un mecanismo bifuncional. La hidro/deshidrogenación se efectúa sobre el metal y el reordenamiento de los átomos de la molécula se produce sobre los centros ácidos (Hosten y Froment, 1971), (Law y Kenney, 1980).

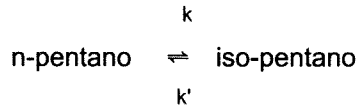
**Tabla 1.5** Datos cinéticos para la isomerización de n-pentano

Catalizador	Condiciones de operación	$E_a$ (kJ/mol)	Orden en $nC_5$	Orden en $H_2$
Pt/alúmina clorada	150°C, 40 bar, $H_2/nC_5=2$	63	1	-0,8
PtReHY (*)	300°C, 30 bar, $H_2/nC_5=4$	142	0.8	-1
Pd/H-mordenita	280°C, 30 bar, $H_2/nC_5=8$	153	> 0	-0,9

(\*) Weitkamp (1985)

Por otro lado, estudios de la hidro-isomerización de alcanos en presencia de catalizadores de Pt(Pd)/H-mordenita (Zhu y cols., 1985) (Nagy y Fetting, 1971) (Voorhies y Bryant, 1968) demuestran que la reacción es reversible y de orden 1.

La velocidad de formación del iso-pentano se puede expresar, según



como:

$$r_{iC5} = \frac{dN_{iC5}}{dW} = kC_{nC5} - k' C_{iC5} \quad [1.1]$$

donde:

$k, k'$ : constantes de velocidad de reacción reversible de orden 1

$C_{nC5}, C_{iC5}$ : concentraciones respectivas de n-pentano y de iso-pentano (moles/litro)

$N_{iC5}$ : rendimiento molar de iso-pentano (moles/h)

$W$ : peso de catalizador (g)

La integración de esta expresión resulta:

$$-\ln \left[ 1 - \frac{Y_f - Y_0}{Y_f - Y_0} \right] = \frac{k \cdot M_p \cdot W}{F \cdot (1 - R) \cdot Y_f} \quad [1.2]$$

donde:

$Y_0, Y_f, Y_f^*$ : fracciones molares de n- $C_5$ , antes y después de reacción y en el equilibrio termodinámico.

$M$ : número de moles de isopentano

$\rho$  : densidad molar en fase gas (mol/cm<sup>3</sup>)

F : caudal de n-pentano (g/min)

R : relación molar H<sub>2</sub>/ nC<sub>5</sub>

Los modelos cinéticos en que la velocidad de reacción está en función de las presiones parciales P<sub>nC<sub>5</sub></sub> y P<sub>H<sub>2</sub></sub> son, generalmente, del tipo Langmuir-Hinshelwood (Zhu y cols., 1985) (Nagy y Fetting, 1971) (Voorhies y Bryant, 1968):

$$k = \frac{k_0 \cdot K_n}{(1 + K_{nC5} \cdot P_{nC5} + K_{H2} \cdot P_{H2})^x} \quad [1.3]$$

(x = 1 ó 2)

donde k<sub>0</sub> es la constante de velocidad, K<sub>nC<sub>5</sub></sub> y K<sub>H<sub>2</sub></sub> son las constantes de adsorción, y P<sub>nC<sub>5</sub></sub>, P<sub>H<sub>2</sub></sub> son las presiones parciales de n-pentano y de hidrógeno.

## 1.2 LAS ZEOLITAS COMO CATALIZADORES

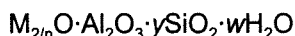
Desde que en 1962 se introdujo en la industria el primer catalizador, basado en una zeolita tipo Y, como catalizador de cracking en la industria de refinado del petróleo, la utilización de catalizadores zeolíticos ha desplazado al uso de catalizadores de sílice-alúmina amorfa. Esto ha sido motivado por ofrecer una mayor capacidad de producción, mayor rendimiento y menor desactivación por formación de coque. En la actualidad, las zeolitas se utilizan para catalizar reacciones de cracking, hidrocracking, isomerización de parafinas y aromáticos sustituidos, y en un proceso para transformar metanol en hidrocarburos.

A continuación se señalan algunas propiedades que hacen a las zeolitas idóneas para aumentar la actividad y selectividad de una reacción (Kouwenhoven y de Kroes, 1991):

- a) El tamaño y la forma de los cristales de zeolita dependen de las condiciones en las que se ha sintetizado y se pueden variar en función del diseño del catalizador elegido.
- b) En comparación a la sílice-alúmina amorfa, el área superficial interna de las zeolitas es elevada y, térmicamente, muy estable.
- c) El tamaño de los poros, determinado por la estructura cristalográfica de la zeolita, está bien definido y tiene dimensiones moleculares.
- d) La accesibilidad de los reactivos al interior de la estructura zeolítica, puede variarse por intercambio iónico y/o por post-impregnación con ciertas sales.
- e) Los átomos de la estructura que no son oxígenos, con coordinación tetraédrica (átomos T) son, en la mayor parte de los casos, muy accesibles, y su naturaleza determina la polaridad de la superficie y su actividad catalítica.
- f) La composición química de la red depende de las condiciones de síntesis. En ocasiones, puede interesar variar la relación Si/Al (técnicas de desaluminización) y, en otras, puede interesar variar sólo la naturaleza de los átomos T (reacciones de sustitución de los centros T).
- g) Se puede cambiar la actividad catalítica sólo de la superficie de la zeolita, por un tratamiento con un reactivo químico que debido al tamaño de sus moléculas no pueda alcanzar la superficie interna.
- h) Se puede introducir un componente en el catalizador, como centros metálicos, que proporcionen una función hidro-deshidrogenante, por intercambio iónico.

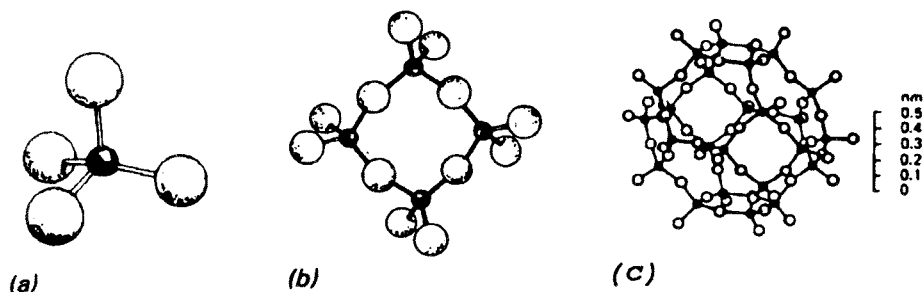
### 1.2.1 Estructura, propiedades y aplicaciones

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos del grupo de elementos IA y IIA, como sodio, potasio, magnesio y calcio. Químicamente se representan por la fórmula empírica:



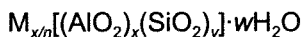
donde  $y$  es 2 o un número mayor,  $n$  es la valencia del catión y  $w$  representa el número de moléculas de agua contenidas en los canales de la zeolita.

Estructuralmente, las zeolitas están formadas por tetraedros de  $\text{AlO}_4$  y de  $\text{SiO}_4$ , en los que el aluminio y el silicio se encuentran en el centro del tetraedro y los átomos de oxígeno en los vértices de éstos. Estos tetraedros se enlazan unos con otros al compartir los iones oxígeno (figura 1.6). La red cristalina se extiende en tres dimensiones y el estado de oxidación de cada oxígeno es -2. Cada ion silicio tiene una carga +4, la cual es balanceada por los 4 oxígenos tetraédricos, de modo que los tetraedros de silicio son neutros. Cada tetraedro de alúmina tiene una carga residual de -1 ya que el  $\text{Al}^{3+}$  está unido a 4 aniones oxígeno, por lo que cada tetraedro de alúmina requiere una carga +1 para su neutralización. Esta carga negativa es neutralizada por los cationes mono y divalentes, mencionados anteriormente. Si se elimina el agua que llena los canales, el espacio vacío puede utilizarse para adsorber gases, líquidos, sales, elementos y otras muchas sustancias (Kirk-Othmer, 1981).



**Figura 1.6** (a) representación de un tetraedro  $\text{SiO}_4$  o  $\text{AlO}_4$ , (b) unión de cuatro tetraedros (c) estructura secundaria formando un octaedro truncado.

La fórmula estructural de una zeolita se basa en la celda unidad del cristal, la unidad más pequeña de la estructura, y se representa por:



donde  $n$  es la valencia del catión  $\text{M}$ ,  $w$  es el número de moléculas de agua por celda unidad,  $x$  e  $y$  son el número total de tetraedros por celda unidad.

Las propiedades que hacen especiales a las zeolitas frente a otros óxidos inorgánicos son (Moscou, 1991):



- a) Carácter microporoso, con unas dimensiones de poros uniforme que permite la entrada de ciertas moléculas y no la de otras que tengan un tamaño demasiado grande.
- b) Propiedades de intercambio iónico que permite todo tipo de reacciones de este tipo (☞).
- c) Capacidad para desarrollar acidez interna, que hace de las zeolitas, materiales interesantes para catalizar reacciones orgánicas.
- d) Estabilidad térmica elevada.
- e) Capacidad para sufrir una deshidratación reversible.

#### ☞ ZEOLITAS COMO INTERCAMBIADORES DE IONES

El enlace en las zeolitas es muy rígido en todas las direcciones, por lo que las dimensiones de la unidad cristalográfica permanecen relativamente constantes para varios cationes intercambiables con radios muy distintos.

Las dimensiones de los canales y retículos son importantes puesto que el intercambio iónico involucra la difusión en dos sentidos de iones: desde la disolución exterior, a los canales y retículos, y viceversa. Los iones presentes en la disolución que son demasiado grandes para penetrar en el cristal a través de los canales, no podrán intercambiarse; análogamente, si en la síntesis del cristal han quedado atrapados en los retículos iones que no pueden difundir, puesto que los canales exteriores son demasiado pequeños, éstos tampoco pueden ser intercambiados (Areal y Tomás, 1974).

A continuación se mencionan algunas aplicaciones de las zeolitas:

Adsorbentes/desecantes/en procesos de separación En donde se incluyen aplicaciones como agentes de secado, en la purificación de gases, y en procesos de separación como la separación de las n-parafinas de las parafinas ramificadas, el p-xileno de sus isómeros, etc.

Catalizadores Se utilizan en el refinado del petróleo, en la producción de syngas y de sustancias petroquímicas. En el área del refinado del petróleo, las zeolitas se utilizan principalmente en el cracking catalítico (Y, ZSM-5) seguido por el hidrocracking (Y, mordenita). También se utilizan en la hidroisomerización y desgrasado, donde se utiliza, fundamentalmente,

mordenita y ZSM-5. En el proceso para obtener gasolina a partir de metanol se utiliza la ZSM-5, así como en los procesos petroquímicos como la producción de etilbenceno por alquilación de benceno, la isomerización de benceno o la desproporción de tolueno.

Detergentes Es el campo donde más se utilizan las zeolitas (en torno a un 70%) y en el que éstas (casi exclusivamente la zeolita A) actúan como agentes aislantes para sustituir a los fosfatos.

#### Usos varios

- a) tratamiento de agua residual
- b) tratamiento de efluentes nucleares
- c) suplemento en la alimentación de animales
- d) mejora de la tierra

### **1.2.2 Tipos de zeolitas**

Las zeolitas se pueden clasificar en dos grandes grupos, las zeolitas naturales y las sintéticas:

En el año 1756, el mineralogista sueco Cronstedt descubrió la primera zeolita natural, stilbita, y la describió como un nuevo tipo de mineral constituido por aluminosilicatos de álcali y tierras alcalinas hidratados (Flanigen, 1991). Desde entonces, otras muchas han sido descubiertas y estudiadas. En la tabla 1.6 se muestran sus nombres junto a la fecha de su descubrimiento (Breck, 1974).

Las zeolitas se suelen encontrar en las cavidades de rocas basálticas de origen volcánico. Estas cavidades son consecuencia de la solidificación del magma con burbujas de fluidos. Las cristales de zeolitas crecen como resultado de la reacción química entre el magma y estos fluidos. En general, las composiciones de las zeolitas están relacionadas con la de la roca donde se han formado (Barrer, 1978).

**Tabla 1.6** Fechas de descubrimiento de algunas zeolitas

<b>Zeolita</b>	<b>Fecha</b>	<b>Zeolita</b>	<b>Fecha</b>
Estilbita	1756	Mordenita	1864
Natrolita	1758	Clinoptilolita	1890
Chabacita	1772	Offretite	1890
Harmotoma	1775	Erionita	1890
Analcima	1784	Kehoeita	1893
Laumontita	1785	Gonnardita	1896
Thomsonita	1801	Dachiardita	1905
Escolecita	1801	Stellerita	1909
Heulandita	1801	Ferrierita	1918
Gmelinita	1807	Viseita	1942
Mesolita	1813	Yugawaralita	1952
Gismondina	1816	Wairakita	1955
Brewsterita	1822	Bikitaita	1957
Epistilbita	1823	Paulingita	1960
Phillipsita	1824	Garronita	1962
Levynita	1825	Mazzita	1972
Herschelita	1825	Barrerita	1974
Edingtonita	1825	Merlinoita	1976
Faujasita	1842		

También pueden encontrarse depósitos zeolíticos, y de gran tamaño, en rocas sedimentarias y metamórficas de bajo grado, que se han formado por alteración natural de cenizas volcánicas en medio alcalino. Zeolitas como la mordenita, chabacita, erionita, clinoptilolita se encuentran en estos yacimientos en gran cantidad y pureza, lo que permite utilizarlas industrialmente sin necesidad de someterlas a ningún tratamiento.

La era de las *zeolitas sintéticas* comenzó en los últimos años de la década de los cuarenta, cuando Barrer inició un trabajo sobre síntesis de zeolitas con el fin de utilizarlas en procesos de adsorción. Esta investigación inspiró a Milton y a Breck para iniciar estudios en este campo con el fin de encontrar nuevos materiales, útiles para la separación, y purificación del aire.

Entre 1949 y 1954 sintetizaron las zeolitas A, X e Y que fueron comercializadas para procesos de separación y purificación. En 1959 se comercializa un catalizador de isomerización formado por zeolita Y (Milton, 1989).

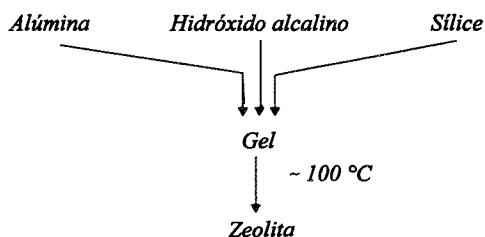
Las últimas décadas han servido para desarrollar el campo de la síntesis de zeolitas. En la actualidad se utilizan en gran volumen en el refinado del petróleo y en diversos procesos químicos industriales como adsorbentes selectivos, catalizadores e intercambiadores iónicos. En la tabla 1.7 se muestran las composiciones de distintas zeolitas.

**Tabla 1.7** Composición química de algunas zeolitas

<b>Zeólita</b>	<b>Fórmula estructural</b>
<u>Naturales</u>	
chabacita	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
mordenita (también sintética)	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
<u>Sintéticas</u>	
zeólita A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
zeólita Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
ZSM-5	$(\text{Na, tetrapropilamonio})_3[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_{93}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

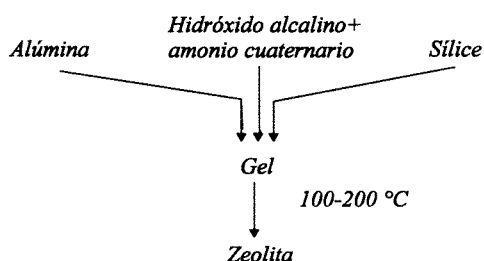
### 1.2.3 Métodos de fabricación de zeolitas

El método utilizado por Milton a finales de los años cuarenta se basa en la cristalización hidrotérmica de geles amorfos de aluminosilicatos de metales alcalinos a temperatura y presión bajas. En la síntesis de las primeras zeolitas se propuso que el catión alcalino hidratado estabiliza la formación de las unidades estructurales de zeolita. A continuación se muestra un esquema del proceso:



Los reactivos utilizados son: hidróxido de metales alcalinos, formas reactivas de alúmina y sílice, y agua para formar un gel. La cristalización del gel en zeolita se produce a unos 100°C.

A principios de los años sesenta se introdujo, en el método anterior, la adición de cationes de amonio cuaternario a los geles de aluminosilicatos alcalinos, con el fin de sintetizar zeolitas con mayor proporción de sílice. En este proceso, la cristalización se realiza a una temperatura comprendida, normalmente, entre 100 y 200°C :



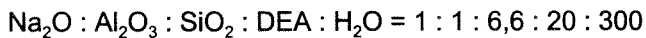
La síntesis se realiza en medio básico porque los iones aluminato, que van a formar parte de la estructura zeolítica, sólo son estables a pH altos. A continuación describiremos, brevemente, las etapas que sigue el proceso de síntesis:

- 1) Generalmente, el primer paso es la preparación de la mezcla de reacción a baja temperatura (<60°C), para formar el llamado "gel de síntesis", en el que los monómeros de silicato y aluminato de la disolución, están en equilibrio con las unidades de ambos, condensadas en la fase gel.
- 2) Posteriormente, la temperatura se lleva hasta la de cristalización (entre 100 y 200°C), lo que provoca una disolución de la fase gel y la formación de agrupamientos de polisilicatos o aluminosilicatos que se estabilizan por encima de un tamaño, característico para cada zeolita.
- 3) Una vez formados los cristales, se han de separar por decantación, filtración o centrifugación, seguido de un lavado con agua.
- 4) Finalmente, se ha de someter a la zeolita a un secado y calcinado; después de los cuales, ésta queda con los poros libres para distintas aplicaciones.

### Síntesis de Mordenita

Cuando se sintetiza mordenita con una relación Si/Al baja, ésta se puede realizar a través de mezclas alcalinas, pero cuando la relación es alta, es necesario añadir sustancias orgánicas, como dietilamina (DEA). Debido al bajo contenido de aluminio, la estructura de la zeolita pierde sus propiedades polares y no puede estabilizarse añadiendo iones alcalinos hidratados; por ello se hace necesario añadir moléculas orgánicas cargadas positivamente.

Una composición (molar) del gel típica es:

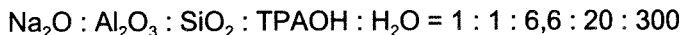


La cristalización se realiza a 175°C durante 2-4 días. Después de filtrar y lavar, se obtiene la forma sódica de la mordenita, que se puede transformar en la forma ácida, intercambiando los iones Na<sup>+</sup> por H<sup>+</sup>. Esto se suele hacer por intercambio de iones sodio por amonio y posterior calentamiento.

### Síntesis de ZSM-5

La síntesis de ZSM-5, así como la de otras zeolitas con una relación sílice/alúmina muy alta, se efectúa añadiendo hidróxidos de tetraalquilamonio, en vez de hidróxidos alcalinos, con el fin de conseguir el alto pH necesario. En el caso de la ZSM-5 se utiliza hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH).

Una composición (molar) del gel típica es:



La cristalización se realiza a 150-175°C durante 2-5 días. Después de filtrar y lavar, se obtiene la zeolita con ion tetrapropilamonio todavía presente en la estructura. Para eliminarlo es necesario calentar por encima de 550°C, obteniendo así la forma sódica. La forma ácida se puede conseguir por intercambio con una disolución de ácido.

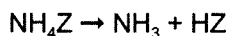
### 1.2.4 Zeolitas modificadas

Tras la síntesis de una zeolita puede ser necesario modificar la acidez y/o su estructura porosa con el objeto de conseguir las propiedades deseadas para lograr una relación actividad/selectividad óptima en una determinada reacción.

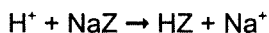
#### 1.2.4.1 Creación de centros ácidos. Efecto del grado de desaluminización

En la síntesis de las zeolitas, se obtiene la forma alcalina (sódica, potásica, etc). El sólido así obtenido no es ácido puesto que no tiene protones; para crear centros ácidos es necesario reemplazar los cationes equilibradores de carga por protones. Esto puede hacerse de las siguientes formas:

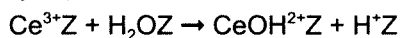
- a) reemplazando estos cationes por  $\text{NH}_4^+$ , seguido de una posterior descomposición térmica, con la que se elimina  $\text{NH}_3$  y se genera acidez protónica



- b) intercambio iónico, introduciendo protones directamente, por ejemplo con ácidos minerales:



- c) hidrólisis de una zeolita que contenga cationes multivalentes durante la deshidratación, por ejemplo:



(Z: zeolita)

Con estos tratamientos se introducen centros ácidos de Brönsted, siendo su número y fuerza, un factor proporcional a la actividad de una zeolita en la transformación de hidrocarburos (Shertukde y cols. 1993) (Boudart y Djega-Mariadassou, 1988).

El centro ácido de Brönsted se asocia con un grupo OH enlazado a un aluminio estructural (con coordinación tetraédrica) (Shertukde y cols., 1993). Cuando el tratamiento para introducir centro ácidos se realiza con un ácido mineral fuerte, se ha comprobado que, para muchas zeolitas, se produce una desaluminización sin colapsarse su estructura. Por lo tanto, el número de centros ácidos de Brönsted estará relacionado con el grado de desaluminización al que se someta la zeolita en cuestión (Hong y cols. 1996).

Por otro lado, la fuerza ácida de cada centro aumenta cuando disminuye el número de átomos de aluminio estructurales que haya en torno a un centro determinado (Beaumont y Barthomeuf, 1972).

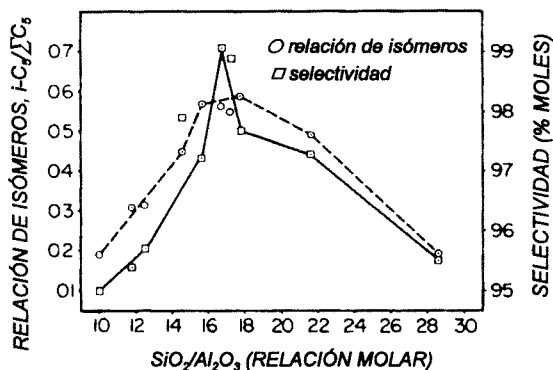
Se han realizado diversos estudios que relacionan la actividad para la isomerización con la relación Si/Al, obteniéndose óptimos que dependen del catalizador utilizado, de los reactivos y de las condiciones de la reacción.

Así, la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la Mordenita se encuentra en torno a 10 pero puede aumentarse progresivamente desaluminizándola, generalmente, por medio de tratamientos con ácidos minerales fuertes (Eberly y Kimberlin, 1971). Voorhies y Briant (1968) concluyeron, en su estudio acerca de la actividad de catalizadores de Mordenita para la isomerización de n-pentano, que la máxima actividad se obtiene cuando la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se encuentra entre 10 y 50. Koradia y cols. (1980) obtuvieron la actividad máxima cuando la relación es 17, que parece coincidir con el número máximo de centros ácidos de Brönsted (figura 1.7). Por otro lado, Lázaro y cols. (1991) encontraron un óptimo para la hidro-isomerización de una mezcla al 60% de n-pentano en n-hexano, para una relación de 30.

Guisnet y Fouche (1991) estudiaron la influencia de la presión de hidrógeno sobre la relación existente entre la densidad de centros ácidos (directamente proporcional a la relación Si/Al) y la actividad para la isomerización de n-hexano obteniendo un máximo cuando la reacción se realiza a presión elevada (30 bares), como en el trabajo realizado por Koradia y cols., y un aumento de la actividad a medida que aumenta la densidad de centros ácidos, cuando se opera a presión atmosférica.

Cuando la acidez se introduce por medio de ácido clorhídrico, se debe realizar un lavado de la zeolita tras el tratamiento, para eliminar parte de los iones cloruro, ya que su concentración influye sobre las propiedades de actividad y selectividad. En la mayor parte de los catalizadores de reformado, si la concentración de  $\text{Cl}^-$  es demasiado baja el catalizador pierde actividad y si es demasiado elevada, disminuye la selectividad (Paal y Menon, 1983).





**Figura 1.7** Actividad y selectividad según relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , para isomerización de *n*-pentano con mordenita como catalizador

Parera y Figli (1981) encontraron un paralelismo entre la concentración de iones cloruro y la formación de depósitos carbonosos sobre estos catalizadores; produciéndose una concentración de coque mínima y un efecto “spillover” máximo del hidrógeno, cuando la mitad de los grupos hidroxilo de la superficie están sustituidos por iones cloruro. Con una concentración de Cl<sup>-</sup> óptima, la velocidad de formación de coque es menor debido a que el “spillover” del hidrógeno mantiene el soporte limpio al eliminar los precursores del coque.

#### 1.2.4.2 Introducción de metales dispersados

Se pueden utilizar los cationes equilibradores de carga que hay en las zeolitas para introducir metales como platino o paladio por intercambio iónico. De esta forma, se pueden obtener zeolitas con centros metálicos, además de ácidos, que pueden ser utilizadas como catalizadores bifuncionales en procesos como hidro-cracking, hidro-isomerización, etc. Los metales se introducen por intercambio iónico de los complejos amino y, posteriormente, se reducen.

#### 1.2.4.3 Métodos para aumentar la estabilidad térmica

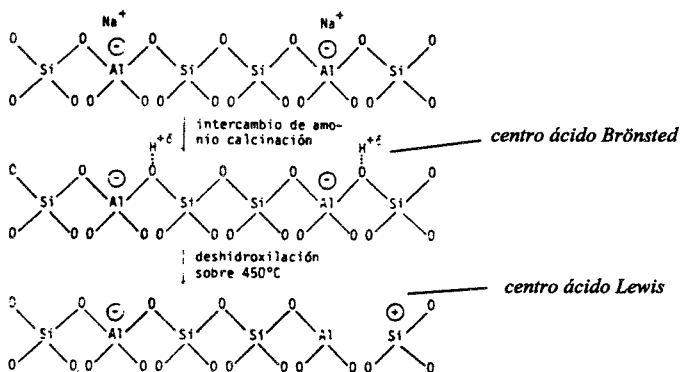
En algunos casos se necesita estabilizar a ciertas zeolitas; es decir, evitar que se produzca una disminución excesiva de la área superficial cuando la temperatura aumenta (Mc Daniel y Maher, 1974).

Se sabe que cuando aumenta la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , aumenta la estabilidad térmica. Pero, en algunas zeolitas, el tratamiento directo con un ácido mineral, con el fin de conseguir la desaluminización, provoca el colapso de la estructura. Esto motivó que se desarrollaran otros métodos para aumentar la estabilidad térmica, y que producen también una creación de mesoporos (Scherzer, 1984):

- a) Tratamiento hidrotérmico de la forma amónica obtenida por intercambio iónico
- b) Tratamiento químico:
  1. Reacción con agentes quelantes, como EDTA
  2. Reacción con  $\text{SiCl}_4$  gaseoso
  3. Reacción con  $\text{F}_2$
- c) Tratamiento hidrotérmico y químico (tratamiento con vapor de agua y posterior lavado con ácido)

En la tabla 1.8 se muestra cómo varía la área superficial con la temperatura de una zeolita Y no estabilizada y de una estabilizada por hidrotatamiento.

Al calentar la zeolita a temperaturas elevadas (500-600°C) ocurre una deshidroxilación: dos grupos OH se combinan para formar  $\text{H}_2\text{O}$ , quedando un ion aluminio tricoordinado, no estructural (centro ácido de Lewis) que posee un orbital desocupado capaz de acomodar un par de electrones. En la figura 1.8 se muestra un esquema del proceso de formación de centros ácidos Brönsted y Lewis.



**Figura 1.8** Centros ácidos Brönsted y Lewis en zeolitas

**Tabla 1.8** Cambio en la área superficial con la temperatura, después de 2 horas, de una zeolita Y estabilizada y no estabilizada (McDaniel, 1974)

Temperatura ( °C)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	
	Estabilizada	No estabilizada
371	837	1008
816	851	254
843	793	132
899	842	18
927	743	15

Shertukde y cols. (1993) han comprobado que la actividad de la zeolita HY para las reacciones de craqueo de n-pentano depende tanto de la concentración de Al estructural (centros ácidos de Brönsted) como de la de Al no estructural, contribuyendo este último al aumento de acidez en zeolitas desaluminizadas a través de un tratamiento hidrotérmico. Hong y cols. (1996) también han observado un aumento sinérgico de la acidez por interacción de los centros ácidos de Brönsted y de Lewis.

Se ha demostrado la existencia de estos centros superácidos en numerosos trabajos y en todos los casos este hecho se ha debido a la presencia conjunta de iones aluminio estructural aislados y a iones de aluminio no estructural (Miller y cols., 1992).

Se han dado varias explicaciones para explicar el origen de estos centros superácidos. En el caso de la zeolita H-Y, una de las explicaciones sugiere que la fuerza de los centros Brönsted estructurales aumenta por la formación de centros Lewis asociados con el aluminio no estructural (Beyerlein y cols., 1988). Otra explicación alternativa sugiere que los centros superácidos se deben a la presencia de sílice-alúmina amorfa en el interior de los poros, formada durante la desaluminización. Una tercera alternativa propone que una parte de los iones de aluminio no estructural están situados en las estructuras de sodalita de la zeolita H-Y; y que las especies óxido-aluminio no estructural captan electrones de los grupos hidroxilo estructurales, haciendo que estos centros Brönsted estructurales sean más ácidos.

También se ha confirmado la presencia de estos centros superácidos para la ZSM-5 cuando se le realiza un tratamiento con vapor en condiciones moderadas. Una de las explicaciones propone que dos iones aluminio próximos, se modifican durante el tratamiento hidrotérmico siendo parcialmente hidrolizados. El aluminio modificado (no estructural) actúa como captador de electrones aumentando la acidez del otro aluminio (Lago y cols., 1986). Un modelo alternativo sugiere que las moléculas reaccionan simultáneamente con los centros ácidos de Brønsted (estructurales) y con los de Lewis (no estructurales) (Sendota y Ono, 1988).

Asimismo, se han desarrollado catalizadores de mordenita con centros ácidos muy fuertes, desaluminizando con ácido y continuando con un tratamiento hidrotérmico posterior a 500°C (Mirodatos y Barthomeuf, 1981) que produce centros ácidos de Lewis (no estructurales). Estos podrían formar puentes con los hidroxilos que constituyen los centros ácidos estructurales, captando electrones de estos últimos, aumentando la fuerza ácida de los grupos hidroxilo Brønsted.

Cuando se trata la zeolita con vapor de agua, la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  permanece invariable y sólo se produce sustitución de aluminio estructural por aluminio no estructural, produciéndose un cambio en el volumen de la celda unidad. El volumen de la celda unidad decrece con el aumento de la temperatura de hidrotatamiento. El volumen de la celda unidad es un dato importante, ya que se ha comprobado que, en las reacciones de cracking catalítico, cuanto menor es el volumen de la celda unidad, menor es la producción de coque (Szostak, 1991).

El hidrotatamiento produce, por lo general, una cantidad excesiva de aluminio no estructural que puede bloquear los canales de la zeolita. Un lavado con ácido posterior al tratamiento, puede despejar estos canales (Lázaro y cols., 1991). De esta forma se consigue cambiar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Mauge y cols., 1985). Se puede controlar la eliminación de aluminio no estructural, de modo que la zeolita contenga sólo pequeñas cantidades de éste y se produzca un efecto sinérgico sobre la acidez de Brønsted, como se ha descrito para la mordenita (Mirodatos y Barthomeuf, 1981), faujasita (Corma et al, 1988) y ZSM-5 (Lázaro y cols., 1990).

#### 1.2.4.4 Efecto del contenido de sodio

La estabilidad de un catalizador a temperatura elevada está limitada por la presencia de sodio (Bond, 1949). La existencia de un porcentaje superior al 25% de sodio , previene la contracción de la celda unidad durante la calcinación de una zeolita, parcialmente intercambiada por amonio. Su presencia inhibe, también, la extracción de aluminio (Szostak, 1991).

Se ha comprobado que la presencia de metales alcalinos, como el sodio, neutraliza la función ácida del óxido de aluminio y, por lo tanto, reduce su actividad en reacciones como la isomerización. Este hecho fue comprobado para la isomerización de pentano (Bursian y cols.,1977) y también para la isomerización de n-hexano (Ciapetta, 1953).

#### **1.2.5 La Pumita**

La pumita o piedra pómez es una roca magmática efusiva. Su componente principal es vidrio volcánico y sus componentes secundarios son sanidina, hornblenda y piroxeno. Es de color blanco a gris claro, esponjosa, con numerosas cavidades, muy ligera, pudiendo flotar en el agua. Se origina a partir de proyecciones volcánicas muy ricas en gases, encontrándose en capas producidas por volcanes ricos en ácido silícico.

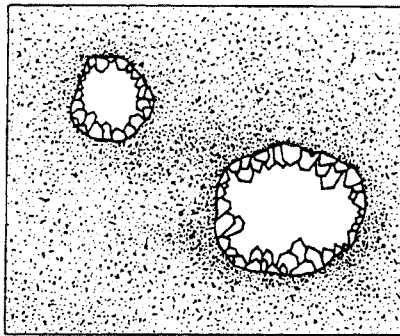
Las rocas magmáticas son las que se han formado a partir de un mineral petrogénico en estado de fusión (magma). Si el material magmático se ha consolidado en la superficie o muy cerca de ella, reciben el nombre de rocas efusivas, volcánicas o eruptivas.

Durante una erupción se produce, por un lado, una fracción volátil (gases) segregada del magma en un momento dado y una fracción lávica (líquida, con gases disueltos). Este material lávico que se desgasificará, enfriará y consolidará en contacto con la atmósfera, dando lugar a las rocas volcánicas, se divide en fragmentario (piroclastos) y masivo (domos y coladas).

Existen, fundamentalmente, dos mecanismos que dan lugar a la formación de piroclastos (Sheridan y Barbieri, 1983):

- a) mecanismo magmático, por el que se produce una nudación vesicular, crecimiento y disrupción del magma a escapar violentamente los gases, arrastrando porciones del fundido.
- b) mecanismo hidrovulcánico, que se produce durante el contacto del fundido con agua externa (marina, lacustre, fluvial o subterránea) en la superficie terrestre o cerca de ella.

Las rocas magmáticas efusivas se caracterizan por su masa, fundamentalmente de grano fino, que puede contener gran cantidad de sustancia vítrea. Así, el aspecto de estas rocas se debe a que se han consolidado con gran rapidez en la superficie terrestre, de modo que los minerales no tuvieron tiempo de formar grandes cristales. La estructura, representada en la figura 1.9, es típica de una roca efusiva. Las cavidades redondeadas, ocupadas al principio por gases en la roca aún viscosa, han quedado recubiertos por formaciones minerales más recientes, generalmente de tipo zeolítico (Hochleitner, 1983).



*Figura 1.9 Esquema de formaciones minerales en rocas eruptivas*

Se ha realizado un estudio geológico de la pumita (Alonso, 1987), comprobándose el gran volumen, extensión y multiplicidad de afloramientos en la isla de Tenerife. La zona con mayor extensión de éstos queda limitada al NO por la pared de Las Cañadas, al NE por la línea que une el Porís y Arico, al SO por la línea que une El Médano y Vilaflor, y al SE por la línea de costa. El régimen de vientos en dirección NO es una de las causas principales

que originaron la dispersión elíptica hacia el SE, de aquí su escasez en la zona norte.

#### 1.2.5.1 Presencia de zeolitas en suelos pumíticos

La presencia de zeolitas en los suelos no es muy conocida. Estos minerales han ganado popularidad debido a su reciente descubrimiento en los suelos y a sus atractivas propiedades de intercambio catiónico, hidratación-deshidratación y adsorción, que han propiciado su uso en una gran variedad de prácticas agrícolas.

Los primeros descubrimientos de zeolitas en este medio, fueron a causa de un comportamiento inusual en las propiedades de cambio que eran una manifestación de su presencia, ya que presentaban una capacidad de cambio catiónico anormalmente elevada y altos contenidos de Na y K de cambio. Al principio se atribuyó a errores experimentales, hasta que fueron detectadas en los análisis por difracción de rayos X.

Generalmente, las zeolitas presentes en los suelos se han formado por reacción de cenizas volcánicas (vidrio) con aguas procedentes de lagos o del mar. En otros casos, han sido formadas por cristalización "in situ", a partir de aluminosilicatos, en condiciones alcalinas, ya que la solubilidad de la sílice es mayor en estas condiciones. Asimismo, como el Ca, Na y K son necesarios en su estructura, las zeolitas tienden a formarse en los medios en que tales elementos son abundantes (del Castillo, 1994). Teniendo tiempo suficiente y un medio químico apropiado, la mayoría de los reactantes ricos en sílice se pueden transformar en zeolitas cristalinas.

El efecto del tiempo, en muchos casos, puede ser considerado de igual manera que la temperatura. En sistemas hidrotermales sobre los que actúa la presión y en donde la temperatura excede de 100°C, las zeolitas pueden ser sintetizadas a partir de materiales vítreos en sólo pocas horas; principalmente a causa de que al incrementarse la temperatura, aumenta la solubilidad del Si y de los otros reactantes, aumentando como consecuencia de ésto, su concentración y la posibilidad de formación de zeolitas (Hawkins, 1981).

### 1.2.5.2 La pumita como soporte catalítico

La elección del soporte es importante en catálisis heterogénea porque éstos pueden modificar la reactividad química y las características físicas de la fase metálica (Derrien, 1986) (Bond y Wells, 1964). Las características estructurales del soporte influyen enormemente en las propiedades de los catalizadores heterogéneos (Boitiaux y cols., 1983a, 1983b) (Aduriz y cols., 1990).

Cuando se utilizan metales nobles como fase activa en los catalizadores, el que las partículas metálicas sean pequeñas (del orden de nanómetros) ofrece ventajas económicas. Sin embargo, cuanto menor es el tamaño de éstas, más difícil es la caracterización microestructural del catalizador (Fagherazzi y cols., 1994). En relación a esto, la pumita es un soporte ideal, ya que presenta una microporosidad baja que minimiza las interferencias entre el soporte y las partículas metálicas (Venezia y cols., 1992a).

Por otro lado, de acuerdo al módulo de Thiele, la baja área superficial del soporte aumenta el coeficiente de eficiencia del catalizador. Estas características minimizan los efectos de la transferencia de materia y de calor (Venezia y cols., 1992b), por lo que se puede realizar un estudio cinético de la reacción catalizada en base a un régimen puramente químico.

La pumita podría tener interés como soporte en:

- (a) reacciones a escala de laboratorio que estén controladas por la difusión externa
- (b) en procesos industriales en los que las transferencias de materia y energía son importantes, como soporte de catalizadores con partículas metálicas muy dispersas

Se han utilizado catalizadores de Pd soportado sobre pumita, a escala de laboratorio, en la reacción, tipo test, de hidrogenación de 1,3-ciclooctadieno (Deganello y cols., 1995); en la hidrogenación de fenilacetileno, de interés en la industria de polímeros, con el fin de eliminar los alquinos de la alimentación de alquenos (Duca y cols., 1995a, 1995b). También en la hidrogenación de 1-buteno utilizando partículas de platino, paladio y rodio soportadas sobre pumita (Boutonnet y cols., 1987).



Asimismo, se han utilizado catalizadores de níquel sobre pumita, a escala de laboratorio, para estudiar su reactividad en la hidrogenación de CO (Venezia y cols., 1997).

### **1.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS**

Aunque los procesos de fabricación de catalizadores varían considerablemente de uno a otro catalizador, los procesos que intervienen en la mayoría de los catalizadores industriales pueden agruparse en tres categorías, en función del producto obtenido:

1. Catalizadores "bulk", constituidos completamente por fase activa, y soportes
2. Catalizadores impregnados partiendo de soportes preformados
3. Catalizadores mezclados-aglomerados

#### **1.3.1 Etapas generales de preparación de catalizadores**

Las operaciones que intervienen en la preparación de un catalizador se enumeran a continuación y varían en orden, según el método seguido para sintetizar éste (Le Page, 1987):

1. Precipitación	6. Triturado y molienda
2. Transformaciones hidrotérmicas	7. Formación de pellets
3. Decantación, filtración, centrifugación	8. Calcinación
4. Lavado	9. Impregnación
5. Secado	10. Activación

A continuación describiremos algunas de las operaciones utilizadas en la fabricación de catalizadores constituidos completamente por fase activa y en la fabricación de soportes.

### Precipitación

La precipitación es una operación con la que se obtiene un sólido a partir de una disolución líquida. Debe llevarse a cabo en condiciones repetitivas (estado de los reactivos, concentraciones, pH, temperatura, tiempo, etc.), ya que éstas influyen sobre las características del catalizador obtenido. La precipitación da lugar al precursor del catalizador, pudiendo originarse dos tipos:

1. precipitados cristalizados liofóbicos
2. precipitados liofílicos en forma de geles amorfos o muy poco organizados, entre los que se pueden distinguir hidrogeles y floculados

Los precipitados cristalizados están constituidos por partículas organizadas sin demasiada porosidad, ni área superficial y, generalmente, con moléculas como  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ . Se forman a partir de disoluciones sobresaturadas en dos etapas: nucleación y crecimiento. Como ejemplos se pueden citar el óxido de aluminio hidratado ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) o el molibdato de cobalto ( $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \sum \text{NH}_3$ ).

Tanto los hidrogeles como los floculados se forman, inicialmente, a partir de una disolución con micelas que permanecen separadas debido a la diferencia de cargas entre la superficie de éstas y la de la disolución que las rodea. Las fuerzas de repulsión evitan la coagulación de las micelas en partículas multimicelares.

Los hidrogeles se forman al añadir una sustancia que inicia reacciones de polimerización, seguidas de policondensación, lo que da lugar a una red tridimensional de micelas. La sílice se forma siguiendo este proceso.

La floculación de una disolución se produce al reducir o neutralizar las cargas de las micelas, permitiendo así que coagulen bajo la influencia de fuerzas de Van-der-Waals. Los aglomerados resultantes se agrupan formando flóculos que precipitan con bastante facilidad.

### Transformaciones hidrotérmicas

Se realizan a través de un proceso con las siguientes etapas:

1. Se disuelve una pequeña cantidad de un sólido en el agua de una disolución
2. Difusión de la sustancia disuelta
3. Precipitación de un compuesto distinto al sólido disuelto

Este tratamiento se realiza a temperaturas bastante bajas (100-300°C), en una sola etapa - en un autoclave por encima de 100°C - o como una secuencia de operaciones como lavado, secado y formación de las pellets.

Las transformaciones hidrotérmicas pueden dar lugar a modificaciones estructurales como cambio en el tamaño de los cristales o de las partículas amorfas, cristalización de sólidos amorfos, cambio del sistema cristalino. Pueden llevarse a cabo dentro de una fase líquida o en atmósfera de vapor como sucede en un autoclave. Las variables a controlar en este tratamiento son: pH, temperatura, presión, tiempo, concentración y naturaleza de agentes mineralizantes.

En otras ocasiones, las transformaciones hidrotérmicas se realizan durante el transcurso de otros procesos que se llevan a cabo durante la preparación del catalizador, como: precipitación, lavado, secado, extrusión y calcinación.

### Decantación, filtración, centrifugación

Estas operaciones consisten en separar la fase sólida de la líquida. Son fáciles de llevar a cabo para precipitados cristalizados; difíciles pero posibles para floculados, y no son factibles para hidrogeles, donde el agua está atrapada en la estructura del sólido.

### Lavado

Este proceso debe alcanzar tres objetivos principales:

1. Reemplazar el líquido existente dentro de los poros y en los espacios interparticulares con agua pura con el fin de eliminar aquellos solutos iónicos o moleculares sin utilidad o no deseables.
2. Desorber, por dilución, ciertos iones o moléculas adsorbidas que puedan

estar presentes sobre la superficie del sólido o mezcladas con el sólido después de la precipitación.

3. Intercambiar ciertos iones sin utilidad o no deseables por otros que se puedan descomponer fácilmente, por calcinación.

Este proceso es relativamente sencillo cuando se realiza con precipitados no porosos, con áreas superficiales relativamente bajas; pero se hace mucho más complicado con geles, que poseen una porosidad que hace que las especies disueltas presenten limitaciones difusionales, y altas áreas superficiales, que favorecen la retención de los compuestos adsorbidos. Las variables de las que depende la difusión de éstos son: el flujo de agua, la agitación, el diámetro de las partículas, la temperatura y el tiempo.

### Secado

Consiste en la eliminación de agua o de un disolvente de los poros de un sólido. Esta operación es de gran importancia cuando el catalizador se prepara por formación de geles, ya que éstos llegan a contener hasta un 90% de agua.

### Calcinación

Al igual que el secado, esta etapa puede realizarse antes o después de las operaciones para dar forma al catalizador. La calcinación se suele realizar en aire, a temperaturas superiores a las que se lleva a cabo la reacción catalítica y la regeneración. Otros tratamientos térmicos como reducciones y sulfurizaciones se realizan en atmósferas especiales, y junto a la calcinación se denominan operaciones de activación.

Los objetivos de la calcinación son obtener:

- 1) Estructura (naturaleza de los enlaces entre los elementos) específica para los agentes activos o para el soporte.
- 2) Área superficial y distribución de tamaños de poro determinada.
- 3) Buena resistencia mecánica.

Las transformaciones químicas o físico-químicas más importantes que pueden producirse durante la calcinación son:

- a) Creación de macroporos por la descomposición y volatilización de sustancias añadidas previamente al sólido cuando se forma la pellet.
- b) Modificaciones de la porosidad y del área superficial por sinterización: los cristales o partículas pequeñas se unen para transformarse en otros mayores.
- c) Modificaciones estructurales debido a la sinterización, como la transformación de la alúmina al cambiar el sistema de cristalización:  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \eta \text{ cúbico} \rightarrow \theta \text{ monoclinico} \rightarrow \alpha \text{ hexagonal}$
- d) Reacciones de descomposición térmica que dan lugar a agentes activos o a precursores de los agentes activos y a productos gaseosos. Ejemplo:  
 $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2 \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- e) Reacciones de síntesis térmica, con o sin eliminación de compuestos volátiles, generalmente seguidas de modificaciones estructurales y, consiguientemente, de la estructura porosa. Ejemplo:  
 $\text{MoO}_3 + \text{CoO} \rightarrow \text{molibdato de cobalto}$

### 1.3.2 Catalizadores metálicos soportados

Los metales constituyen un amplio tipo de catalizadores y como la catálisis se produce sobre la superficie, hay un incentivo económico, especialmente cuando se utilizan metales preciosos, en obtener catalizadores en forma de partículas metálicas pequeñas. Esto acarrea dos problemas principales: uno es el determinar a qué tamaño de partícula se pierden las propiedades metálicas y otro concierne a la preparación y caracterización de partículas muy pequeñas.

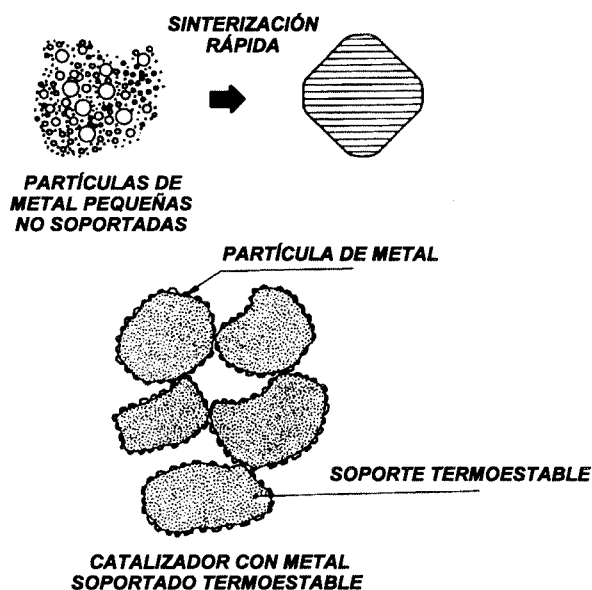
Consideremos una partícula metálica grande que tenga niveles electrónicos tan cercanos que formen bandas. La distancia entre niveles adyacentes se puede expresar aproximadamente como:

$$\delta \approx \epsilon_F / N \quad [1.4]$$

donde  $\epsilon_F$  es el nivel de energía Fermi y  $N$  es el número de átomos en la partícula. Cuando la distancia entre niveles se hace mayor que la energía térmica  $kT$ , estos niveles comienzan a comportarse individualmente y la partícula pierde sus propiedades metálicas. El tamaño crítico puede calcularse

por la fórmula anterior. A temperatura ambiente  $\delta = 2,5 \times 10^{-2}$  eV y  $\epsilon_F$  es del orden de 10 eV, por lo que  $N$  tendrá un valor aproximado de 400, que corresponde a un diámetro en torno a 2 nm. Esta estimación es muy aproximada, pero muchos datos confirman que las propiedades físicas y catalíticas empiezan a cambiar a estos tamaños de partícula.

Esto conduce a desarrollar métodos que produzcan metales con tamaños de partícula próximos al valor crítico estimado anteriormente. El camino más sencillo y práctico para conseguirlo es depositar el metal en baja concentración en un soporte de área superficial alta y termoestable, con el fin de lograr una alta dispersión del metal y de estabilizarlo frente a la sinterización (figura 1.10).



*Figura 1.10 Un soporte termoestable previene la sinterización del material catalíticamente activo*

Sin embargo, en ocasiones, el soporte también contiene una sustancia activa catalíticamente, que participa junto con la fase metálica en el proceso, constituyendo ambas fases un catalizador bifuncional. En este caso, se ha de evitar la posible interacción entre el metal y el soporte, eligiendo un soporte neutro y evitando condiciones que induzcan esta interacción.

La selección del soporte está determinada por el tipo de reacción que va a ser promovida. Por ejemplo, si se requiere un catalizador bifuncional (función ácida + metálica), se utilizarán soportes ácidos como sílice-alúmina, zeolitas o alúmina clorada. Si la reacción tiene lugar sólo sobre el metal, se utilizará un soporte más inerte, como sílice. En otros casos, la elección está condicionada por otros requerimientos (resistencia a la atrición, conductividad térmica, características del flujo) lo que hace necesario utilizar soportes estructurales (monolitos) (Che y cols., 1989).

La elección del método para depositar las partículas metálicas depende de si se va a preparar un catalizador modelo o industrial. En líneas generales, los distintos métodos de preparación van a tener en común las siguientes etapas:

- 1) Distribución de un precursor del metal sobre un soporte
- 2) Secado y calcinado del sólido resultante
- 3) Reducción del compuesto precursor

### **1.3.3 Métodos para depositar el precursor del metal o el metal**

#### Coprecipitación

Este método se utiliza para fabricar catalizadores de metal-SiO<sub>2</sub> o metal-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y en él se produce la coprecipitación de a partir de un precursor (hidróxidos, nitratos, carbonatos, silicatos, etc.) del soporte y de la fase activa en forma de disolución (Morikawa y cols, 1969).

La ventaja es producir una mezcla íntima del soporte y del precursor metálico. El precipitado se calcina, obteniéndose un soporte con el componente activo dispersado tanto en el interior como en la superficie. Después de la reducción es difícil obtener cristalitas del metal de tamaño uniforme (Ross y cols., 1978) (Shalvoy y cols., 1979) porque los óxidos (del soporte y de la fase activa) y otros compuestos intermedios (aluminatos y silicatos del metal) tienen diferentes reducibilidades.

Las desventajas de este método es que la estructura porosa es más difícil de controlar y que hay iones del precursor distribuidos en el soporte.

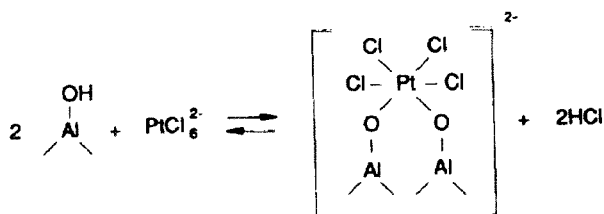
### Impregnación

Este método consiste en impregnar un soporte preformado con una disolución de una sal metálica. El disolvente se elimina por evaporación durante el secado (Komiyama, 1985). Es importante agitar continuamente durante el secado para conseguir una distribución homogénea del precursor sobre el soporte. Cuando la cantidad de disolución corresponde al volumen de poro del soporte, el método se denomina de "impregnación por humedad incipiente". El método de impregnación se utiliza cuando hay poca o ninguna interacción entre el precursor y el soporte.

Las ventajas son la simplicidad técnica, bajo coste y reproducibilidad de la carga de metal. La etapa de secado es una operación importante en la distribución de la fase activa en la superficie del soporte. Cuando el calentamiento se realiza a velocidad alta, se produce una deposición de la fase activa en las paredes de los poros; por el contrario, cuando el calentamiento se realiza a velocidad baja, ésta se deposita en el fondo de los poros. Tras la impregnación, el catalizador no se lava, porque se podría eliminar el precursor, ya que, como se ha comentado anteriormente, no existe interacción, o es muy baja, entre el soporte y el precursor.

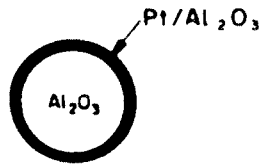
La desventaja de este método es que los iones que acompañan al metal están siempre presentes y forman especies que quedan muy retenidas en el soporte (Montagna y cols., 1970).

Los catalizadores de alúmina con platino soportado suelen prepararse por impregnación, utilizando una disolución acuosa de ácido hexacloroplátinico,  $H_2PtCl_6$ . Sobre  $\gamma$ -alúmina, el ácido se absorbe fuertemente a través de la siguiente reacción:



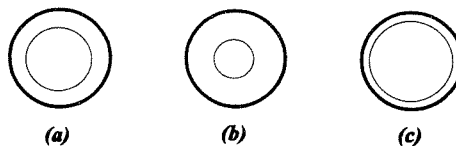


El hecho de que la interacción entre los iones  $\text{PtCl}_6^{2-}$  y la superficie de la alúmina sea tan fuerte, hace que la adsorción sea muy rápida y el platino se deposite en los centros con grupos OH que se encuentre en su camino, desde la superficie más externa, hasta que la disolución se consume por completo. Esto produce partículas catalíticas en las que el platino se concentra en la capa externa como se esquematiza en la figura 1.11.



**Figura 1.11** Distribución de platino sobre alúmina sin agente competidor

Si se quisiera obtener un catalizador con una distribución homogénea de la fase metálica, se puede añadir HCl a la disolución, ya que los iones  $\text{Cl}^-$  de éste se adsorben en los mismos centros que los  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . De este modo se produce una adsorción competitiva que hace que el platino alcance centros más profundos dentro de la partícula catalítica. También se pueden utilizar ácidos que se adsorban con más fuerza que el hexacloroplatinico, como el ácido oxálico o el cítrico y de éste modo preparar catalizadores con perfiles de platino como los que se muestran en la figura 1.12.



**Figura 1.12** Distribuciones de platino utilizando sustancias que compiten con el ácido hexacloroplatinico

El catalizador con perfil (a) puede utilizarse cuando hay un veneno que se adsorbe fuertemente en la corriente que va a ser tratada, como el plomo que se encuentra en los gases que producen los automóviles. Los

catalizadores con perfiles (b) y (c) pueden ser útiles en reacciones limitadas difusionalmente (Moulijn y cols., 1993).

Después de la impregnación el catalizador se seca y se calcina para producir especies de platino-óxido de platino soportadas que pueden reducirse en hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 300 y 350°C, formándose partículas de platino pequeñas (en torno a 10 Å).

### Intercambio iónico

Esta técnica se utiliza cuando el precursor interacciona con el soporte. Las interacciones están controladas básicamente por (Brunelle, 1978):

- (a) El tipo de soporte y el estado de la superficie (número y naturaleza de grupos funcionales, sus propiedades ácido-base).
- (b) La solución impregnante (pH, tipo y concentración del precursor metálico y presencia de iones competitivos).

En este método, se intercambian ciertos iones del soporte por iones del precursor. Para favorecer el intercambio, la mezcla del soporte con una disolución del compuesto metálico se agita durante un tiempo, se filtra y en ocasiones se lava, ya que no existe riesgo de eliminar el precursor durante el lavado porque la interacción entre éste y el soporte es fuerte. El producto resultante se seca.

Este método permite controlar mejor la dispersión y la distribución de las especies activas en las pellets. La carga del metal está determinada por la concentración de los centros intercambiadores de iones del soporte.

La desventaja de esta técnica es el elevado coste del proceso debido a la baja productividad y la dificultad para reutilizar la disolución con el precursor. En algunas ocasiones, la interacción entre el soporte y el ion metálico es tan fuerte que la reducción se hace difícil e incompleta (Bonnevot y cols., 1985). Para evitar este problema, se han desarrollado métodos en los que se deposita el metal directamente en estado de valencia cero.

### Descomposición de compuestos metálicos

La ventaja más importante de esta técnica es que permite utilizar temperaturas de descomposición de los compuestos metálicos (alcóxidos, carbonilos, organometálicos,...) inferiores a las requeridas para reducir las sales metálicas que se utilizan en los métodos convencionales.

Las desventajas de este método son:

- 1) Los compuestos anclados a la superficie del soporte no se encuentran, completamente, en estado de valencia cero.
- 2) Los ligandos que tienen que ser eliminados para formar las partículas metálicas y el disolvente orgánico, utilizado para impregnar el soporte por el precursor pueden permanecer en la superficie e interferir, posteriormente en la reacción catalítica. Este problema puede evitarse, en ocasiones, utilizando compuestos metálicos volátiles (Phillips y Dumesic, 1984).

### Deposición a partir de una suspensión coloidal (microemulsión) metálica

En este método, el metal preformado es adsorbido en partículas individuales sobre el soporte, por medio de un disolvente (Turkevich y Kim, 1970) Boutonnet y cols., 1982, 1987). La estructura y tamaño de los coloides no están influenciados por el soporte pero el disolvente puede ser difícilmente eliminable, dando lugar a cristalitas metálicas rodeadas de fragmentos orgánicos que pueden afectar a las propiedades catalíticas de las partículas metálicas (Scott, 1980). El tamaño de éstas, que depende del metal y de las condiciones de preparación, suele ser mayor que el obtenido con los métodos descritos anteriormente.

### Implantación de iones

El principio de este método es seleccionar, por espectroscopía de masas, un ion cargado positivamente que se implanta sobre el soporte por bombardeo iónico (Rabette y cols., 1979). Los electrones son suministrados por el implantador de iones y el ion es neutralizado rápidamente. La desventaja de este método es que el metal no se localiza sólo en la superficie del óxido, sino también en su interior. La concentración depende mucho de la

energía de implantación de los iones. Otro problema es que se producen defectos durante el bombardeo, que pueden interferir durante el proceso catalítico.

### Deposición con vapores del metal

Este método, como el anterior, evita el tener que eliminar especies distintas a las partículas metálicas (iones, ligandos, disolventes, etc.) y no altera, físicamente, la superficie del soporte. Además presenta las siguientes ventajas:

- 1) Cuando los átomos alcanzan la superficie del óxido, éstos se encuentran en estado de valencia cero, excepto aquellos que se reoxidan con los grupos superficiales OH (Martino, 1980).
- 2) No existe la etapa de reducción térmica, lo que evita la sinterización y la adsorción de hidrógeno que puede disminuir, o incluso eliminar la actividad catalítica de las partículas pequeñas (Sauvion y cols., 1985). El grado de reducción es muy superior al obtenido, para tamaños similares, por los métodos convencionales.
- 3) La dispersión se puede controlar variando el tiempo de evaporación (Masson y cols., 1986).

Una de las limitaciones es que el método no puede aplicarse aún a la preparación de catalizadores industriales, otra es su elevado coste, ya que se necesita un equipo de ultra alto vacío; y también el que los soportes más adecuados para utilizar esta técnica deben ser planos (óxidos en polvo comprimidos, caras de un cristal de un óxido, etc.).

#### 1.3.3.1 Técnica de "microemulsión"

El término "microemulsión" fue introducido por el químico inglés J.H. Schulman en 1959. Él observó que una mezcla consistente en agua, un líquido orgánico que es inmisible en agua y anfífilo (formado por moléculas con un extremo hidrófilo y otro hidrófobo), generalmente, no homogéneo, puede transformarse en una emulsión estable por adición de un alcohol.

El realizó un extenso estudio de las transiciones entre mezclas estables ricas en hidrocarburo a mezclas estables ricas en agua, lo que actualmente denominamos micromulsiones de agua en hidrocarburo y de hidrocarburo en agua (Schwuger y cols., 1995).

Durante los años setenta y ochenta, las microemulsiones constituyeron un campo de investigación importante, debido al hecho de poderse utilizar en una importante aplicación industrial: aumentar la recuperación de petróleo. Esto hizo conocer mejor las condiciones de estabilidad a través de los diagramas de fase, que ilustran la existencia de las distintas fases en estas mezclas.

Las microemulsiones de Schulman consistían en cuatro componentes: agua, hidrocarburo, surfactante (anfífilo) y cosurfactante (alcohol). Posteriormente se ha comprobado que se pueden obtener también, disoluciones termodinámicamente estables y ópticamente isotrópicas (transparentes) para sistemas formados sin la presencia del cosurfactante.

Boutonnet y cols. (1982) sintetizaron nanopartículas metálicas por formación de microemulsiones de agua en hidrocarburo. Desde entonces, una gran variedad de nanopartículas se han preparado utilizando esta técnica.

#### PROCESOS BASADOS EN EL USO DE MICROEMULSIONES

Según el "review" hecho por Schwuger y cols. (1995), las microemulsiones no sólo se utilizan en la síntesis química de nanopartículas, también se aplican en otros campos:

La propiedad de una microemulsión para formar disoluciones estables, se utiliza para aumentar la recuperación de petróleo, "capturando" cantidades adicionales de éste en las reservas, como pequeñas micelas en microemulsiones de hidrocarburos en agua. Antes de extraer el crudo se añade, en la reserva, la cantidad adecuada de agua y surfactante, con el fin de conseguir una microemulsión estable. De esta forma se consigue una mayor extracción cuando se bombea. Se necesita conocer los diagramas de fase, la influencia de la temperatura, y la composición química y propiedades físicas del crudo. Su aplicación industrial es todavía económicamente inviable.

La extracción líquido-líquido de metales, a partir de minerales con bajos contenidos de metal, es una de las aplicaciones industriales de las microemulsiones de agua en hidrocarburos. Los minerales se disuelven en disoluciones ácidas muy concentradas y se extraen por moléculas orgánicas grandes, luego, éstas últimas quedan disueltas en la fase constituida por el hidrocarburo, y los iones metálicos, en la fase acuosa.

Se puede utilizar una microemulsión de agua en hidrocarburo para eliminar contaminantes orgánicos de la tierra, de modo que las moléculas orgánicas quedan disueltas en la fase hidrocarbonada y las partículas pequeñas del suelo lo hacen en las gotas de agua.

También se han utilizado como lubricantes. La adición de agua y surfactante a aceites normales ha logrado efectos positivos: el surfactante actúa como inhibidor de la corrosión y el aumento del contenido de agua, incrementa la capacidad calorífica. Las microemulsiones también se aplican como estabilizadores de los compuestos activos en la industria farmacéutica y de cosméticos, como alternativa a los detergentes líquidos en los procesos de lavado y en tecnología de membranas líquidas (ultrafiltración).

Además de la preparación de nanopartículas metálicas, con las microemulsiones se pueden realizar varias reacciones químicas como reacciones bioquímicas, aislamiento de proteínas por extracción por medio de microemulsiones de agua en hidrocarburo; reacciones electroquímicas, a través de microemulsiones de hidrocarburo en agua para obtener un disolvente que disuelva tanto los compuestos orgánicos como los electrolitos conductores; polimerización de monómeros insolubles en agua, y muchas síntesis orgánicas en las que los reactivos inorgánicos solubles en agua han de reaccionar con compuestos orgánicos insolubles en agua.

#### MICROEMULSIONES DE AGUA EN HIDROCARBURO PARA SINTETIZAR NANOPARTÍCULAS

El sistema objeto de estudio consiste en una fase acuosa dispersada en forma de pequeñas gotas rodeadas por una monocapa de moléculas de surfactante, en un fase de hidrocarburo continua.

## Surfactantes

Los surfactantes son moléculas que tienen regiones hidrofóbicas e hidrofílicas. Un surfactante típico consiste en una cadena hidrocarbonada (cola hidrófoba) unida a una cabeza hidrófila. Estos compuestos también se conocen como anfífilos, ya que muestran afinidad tanto por agua como por hidrocarburos.

En los disolvente apolares, estas moléculas tienden a asociarse entre ellas, por atracciones entre los extremos polar y apolar de unas y otras, formando un fase de surfactante. Sin embargo, cuando dos disolventes con diferente polaridad se mezclan y se añade un surfactante, se manifiesta la propiedad anfífilica de este último, situándose sus moléculas en la interfase agua/hidrocarburo. La cabeza hidrofílica se orienta hacia la fase acuosa y la cola hidrofóbica hacia la fase formada por el hidrocarburo. De esta forma, la tensión interfacial se reduce en varios órdenes de magnitud, aumentando el área interfacial (Osseo-Asare y Arriagada, 1990) (Pushan Ayyub, 1994) (Schwuger y cols., 1995); el tamaño de la interfase puede aumentar hasta  $10^5$  m<sup>2</sup> por litro de microemulsión (Schwuger y cols., 1995).

Los surfactantes pueden ser catiónicos, aniónicos y no iónicos. Las interacciones con diferentes hidrocarburos, varían según la naturaleza del surfactante, por lo que su elección depende de la aplicación específica. En principio, se prefiere utilizar surfactantes no iónicos debido a su menor impacto medioambiental.

### FASES EXISTENTES EN SISTEMAS AGUA/HIDROCARBURO/SURFACTANTE:

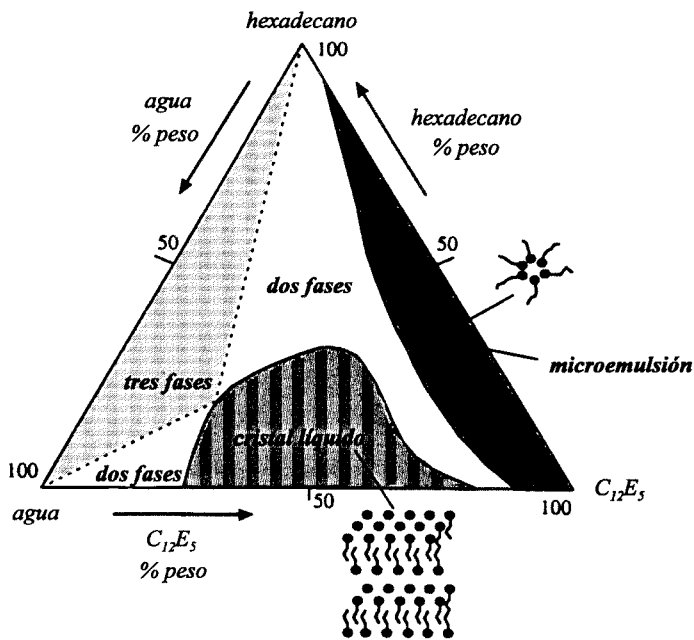
#### EL DIAGRAMA TERNARIO

Una microemulsión es una mezcla ternaria de agua, hidrocarburo y un anfífilo (surfactante).

Si hacemos referencia a la regla de fases de Gibbs, una mezcla ternaria tiene cuatro variables termodinámicas independientes: temperatura, presión, y dos variables de composición. Como en un medio líquido, la presión tiene una influencia mínima comparada con la temperatura, si fijamos ésta última, el comportamiento de las fases puede visualizarse en un diagrama ternario

(triángulo de fases de Gibbs), con las fracciones másicas de cada componente como variables en cada uno de los tres lados.

Las distintas regiones del triángulo de Gibbs corresponden a diferentes fases o a fases coexistentes. Aquella formada por gotas de agua dispersadas, rodeadas por una monocapa de surfactante, es la característica de las microemulsiones de agua en hidrocarburo (figura 1.13).



**Figura 1.13** Diagrama de fases del sistema ternario hexadecano, agua y pentaetilenglicol-dodecil éter ( $C_{12}E_5$ ), 25°C

### COMPORTAMIENTO DINÁMICO

Aunque las microemulsiones son estables termodinámicamente, se comportan como sistemas dinámicos. Las gotas de agua colisionan, forman dímeros transitorios, cambian su contenido en soluto y se rompen. Este proceso tiene lugar en una escala de tiempo de milisegundos, haciendo posible que se produzca una reacción química dentro de las gotas que forman la microemulsión.



Las reacciones intramicelares, como la reducción de una sal metálica por la adición de un agente reductor o la nucleación de partículas metálicas constituyen la base de la formación de partículas. Sin embargo, lo que controla la cinética de reacción y explica la gran homogeneidad de las partículas obtenidas es el intercambio intermicelar (Regali, 1997).

La constante de velocidad de intercambio intermicelar, una medida de la rigidez de la gota, puede controlarse por la naturaleza de los componentes de la microemulsión o por adición de cosurfactantes, posibilitando el control de la síntesis de partículas.

#### MICROGOTAS DE AGUA

Las moléculas de agua interaccionan con las moléculas de surfactante al enlazarse a éstas por las cabezas polares hidrofílicas. Las superficies interfaciales planas se curvan debido a las interacciones y, ocasionalmente, se vuelven esféricas

En las microemulsiones típicas de agua en hidrocarburo, el radio de una gota de agua varía entre 1 y 50 nm. Es importante recordar que el tamaño de una micela invertida está determinado por la naturaleza del surfactante, la polaridad del hidrocarburo y la naturaleza de la fase acuosa solubilizada.

La capacidad de las microemulsiones para proporcionar compartimentación a niveles moleculares se puede ilustrar como sigue:

El número de micelas en una microemulsión alcanza órdenes de magnitud de  $10^{20}$  micelas/litro de disolución; en cada micela se encuentran varios cientos de moléculas de agua; el número de moléculas de soluto en una micela suele encontrarse entre 1 y varias decenas (Osseo-Asare y Arriagada, 1990).

La técnica de microemulsión es un proceso de creciente interés para la síntesis de nanopartículas, ya que permite empezar a formar una partícula desde unas pocas moléculas y detener su desarrollo, limitando el volumen en el que está creciendo.

## PROCESOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS POR MICROEMULSIÓN DE AGUA EN HIDROCARBURO

La base de la síntesis de nanopartículas por microemulsión es la reacción química que tiene lugar dentro de las microgotas de agua. Esto se puede conseguir disolviendo el precursor (por ejemplo, una sal metálica) en agua, lo que constituirá la fase acuosa de la microemulsión, para luego añadir un agente reductor o precipitante soluble en agua. Las partículas metálicas que se encuentran en el interior de las gotas se pueden recuperar destruyendo (o desestabilizando) la microemulsión por medio de sustancias químicas o por separación mecánica. A continuación, el precipitado se lava para eliminar los residuos orgánicos y, en ocasiones, se seca.

Se han desarrollado distintos métodos para sintetizar partículas por microemulsiones. Se clasifican en tres categorías principales (figura 1.14) (Osseo-Asare y Arriagada, 1990):

- a) microemulsión más agente iniciador
- b) dos microemulsiones
- c) microemulsión con un segundo reactivo

## PARTÍCULAS DEL GRUPO DEL PLATINO SINTETIZADAS POR MICROEMULSIÓN

Aunque se han sintetizado óxidos metálicos por microemulsión ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , etc.), nos limitaremos a comentar los trabajos desarrollados en el campo de la síntesis de partículas metálicas del grupo del platino.

Boutonnet y cols. (1982, 1996) han llevado a cabo un nuevo método para preparar catalizadores utilizando sistemas de microemulsiones iónicos y no iónicos.

Los sistemas utilizados han sido agua/bromuro de cetil trimetil amonio/octanol y agua/pentaetilenglicol dodecil éter (PEGDE)/hexadecano (o hexano), obteniéndose partículas monodispersas (3-5 nm) a partir de sales metálicas, reduciendo por adición de hidracina o burbujeando hidrógeno (Boutonnet y cols. 1982).

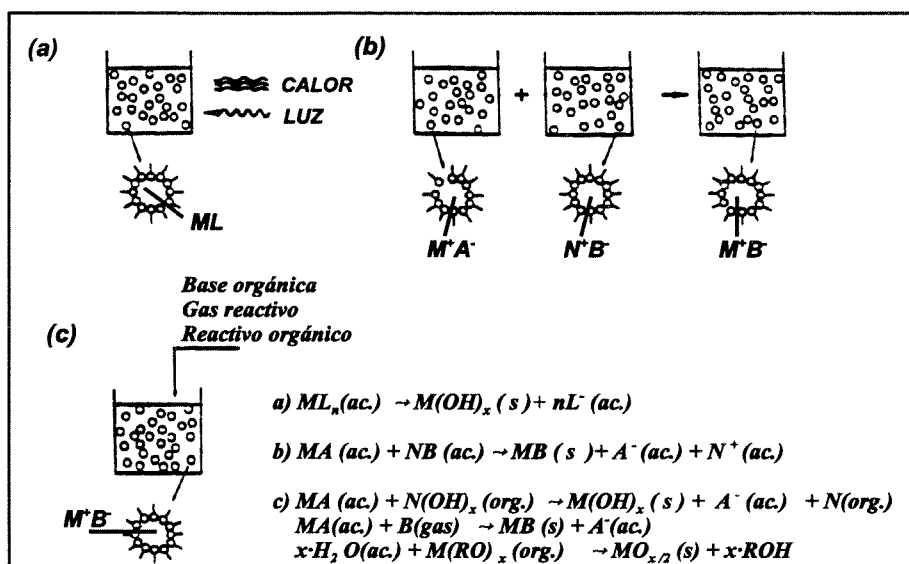


Figura 1.14 Diferentes tipos de reacción para sintetizar nanopartículas por medio de microemulsiones

Se ha estudiado una combinación de este método con un proceso sol-gel para obtener un soporte formado por un óxido metálico (Boutonnet y cols. 1996). Los catalizadores preparados así, mostraron una buena actividad para la hidrogenación selectiva de aldehidos insaturados (Dobers, 1997).

Claerbout y Nagy (1991) prepararon partículas coloidales monodispersas de Pt,  $ReO_2$  y  $Pt-ReO_2$  utilizando microemulsiones de bromuro de cetil trimetil amonio/hexanol/agua y pentaetilen-glicol-dodecil éter/hexano/agua, por reducción de  $K_2PtCl_4$ ,  $H_2PtCl_6$  y  $NaReO_4$  con hidracina. La agregación de las partículas está gobernada por la carga de la superficie de las partículas y por la adsorción de las moléculas de surfactante sobre las partículas monodispersas. El tamaño de las partículas depende de la concentración de precursor, lo que se justifica por la situación específica del precursor en el interior de los núcleos de agua de la microemulsión.

Clint y cols. (1993) realizaron un estudio de la cinética de formación de partículas de platino utilizando dos microemulsiones iónicas: agua/sulfosuccinato sódico bis(2-etil-hexil)/heptano y agua/bromuro de cetil trimetil amonio/heptano-cloroformo, investigando la influencia del tamaño de

partícula y sus propiedades, sobre los parámetros de reacción y del sistema. Las partículas obtenidas tienen un radio medio de 1-2 nm y muestran actividad catalítica.

Kishida y cols. (1996) prepararon catalizadores metálicos (Rh, Pt, Pd) para la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono utilizando una microemulsión. Estos catalizadores mostraron una actividad muy superior a aquellos obtenidos por técnicas de impregnación.

### 1.3.3.2 Técnica por medio de compuestos organometálicos

Se ha comprobado la formación de compuestos organometálicos sobre la superficie de catalizadores que contienen metales de transición, en procesos de polimerización de olefinas (Yermakov y Zakharov, 1974); y es muy probable su formación en otras reacciones, como la hidrogenación sobre metales (Bond y Wells, 1964) y la oxidación de hidrocarburos catalizada por óxidos (Mikhalchenko y cols., 1974).

El uso directo de compuestos organometálicos de metales de transición en la preparación de catalizadores, comenzó a finales de los sesenta, para la polimerización de olefinas. En los setenta, Yermakov trabajó en el desarrollo de este campo, tanto para preparar catalizadores de polimerización como de no-polimerización (Yermakov, 1976).

### ESPECIES SUPERFICIALES OBTENIDAS POR INTERACCIÓN DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS CON SOPORTES OXÍDICOS.

El uso de la interacción entre compuestos organometálicos y soportes oxídicos para preparar catalizadores, se puede ilustrar con las etapas siguientes:

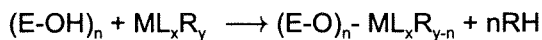
a) Interacción entre compuestos organometálicos  $ML_xR_y$  o  $MR_z$  con grupos hidroxilos del soporte:

M: elemento de transición

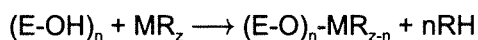
R: ligando orgánico

L: anión u otro ligando orgánico

E: elemento que forma el óxido

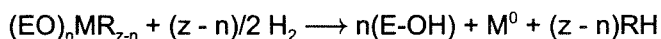


ó

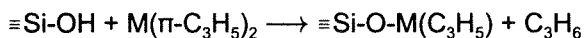


Los catalizadores formados de esta interacción, que contienen compuestos organometálicos superficiales, se pueden utilizar directamente en reacciones catalíticas. También se pueden destinar para sintetizar compuestos de otra composición, debido a la fácil eliminación y sustitución de los ligandos orgánicos (R), como iones de los metales de transición de menor o mayor estado de oxidación, haciendo reaccionar el catalizador con hidrógeno u oxígeno, respectivamente.

b) Formación de partículas metálicas (estado de oxidación cero) se produce según la reacción:



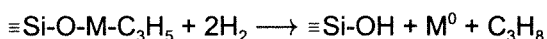
Cuando se estudia la interacción de compuestos  $\pi$ -alilo de paladio y platino con sílice deshidratada a 200 y 300°C (Kuznetsov y cols., 1975), se comprueba como se libera un mol de propileno, aproximadamente, por mol de compuesto organometálico que ha reaccionado, y que corresponde a un grupo hidroxilo del soporte.



M: Pd o Pt

La interacción de los compuestos  $\pi$ -alilo con sílice produce una disminución de la intensidad de absorción a 3740  $cm^{-1}$ , en espectros de infrarrojos, banda que corresponde a los grupos hidroxilo del soporte. Se observa, asimismo, la permanencia de una banda de absorción a 1490  $cm^{-1}$ , que es característica del enlace entre los átomos de carbono en el ligando  $\pi$ - $C_3H_5$ .

Cuando los compuestos de Pd y Pt obtenidos se tratan con hidrógeno a una temperatura de 20°C o superior, se produce la reducción del metal. Por espectroscopía de infrarrojos se observa la desaparición de las bandas de absorción características - a 1490 cm<sup>-1</sup>- de un ligando alilo y el aumento de la intensidad de la banda de absorción correspondiente a los grupos hidroxilo del soporte - a 3740 cm<sup>-1</sup>- tal como se espera según la reacción:



#### CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS ,OBTENIDOS POR REDUCCIÓN DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS SUPERFICIALES

La reducción de compuestos superficiales del tipo (EO)M( $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), puede servir como método para preparar catalizadores metálicos soportados (Yermakov y cols., 1973, 1975). La propiedad característica de estos catalizadores es la presencia de un compuesto de un metal de transición sobre la superficie, dispersado atómicamente antes de la reducción. Es de esperar que durante la reducción, las partículas metálicas formadas se encuentren también en este estado, y que la formación de agrupaciones de átomos se produzca por migración de átomos metálicos en la superficie.

La causa de la migración de átomos y la formación de agrupaciones de éstos es la baja energía de interacción - por fuerzas de van der Waals - entre los átomos con estado de oxidación cero y el soporte (Geus, 1971).

En la tabla 1.9 se muestran los datos de dispersión de catalizadores de paladio y platino, obtenidos por reducción de compuestos organometálicos sobre sílice y alúmina, observándose como ésta disminuye cuando aumenta la temperatura de reducción de las muestras (Benson y Boudart, 1965).

Aunque la reducción de los compuestos organometálicos de paladio y platino es posible incluso a 0°C, la determinación por quimisorción de la dispersión de catalizadores reducidos a bajas temperaturas da lugar a resultados incorrectos, debido a que una parte del hidrógeno queda adsorbido en el catalizador (Yermakov, 1976).

**Tabla 1.9** *Dispersión de catalizadores de paladio y platino preparados a partir de complejos  $\pi$ -alilo*

Soporte	Metal (%peso)	T reducción (°C)	mmoles O <sub>2</sub> adsorbidos/g.cat.	M : O	Dispersión %
SiO <sub>2</sub> (300 m <sup>2</sup> /g)	Pt (3,9%)	200	0,073	2,9	78
		500	0,064	2,9	64
		600	0,060	3,0	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (300 m <sup>2</sup> /g)	Pt (4,4%)	200	0,108	2,8	95
		500	0,103	3,0	90
SiO <sub>2</sub> (300 m <sup>2</sup> /g)	Pd (4,0%)	100	0,126	3,0	67
		300	0,103	2,9	55
		600	0,052	3,0	29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (200 m <sup>2</sup> /g)	Pd (4,0%)	100	0,123	3,0	65
		300	0,094	2,9	50

Se ha comprobado que los catalizadores de platino y paladio preparados a partir de compuestos organometálicos poseen la misma actividad catalítica para la hidrogenación de benceno que los catalizadores preparados utilizando otras técnicas (Yermakov y cols., 1975).

Se han preparado catalizadores de paladio soportado sobre pumita por reacción de dialilo de paladio, Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, con el soporte y posterior reducción con hidrógeno (Fagherazzi y cols., 1994). Estos han sido utilizados en las siguientes reacciones, mostrando, para todas ellas, una actividad y selectividad importantes:

- a) hidrogenación selectiva de 1,3-ciclooctadieno (Deganello y cols., 1994)
- b) hidrogenación selectiva de fenilacetileno (Duca y cols., 1995a)
- c) hidrogenación en fase líquida de fenilacetileno (Duca y cols., 1995b)

Lo mismo ocurre cuando se utilizan catalizadores de platino-paladio soportados sobre pumita -preparados a partir de dialilos de paladio y platino- para la hidrogenación en fase líquida de 1,3-ciclooctadieno (Deganello y cols., 1995).

### 1.3.4 Etapas de activación

Los métodos que se utilizan para depositar partículas metálicas en los soportes catalíticos, descritos anteriormente, se engloban en dos categorías: dependiendo de que el estado de valencia de las partículas sea cero (descomposición de compuestos metálicos, deposición a partir de una suspensión coloidal metálica, implantación de iones y deposición de vapores del metal) o se encuentren oxidadas (coprecipitación, impregnación e intercambio iónico). En este último caso, es necesario reducir los iones para obtener el metal. En algunos casos, se requiere una etapa de calcinación, previa a la reducción.

#### 1.3.4.1 Calcinación

Se realiza en presencia de oxígeno o aire y produce las siguientes transformaciones (Che y Bennet, 1989):

- 1) Formación del óxido, al descomponerse el precursor, y subsecuente enlace del óxido formado con el soporte (típico en los catalizadores preparados por impregnación).
- 2) Creación de una estructura con más macroporos, por descomposición y volatilización de sustancias añadidas durante la preparación ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , etc.)
- 3) Descomposición del complejo iónico precursor y reacciones entre grupos superficiales ( $\text{OH}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) y ligandos unidos al ion metálico, dando lugar a interacciones más fuertes entre el precursor y el soporte (típico en catalizadores preparados por intercambio iónico).
- 4) Eliminación de impurezas carbonosas introducidas, posiblemente, durante la preparación.
- 5) Sinterización del precursor o del óxido formado.

Por lo tanto, la calcinación tendrá una gran influencia sobre la reducibilidad, dispersión y distribución del metal en el catalizador. Si el catalizador ha sido preparado por impregnación, el tratamiento a elevada temperatura dará lugar a cristales de óxido grandes que, tras la reducción, producirán un catalizador con baja dispersión.



Por el contrario, aquellos preparados por intercambio iónico darán lugar, durante la calcinación, a disoluciones sólidas muy estables, con interacciones precursor-soporte fuertes, que necesitarán temperaturas de reducción superiores pero producirán catalizadores con una elevada dispersión (Bournonville y cols., 1983). Se ha comprobado la influencia de la temperatura de calcinación en aire sobre la dispersión en los catalizadores zeolíticos PtNaY y PtNH<sub>4</sub>Y (Kubo y cols., 1972).

#### 1.3.4.2 Reducción

Las condiciones de reducción son muy importantes porque pueden afectar a la distribución final de las partículas de metal (Davis y Klabunde, 1982).

Cuando se lleva a cabo la reducción del óxido del metal, se observa como, a medida que aumenta la temperatura, la reducción es más rápida, la densidad de los núcleos metálicos es más alta y la sinterización o coalescencia de éstos es mayor.

Por ello, se debe encontrar una temperatura óptima que dé lugar a una concentración máxima de núcleos sin que se produzca una coalescencia apreciable. Esto depende de la existencia de defectos en la superficie, que pueden constituir lugares donde se favorezca la nucleación (Harsdoff, 1976) y a la presencia de vapor de agua, que suele aumentar la transferencia de materia (Coluccia y cols., 1979).

Con el fin de aumentar la velocidad de reducción cuando se utilizan temperaturas bajas, se puede emplear un caudal de hidrógeno elevado (Guilleux y cols., 1979). Una vez que la nucleación ha comenzado, el hidrógeno puede quimisorberse disociado sobre los núcleos de metal que se han formado. Los átomos de hidrógeno son móviles y pueden migrar a la interfase partícula metálica-óxido del metal, reduciendo el óxido. Esto produce una reducción mucho más rápida, ya que los átomos de hidrógeno pueden reaccionar tanto con el ion metálico (Che y cols., 1980) como con el óxido (Che y cols., 1982), más fácilmente de lo que lo hace el hidrógeno molecular a la misma temperatura.

### 1.3.4.3 *Influencia de las etapas de activación sobre la actividad*

Las condiciones de tiempo y temperatura empleadas en las etapas de calcinación y reducción, previas a la reacción, influyen en gran medida sobre la actividad de los catalizadores.

Otero-Schipper y cols. (1978) han estudiado cómo la actividad y selectividad de un catalizador de Pt/sílice se ven afectadas por el tipo de pretratamiento utilizado.

Burch y Garla (1982) realizaron un estudio de la influencia de las condiciones de reducción sobre la actividad y selectividad de un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la conversión de n-pentano, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 1.10.

**Tabla 1.10** *Selectividad en función de la temperatura de reducción (valores calculados como fracción de n-pentano transformado)*

<b>Productos de craqueo (x100)</b>	<b>Productos de isomerización (x 100)</b>	<b>T reducción (°C)</b>
6,4	14,1	450
6,5	22,1	500
6,5	26,7	550
6,2	28,5	600
3,6	28,7	700

Se observa cómo la selectividad hacia los productos de craqueo disminuye a medida que aumenta la temperatura de reducción, debido a que cuanto menor es ésta, menor es la sinterización de las partículas metálicas y mayor será la concentración de centros activos para reacciones de craqueo.

En otras ocasiones, la etapa de calcinación es la que determina la actividad y selectividad del proceso, siendo la etapa de reducción innecesaria.

Esto ha sido comprobado en el trabajo de Comelli y cols. (1996) en el que se ha estudiado la influencia de los pretratamientos (calcinación y reducción) sobre la actividad de un catalizador de  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  para la reacción de isomerización de n-hexano. Se produce un gran incremento de la actividad cuando la temperatura de calcinación aumenta por encima de 773 K, que coincide con la temperatura en que el material comienza a mostrar estructura cristalina. Se encuentra una actividad máxima para temperaturas de calcinación comprendidas entre 803 y 878 K, manteniéndose la selectividad casi constante.

### 1.3.5 Caracterización de las partículas metálicas. Medida de la dispersión

Para su utilización industrial como catalizadores, los metales se suelen presentar dispersos sobre un soporte adecuado, de modo que se aprovecha la elevada área superficial y resistencia térmica del soporte para conseguir los mismos efectos sobre la fase metálica.

El funcionamiento de un catalizador metálico depende de su estado de dispersión que se define como *el cociente entre el número de átomos metálicos superficiales y el número total de átomos metálicos*. La lógica tendencia a que los datos de actividad catalítica se refieran a "actividad catalítica por centro activo" o "turnover number" (TON) exige, asimismo, un conocimiento del número de átomos metálicos superficiales disponibles.

Calcular la dispersión óptima es de fundamental importancia en el caso de catalizadores metálicos soportados que contengan sustancias activas de coste elevado, como los metales nobles.

La técnica más común para medir la dispersión es la quimisorción selectiva de un gas adecuado sobre la superficie del componente activo. También existen otros métodos para medirla como:

- a) Difracción de rayos X: podemos estimar el tamaño medio de las partículas metálicas en función del ancho de un pico de difracción correspondiente a la fase metálica cristalina.

- b) Espectroscopía fotoelectrónica: Esta técnica superficial se basa en la relación establecida por Einstein (1905) por la que la energía cinética de un electrón producido por fotoemisión puede calcularse como la diferencia entre la energía de un fotón y la energía de enlace del electrón, de modo que se pueden identificar los elementos según los valores de energía de enlace. Se puede utilizar esta técnica para determinar la dispersión de un catalizador metálico soportado. El número de fotoelectrones provenientes de la fase metálica ( $I_M$ ) aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula; al mismo tiempo, la señal originada por el soporte ( $I_S$ ) disminuye cuando la fase metálica ocupa una fracción mayor del soporte. La relación entre ambas intensidades ( $I_M/I_S$ ) aumentará cuando lo haga la dispersión, y se puede utilizar para realizar un análisis cuantitativo de ésta, siempre que se comparen catalizadores con la misma concentración de fase metálica (Fung, 1979).
- c) Microscopía electrónica: técnica con la que se puede comprobar directamente, observando las partículas metálicas, si el método de preparación ha sido adecuado. Se puede determinar el tamaño y la forma de las partículas soportadas.

#### 1.4 DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

La mayor parte de los catalizadores utilizados en procesos catalíticos heterogéneos van a mostrar una disminución de la actividad inicial hasta unos valores inadecuados tras un período de tiempo que varía según las condiciones del proceso y el tipo de reacción.

Este período de tiempo en que el catalizador puede utilizarse eficientemente, juega un papel fundamental en el diseño y condiciones de operación de los reactores catalíticos.

Si el tiempo en el que el catalizador comienza a mostrar una actividad ineficaz es muy corto, se necesita regenerarlo continuamente, por lo que se elige un reactor de lecho fluidizado o uno de lecho móvil. Si no es así, sería preferible utilizar un reactor de lecho fijo y realizar una regeneración periódica.

Si el catalizador no tiene un coste muy elevado, tras su desactivación, el reactor se puede reponer con una carga de catalizador nuevo (Hughes, 1984).

Básicamente, se pueden producir tres tipos de desactivación: (1) sinterización o desactivación térmica, (2) envenenamiento y (3) ensuciamiento.

A continuación se comenta el primer tipo de desactivación, por ser el que más influencia tiene en el presente trabajo.

La sinterización es un proceso físico que consiste en una pérdida de área del catalizador producida cuando se opera por encima de un rango de temperatura. Este aumento de temperatura puede ocurrir en todo el catalizador o puede localizarse sólo en los lugares donde tiene lugar la reacción.

#### **1.4.1 Factores que influyen en la sinterización**

##### **A) Temperatura**

Es el factor que afecta a la sinterización de un modo más significativo. Al aumentar la sinterización aumenta la velocidad de sinterización. Una elevación de 100°C produce un aumento de la velocidad de pérdida de dispersión de alrededor de un orden de magnitud (Butt y Petersen, 1988).

Se pueden distinguir dos tipos de sinterización, según el tipo de catalizador utilizado. Si el catalizador es un material de elevada área superficial, como SiO<sub>2</sub>, alguna de las formas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o sílice-alúmina, el operar a temperatura alta producirá una pérdida de área superficial con cambios en la estructura porosa, ocasionando una disminución de actividad.

Cuando el catalizador está constituido por un metal soportado en un óxido de elevada área superficial, el aumento de la temperatura puede ocasionar no sólo una disminución del área del soporte, sino también coalescencia o pérdida de dispersión de los cristales de la fase metálica, lo que se traduce en una caída brusca de la actividad.

La etapa de reducción de la fase metálica debe controlarse debido a la naturaleza, generalmente, exotérmica de la reducción, que puede producir incrementos de temperatura muy elevados sobre los cristales metálicos (Luss, 1970).

Para cualquier sólido existe una temperatura, llamada *temperatura Tamman*, por debajo de la cual la sinterización es muy lenta, pero si se sobrepasa, se produce un incremento muy rápido de la sinterización con el aumento de la temperatura. La *temperatura Tamman* suele ser 0,4-0,5 del punto de fusión en la escala de temperatura absoluta.

### B) Atmósfera

La cinética y los mecanismos de sinterización varían según el tipo de atmósfera a la que está sometido el catalizador: si ésta es oxidante, reductora o inerte.

Si se trata, por ejemplo, de un catalizador de  $Pt/Al_2O_3$  en una atmósfera oxidante formada por mezclas de oxígeno y nitrógeno, la disminución de la dispersión es muy baja por debajo de  $600^\circ C$ . Un aumento de la temperatura por encima de los  $620^\circ C$  provoca una disminución rápida de la dispersión. La dispersión varía de forma lineal con la temperatura entre  $500$  y  $700^\circ C$ . Esto se debe a la formación de óxidos móviles y a su descomposición a temperaturas altas. La presencia de atmósferas inertes como la de nitrógeno y reductoras como la del hidrógeno, provoca una pérdida de dispersión mucho mayor a la que se produce en atmósferas oxidantes a menos de  $600^\circ C$  (Garetto y cols., 1990).

### C) Tipo de soporte

La utilización de soportes que interaccionan fuertemente como los átomos del metal disminuye la velocidad de sinterización. Un ejemplo de este comportamiento es analizado en el trabajo de Wanke y cols. (1987), en el que se comprueba cómo, en el catalizador que tiene a la sílice como soporte, donde las interacciones con el metal soportado son débiles, la sinterización se produce mucho más rápidamente que para el catalizador con el metal soportado sobre alúmina, donde las interacciones son más fuertes.

**D) Concentración de metal**

En general se puede afirmar que a mayor contracción de metal, se incrementa la velocidad de sinterización para unas condiciones dadas, (Wanke, 1984).

**E) Distribución del tamaño de las cristalitas**

Los catalizadores que presentan una distribución de tamaños homogénea sufren un proceso de sinterización mucho más lento que aquellos en los que la distribución de tamaños es más heterogénea. En los catalizadores con distribuciones bimodales de tamaños, la velocidad de sinterización es muy alta, produciéndose un crecimiento de las partículas grandes a costa de las pequeñas (Wanke y Flynn, 1975).

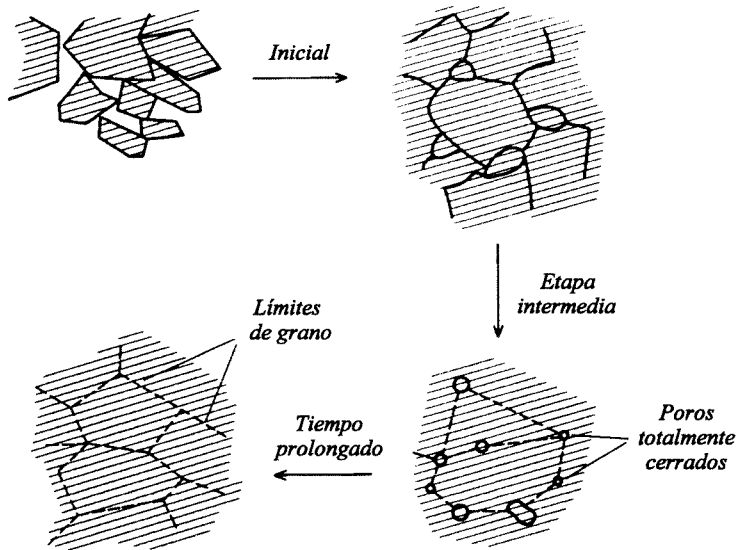
**F) Adición de un segundo metal**

En general, la presencia de un segundo metal (por ejemplo, Rh, Ru, Re, Ir, Sn, Pb, Ge, etc.), retarda la sinterización del platino. La aleación Pt-Ir mejora la resistencia del metal al crecimiento de las partículas (Parera y Figoli, 1991). Mc Vicker y cols. (1978) encontraron que si se añaden cantidades elevadas de óxidos a un catalizador de platino sobre alúmina, se inhibe totalmente el proceso de sinterización aunque, al producirse una pérdida del carácter ácido de la alúmina, disminuye la selectividad del catalizador.

**1.4.2 Sinterización de un óxido**

Uno de los mecanismos propuestos para explicar la sinterización en un soporte constituido por un óxido de área superficial elevada, se divide en tres etapas (figura 1.15):

- 1) Crecimiento del área de contacto de partículas con otras pequeñas para formar "cuellos".
- 2) Intersección de estos "cuellos" para formar poros cerrados.
- 3) Si el proceso continúa, estos poros se irán haciendo más pequeños hasta desaparecer.



**Figura 1.15** Desarrollo de la sinterización

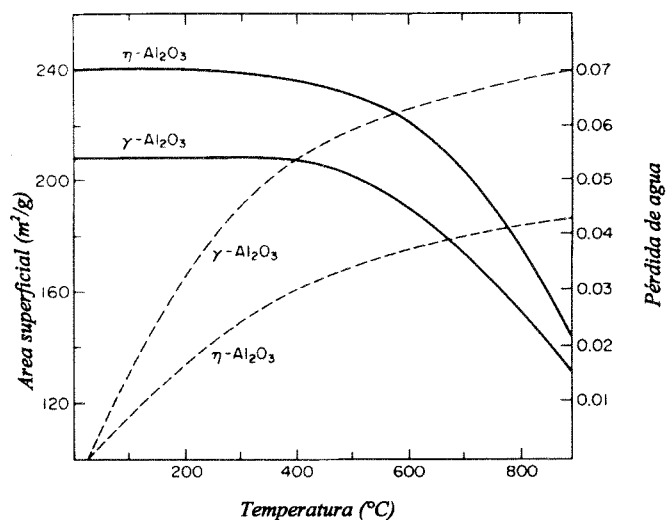
Mc Iver y cols. (1963) realizaron un estudio de sinterización para alúminas, cuyos resultados se muestran en la figura 1.16, donde se observa como la pérdida de agua y de área superficial se hace importante cuando se opera por encima de 500°C.

### 1.4.3 Sinterización de un metal soportado sobre un óxido

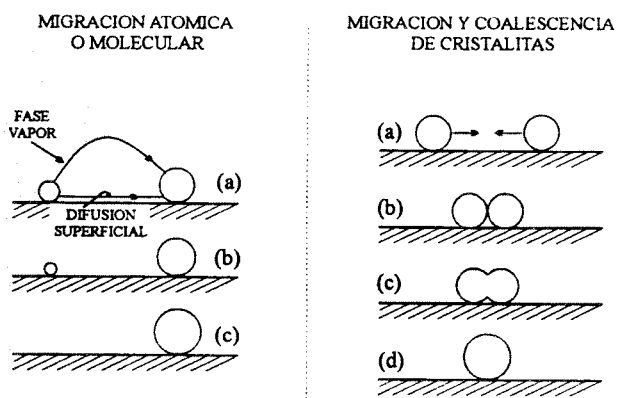
La función del soporte (además de la actividad catalítica que pueda poseer en un catalizador bifuncional) es la de actuar como agente separador de las partículas metálicas, para prevenir o, al menos, minimizar, el crecimiento y/o el movimiento de los cristales metálicos. La coalescencia se producirá inevitablemente cuando la temperatura se incrementa y el soporte se sinteriza, de modo que pierde su capacidad para separar a las partículas que constituyen la fase metálica. Pero puede ocurrir que las cristalitas sintericen sin que lo haga el soporte.



Los modelos principales que explican la forma en la que se puede llevar a cabo la sinterización se muestran en la figura 1.17.



**Figura 1.16** Pérdida de área superficial (—) y de agua (- -) durante la sinterización de dos tipos de alúmina (Mc Iver y cols., 1963)



**Figura 1.17** Mecanismos para la sinterización de catalizadores metálicos dispersados (Richardson, 1989)

### A) Migración atómica o molecular

La sinterización se produce por el movimiento de los átomos de metal o moléculas que lo contienen, desde las partículas metálicas hasta la superficie del soporte. En las cristalitas mayores predomina el proceso de captura sobre la liberación de átomos y el proceso inverso ocurre en las menores. Este modelo fue propuesto por Wanke y Flynn (1975) y consta de las siguientes etapas: escape de átomos o moléculas, migración de éstos a lo largo de la superficie y, por último, captura de éstos por cristalitas mayores.

### B) Migración y coalescencia de cristalitas

En este caso la sinterización se produce por la difusión de las cristalitas enteras a través de la superficie del soporte, seguida de una colisión de las mismas. Finalmente, se produce la coalescencia de éstas para formar otras de mayor tamaño. Este mecanismo fue propuesto por Ruckenstein y Pulvermacher (1973).

Williams y cols. (1972) han obtenido resultados cuantitativos sobre la sinterización tanto del soporte como de los cristales del metal para un catalizador de níquel sobre alúmina (figura 1.18).

La mayor parte de los artículos publicados sobre sinterización de cristales metálicos tratan sobre catalizadores con platino soportado. Hermann y cols. (1961) fueron los primeros en detallar los cambios producidos en el área superficial para catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hughes y cols. (1962) propusieron, realizando un estudio más cuantitativo, una ecuación que predice cómo varía la dispersión de la fase metálica en función del tiempo:

$$D = 0,73 \cdot t^{0,13} \quad [1.4]$$

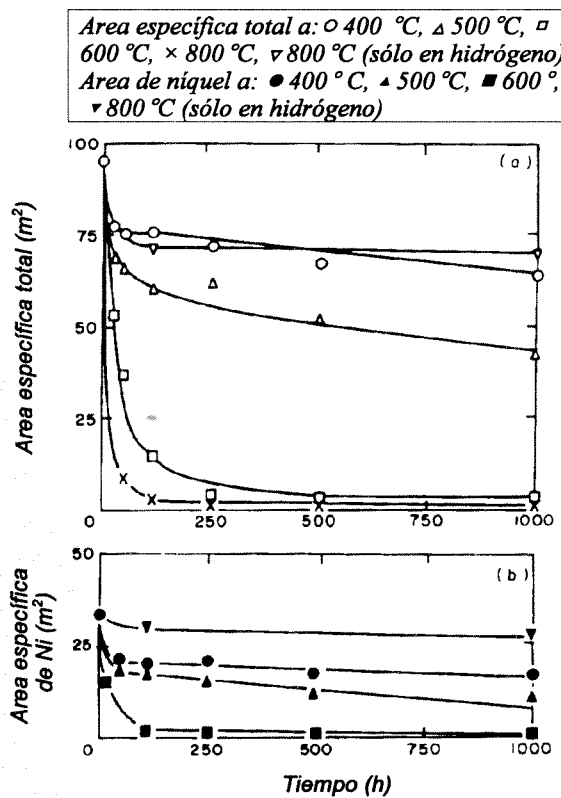
Los resultados empíricos obtenidos suelen correlacionarse partiendo de la ecuación 1.5.

$$\frac{dD}{dt} = k \cdot D^n \quad [1.5]$$

Los valores obtenidos por Maat y Moscou (1965) (muestran una correlación de los datos lineal cuando el proceso de sinterización es de segundo orden con respecto al área metálica, con la siguiente forma de la ecuación anterior:

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A^0} = k \cdot t \quad [1.6]$$

donde A y A<sup>0</sup> es el área superficial en el instante t e inicial, respectivamente y k es la constante de sinterización.



**Figura 1.18** (a) Disminución del área específica total con el tiempo (b) Disminución del área específica de níquel con el tiempo

El trabajo realizado por Presland y cols. (1972) sobre la sinterización de películas de plata en la oxidación catalítica de etileno a óxido de etileno, demuestra la relación existente entre el tamaño de las cristalitas y la dispersión, sobre la actividad y selectividad.

## **1.5 OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN**

El objetivo general de esta investigación es estudiar la posibilidad de utilizar pumita natural de la isla de Tenerife como catalizador o soporte catalítico.

Dentro de este objetivo general, este trabajo se centra en el estudio de actividad de catalizadores con pumita como soporte sobre la reacción de hidro-isomerización de n-pentano, valorando el rendimiento que esta reacción obtiene con pumita natural modificada o mezclada con zeolitas sintéticas.

Para poder llevar a cabo estos objetivos generales, se tendrán que proponer otros más concretos, el primero de los cuales sería:

Estudiar el mejor método de extracción de cationes para obtener materiales ácidos y determinar cuál de los materiales modificados presenta mejores posibilidades para ser utilizado como catalizador o soporte catalítico. Por tanto, una vez elegido el soporte, a los materiales obtenidos habrá que determinarles su grado de acidez, área superficial, distribución de tamaños de poro, etc, basándose en estas medidas la selección del soporte.

Una vez elegido el soporte, se prepararán catalizadores bifuncionales pumita-metal o (pumita+zeolita sintética)-metal, determinando su área superficial, acidez, área superficial metálica y tamaño de partículas metálicas, etc, para relacionarlas posteriormente con la acidez.

La determinación del rendimiento implicará realizar estudios de la actividad de los catalizadores obtenidos para la reacción de isomerización de n-pentano, elegida como reacción test.

## Capítulo 2

# TÉCNICA EXPERIMENTAL

### 2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

- 2.1.1 Molienda y tamizado de la pumita
- 2.1.2 Creación de centros ácidos
  - 2.1.2.1 *Tratamientos de acidificación de pumita*
  - 2.1.2.2 *Tratamientos de acidificación de zeolitas*
- 2.1.3 Creación de centros metálicos
  - 2.1.3.1 *Introducción de Pt por impregnación*
  - 2.1.3.2 *Introducción de Pt por microemulsión*
  - 2.1.3.3 *Introducción de Pd a partir de compuestos organometálicos: Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>*

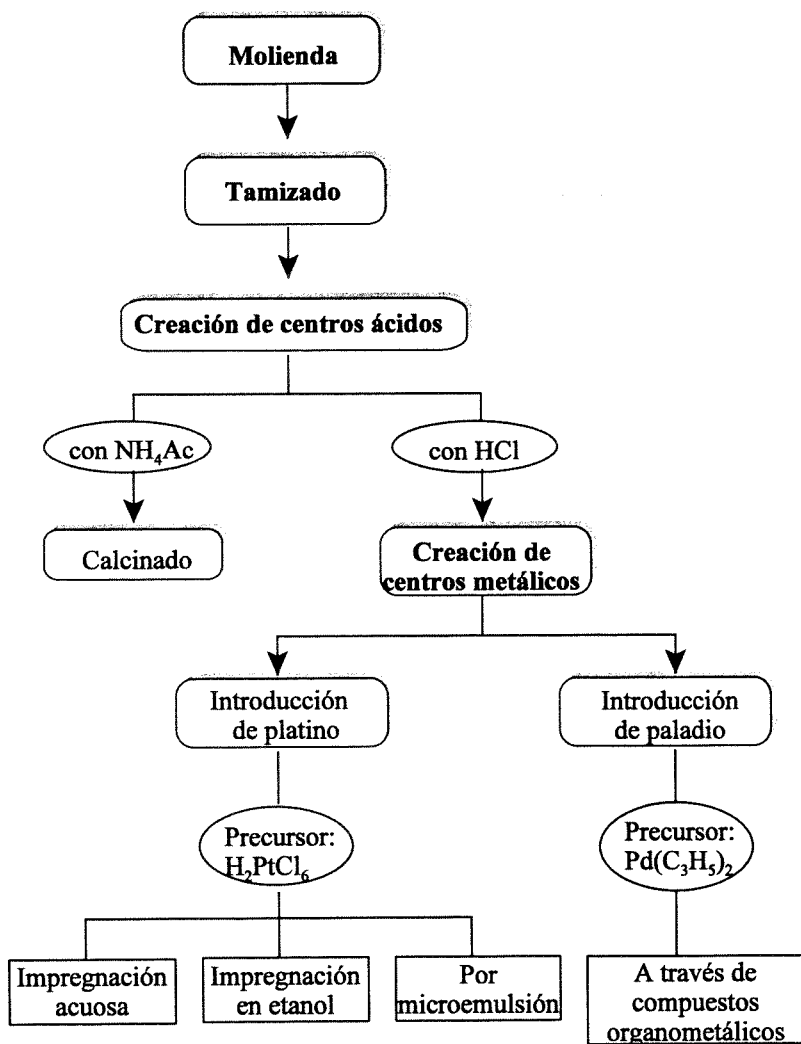
### 2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

- 2.2.1 Grado de acidez de soportes y catalizadores
  - 2.2.1.1 *Eliminación de cationes por absorción atómica*
  - 2.2.1.2 *Estudio de vibraciones por espectroscopía de infrarrojos*
  - 2.2.1.3 *Desorción de amoníaco a temperatura programada*
- 2.2.2 Grado de cristalinidad por difracción de rayos X
- 2.2.3 Si/Al y %Na de soportes y composición química de la pumita por absorción atómica
- 2.2.4 Caracterización textural
  - 2.2.4.1 *Por adsorción de nitrógeno*
  - 2.2.4.2 *Por porosimetría de mercurio*
- 2.2.5 Determinación de temperatura de reducción
- 2.2.6 Caracterización de partículas metálicas
  - 2.2.6.1 *Por quimisorción de hidrógeno*
  - 2.2.6.2 *Por difracción de rayos X*
  - 2.2.6.3 *Por microscopía electrónica de transmisión*

### 2.3 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

- 2.3.1 Catalizadores estudiados
- 2.3.2 Sistema de reacción
  - 2.3.2.1 *Instalación*
  - 2.3.2.2 *Equipo de reacción*
- 2.3.3 Reacción
- 2.3.4 Regeneración
- 2.3.5 Análisis de reactivos/productos de reacción

### 2.4 PRODUCTOS UTILIZADOS



*Figura 2.1* Diagrama del proceso seguido en la preparación de los catalizadores



*Figura 2.2 Representación de afloramientos de pumita en la isla de Tenerife*

*Tabla 2.1 Composición química de la pumita*

<b>Compuesto</b>	<b>%</b>
SiO <sub>2</sub>	52,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,6
Na <sub>2</sub> O	10,2
K <sub>2</sub> O	4,4
CaO	2,2
MgO	3,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7
TiO <sub>2</sub>	0,7
H <sub>2</sub> O	3,0

### 2.1.1 Molienda y tamizado de la pumita

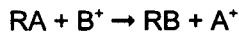
Una vez recogida de la capa de suelo comprendida ente 0 y 30 cm de profundidad, se procedió a su molienda, primero con un molino con el que se obtienen partículas por encima y por debajo de 2 mm. Estas últimas se redujeron de tamaño, por medio de un mortero de vidrio, hasta un diámetro de partícula comprendido entre 0,5 y 1 mm, utilizando un tamizador (marca *Retsch*).

### 2.1.2 Creación de centros ácidos

La creación de centros ácidos en los soportes de pumita y zeolita se ha realizado aprovechando la capacidad para intercambiar los cationes compensadores de carga de ambos materiales por otros como  $H^+$  o  $NH_4^+$ .

El intercambio iónico es un proceso de equilibrio y su posición final viene dada por los valores de la constante de equilibrio y las concentraciones de las especies que reaccionan.

La reacción de intercambio que implica a dos cationes  $A^+$  y  $B^+$ , se expresaría:



En la práctica podemos mejorar el intercambio de distintas formas, según Areal y Tomás, 1974:

1. Aumentando la concentración relativa de  $B^+$ , mediante el incremento de la concentración de este ión en disolución o utilizando una mayor relación del volumen de disolución por peso de intercambiador.
2. Por tratamiento repetido del intercambiador, con una nueva cantidad de  $B^+$  después de que se haya alcanzado el equilibrio.
3. Si  $A^+$  es un protón, se puede utilizar una disolución básica de  $B^+$ , eliminando los iones  $H^+$  de los productos, y así desplazamos el equilibrio hacia la derecha.

#### 2.1.2.1 Tratamientos de acidificación de pumita

Para obtener muestras de pumita con diferentes grados de acidez y relación Si/Al, se realizaron distintos tratamientos de acidificación por intercambio iónico utilizando HCl y  $NH_4Ac$ .



En ambos casos se puso en contacto una determinada cantidad de pumita con disoluciones acuosas de diversas concentraciones de las sustancias anteriores, en un erlenmeyer con agitación intermitente. Tras un periodo de tiempo variable, según el tratamiento, se realizó un filtrado por medio de un quitasatos, lavando abundantemente con agua desionizada hasta neutralidad del agua de retrolavado. Posteriormente se secaron en estufa las muestras tratadas con HCl, durante 5 horas a 110°C. Las tratadas con NH<sub>4</sub>Ac se calcinaron en una mufla a 400°C durante 1 hora, para eliminar el ácido acético y el amoníaco, dejando así, protones en la estructura.

### 2.1.2.2 Tratamientos de acidificación de zeolitas

Las zeolitas sintéticas utilizadas en este estudio, también han sido acidificadas para obtener centros ácidos. Se han seguido los siguientes procedimientos:

#### A) ZSM-5

- A.1 Se pone en contacto la zeolita con una disolución 0,6 M de HCl con una relación sólido/líquido de 10 ml/g, agitando durante 5 horas. A continuación, se filtró y el sólido obtenido se lavó con agua desionizada hasta neutralidad. Finalmente, se secó en estufa a 110°C durante 5 horas.
- A.2 La zeolita se pone en contacto la zeolita con una disolución 3 M de HCl con una relación sólido/líquido de 10 ml/g, agitando durante 5 horas, a 70°C. A continuación se filtró y el sólido obtenido se lavó con agua desionizada hasta neutralidad. Finalmente se secó, en estufa a 110°C durante 5 horas.

#### B) Mordenita

Se trató en las condiciones descritas para la ZSM-5 en el apartado A.2.

### **2.1.3 Creación de centros metálicos**

En este trabajo se han utilizado tres métodos para introducir la fase metálica: impregnación, por formación de una microemulsión, y a partir de compuestos organometálicos. A continuación se detalla el procedimiento seguido en cada uno de ellos.

### 2.1.3.1 Introducción de platino por impregnación

Se ha realizado en medio acuoso y etanólico.

#### A) En medio acuoso

Se disolvió una cierta cantidad de ácido hexacloroplatínico, según la concentración de platino deseada en las muestras, en un volumen determinado de agua, de modo que el volumen de disolución fuera tres veces superior al volumen de muestra. Se añadió esta disolución a la muestra, dejando la mezcla en agitación a temperatura ambiente, hasta que el líquido se consumió completamente por evaporación lenta. A continuación se secó durante 2 horas a 110°C. La reducción del platino se realizó colocando la muestra en un reactor BTRS-Jr (Autoclave Engineers) y haciendo pasar un caudal de hidrógeno de 30 ml/min durante 1 hora.

#### B) En medio etanólico

El proceso se realizó igual que en el caso anterior, pero disolviendo el ácido hexacloroplatínico en etanol. La reducción se llevó a cabo en el mismo medio donde se produce la impregnación, añadiendo un exceso de hidracina,  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , (40 moles  $N_2H_4$ /mol Pt), con el fin de garantizar la reducción del platino, que se produce en medio ácido, según la reacción:



Esta adición se realiza a 70°C, manteniendo esta temperatura durante 10 minutos. A continuación dejamos que las partículas de platino se vayan depositando sobre la pumita, mientras el etanol se evapora lentamente a temperatura ambiente.

### 2.1.3.2 Introducción de platino por microemulsión

Se creó una microemulsión de nanopartículas de platino en n-hexano, utilizando el surfactante no iónico Berol 050 (o pentaetilenglicol dodecil éter, PEGDE), ácido hexacloroplatínico y agua, según el método descrito por Boutonnet y cols. (1987). Para ello, preparamos una disolución formada por hexano y surfactante (disolución A) y otra con  $H_2PtCl_6$  y agua desionizada (disolución B). A continuación, se mezclaron con ayuda de un ultrasonidos obteniendo la microemulsión de  $H_2PtCl_6$ , que queda

disuelto en microgotas de agua en hexano, separadas gracias al carácter anfifilo del surfactante.

<i>Disolución A</i>
38 g hexano (80%)
9,5 g PEGDE (20%)

<i>Disolución B</i>	
0,5% Pt en catalizador	1% Pt en catalizador
0,125 g. H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,250 g. H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>

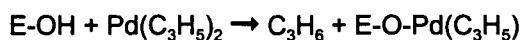
Posteriormente se añadieron unas gotas de hidracina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), 40 moles de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> por mol de platino, observándose como cambia el color de la disolución de amarillo a negro, por formación de negro de platino. El platino así reducido puede permanecer estable en suspensión durante varias semanas, incluso para la microemulsión con mayor concentración de metal.

La deposición de las partículas de platino sobre los distintos soportes se realizó de la siguiente forma: la suspensión se añadió a las distintas muestras bajo agitación continua y se desestabilizó por adición de tetrahidrofurano, gota a gota, el cual reacciona con el surfactante, dejando libres las partículas de platino, que se depositan sobre el soporte.

Los catalizadores así preparados se separaron por sedimentación y decantación, se lavaron tres veces con etanol, para eliminar los restos de surfactante e hidracina, y se secaron durante 2 horas a 110°C.

### 2.1.3.3. Introducción de paladio a partir de compuestos organometálicos: Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

El paladio fue depositado sobre diferentes soportes siguiendo un método descrito por Yermakov (Yermakov, 1976), con el que se consigue anclar el paladio a través de los grupos hidroxilo del soporte, según la reacción:



E: soporte

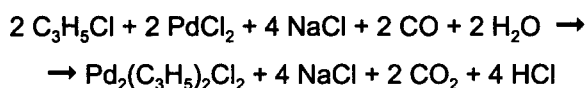
Los pasos seguidos son:

### A) Preparación del precursor de paladio ( $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ )

El proceso de preparación del dialilo de paladio consta de 4 etapas que se detallan a continuación:

#### A.1) Formación de $\text{Pd}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$

La formación del complejo  $\text{Pd}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  se produce según la siguiente reacción:



Se introdujo en un balón de 250 ml de 2 bocas, 1,5 g de  $\text{PdCl}_2$ , 1 g de  $\text{NaCl}$  y 3,4 ml de agua. Se agitó durante 5 minutos y se añadieron 20 ml de metanol y 2,2 ml de cloruro de alilo. A continuación se hizo pasar  $\text{CO}$  durante 1 hora bajo agitación continua.

Mientras se produjo la reacción, la suspensión va pasando de marrón a amarilla. A continuación, ésta se añadió a 86 ml de agua y se extrajo 2 veces con  $\text{CHCl}_3$  con un embudo decantador. Finalmente se lavó dos veces con agua para eliminar los restos de  $\text{NaCl}$  y se secó con  $\text{CaCl}_2$ . La disolución se transfirió a un balón, evaporando el cloroformo con una bomba de vacío, haciéndolo condensar en una trampa que se enfrió con nitrógeno líquido o hielo.

#### A.2) Preparación del reactivo de Grignard ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ )

Se introdujo en un balón con 3 bocas, 0,86 g de magnesio (previamente lavado con acetona y éter de petróleo y secado bajo vacío a  $140^\circ\text{C}$  durante 12 horas) y unos 20 ml de éter etílico anhidro, y se dejó en agitación bajo atmósfera de nitrógeno y con un refrigerante (camisa de agua fría) que evita la evaporación del éter etílico. Se añadió una pequeña cantidad de  $\text{I}_2$  y 2-3 ml de bromuro de etilo, decolorándose la disolución, entonces se procede a la adición de 4,3 ml de cloruro de alilo puro, gota a gota.

Cuando la reacción ha comenzado, lo que se detecta por la formación de burbujas y por el aumento de temperatura, se diluyó el cloruro de alilo con 17 ml de éter etílico anhidro, añadiéndose gota a gota, manteniendo la temperatura a  $0^\circ\text{C}$  con

un baño de hielo, y luego, una vez terminada la adición, se llevó a  $-10^{\circ}\text{C}$  con un baño de hielo y cloruro sódico. Se mantuvo en agitación y haciendo pasar nitrógeno hasta que no se observe la formación de burbujas.

#### A.3) Formación del dialilo de paladio ( $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ )

El proceso sigue la siguiente reacción:



Se preparó en un balón con dos bocas, una suspensión del complejo  $\text{Pd}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  en 65 ml de éter etílico, y se colocó éste en un baño de  $\text{CO}_2$  sólido. Se conectó a una boca, un filtro con camisa por la que se hizo circular etilenglicol, proveniente de un criostato a  $-10^{\circ}\text{C}$ , y en la otra la salida del nitrógeno, utilizado para mantener una atmósfera inerte, al borboteador. En el fondo del filtro se colocó un poco de lana de vidrio, vertiéndose la mezcla del Grignard con una pequeña cantidad de éter etílico anhidro y se conectó la salida del nitrógeno a una bomba de vacío. Luego, se añadió, a los restos de Grignard, un poco de éter etílico y se procedió a un segundo filtrado. Terminada la filtración se separa el filtro con camisa, se coloca en su lugar un tapón y se vuelve a conectar la salida del nitrógeno al borboteador. Se deja reaccionar 36 horas bajo agitación continua.

#### A.4) Extracción del dialilo de paladio

Después de 36 horas, el dialilo de paladio se encontraba libre en éter etílico, y se filtró sobre lana de vidrio, rodeando el filtro de  $\text{CO}_2$  sólido, recogiendo el filtrado en un balón con dos bocas, una para colocar el filtro y otra para hacer pasar nitrógeno. Se aceleró la filtración con ayuda de una bomba de vacío.

Después se llevó a sequedad, bajo flujo de nitrógeno, con ayuda de una bomba de vacío y de dos trampas en serie, inmersas en nitrógeno líquido. Cuando el éter etílico estaba completamente eliminado se recogió el residuo con pentano (150 ml) y se filtró en un balón de dos bocas sobre un filtro rodeado de  $\text{CO}_2$  sólido.

Sobre la disolución de dialilo de paladio en pentano, que se mantuvo a baja temperatura para retardar la descomposición del producto formado ( a unos  $-20^{\circ}\text{C}$ ), se determinó la concentración de paladio por Gases-Masas, siendo ésta de 0,1444 ppm de paladio.

## B) Deposición de paladio sobre el soporte

### B.1) Anclaje del dialilo de paladio

Se añadió a un balón de 2 bocas unas cantidades determinadas de soporte y de disolución de dialilo de paladio, según la concentración de paladio obtenida en ésta y el porcentaje aproximado de paladio deseado en el catalizador que se va a preparar. Con el fin de evitar la descomposición de este compuesto, la adición de la disolución de dialilo de paladio se realizó haciendo pasar argón por el balón que la contiene. También se añadió un volumen de pentano igual a la mitad del volumen de disolución de dialilo de paladio.

Después de mantener esta suspensión 2 horas, a unos  $-15^{\circ}\text{C}$ , por medio de un baño de hielo y cloruro sódico, y 1 hora a  $0^{\circ}\text{C}$ , con un baño de hielo bajo flujo de argón y agitación, se lavó con pentano siguiendo el siguiente proceso:

- 1) se detuvo la agitación y se dejó decantar durante algunos minutos
- 2) se aspiró  $1/6$  del volumen total añadido (suma del volumen de disolución de dialilo de paladio y del volumen de pentano)
- 3) luego añadimos el mismo volumen de pentano limpio y agitamos durante algunos minutos.

Esta operación se repitió 2 veces más. A continuación, se desconectó el balón de la conducción de argón y se conectó a la de hidrógeno, para continuar con la etapa de reducción.

### B.2) Reducción a paladio metálico

La reducción del paladio se realizó utilizando un caudal de hidrógeno de 60 ml/min, siguiendo las siguientes etapas:

- 1ª) 90 minutos a  $-15^{\circ}\text{C}$  (con baño de hielo y cloruro sódico)
- 2ª) 30 minutos a  $0^{\circ}\text{C}$  (con baño de hielo)
- 3ª) 30 minutos a  $20^{\circ}\text{C}$  (a temperatura ambiente)

## 2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para caracterizar los materiales sujetos a estudio, se realizaron determinaciones del grado de acidez, cristalinidad, características estructurales, relación Si/Al, %Na. También se intentó determinar el área superficial metálica y el tamaño de las partículas metálicas.

### 2.2.1 Determinación del grado de acidez de los catalizadores

El grado de acidez de la pumita se estimó en función del intercambio de sus cationes estructurales equilibradores de carga por protones, analizando los cationes extraídos de la pumita por espectrometría de absorción atómica. Por otro lado, se realizó un análisis de acidez cualitativo por espectroscopía de infrarrojos, así como un análisis cuantitativo, para catalizadores de pumita acidificada con platino soportado, por desorción de amoníaco a temperatura programada.

#### 2.2.1.1 Eliminación de cationes estructurales (por espectrometría de absorción atómica)

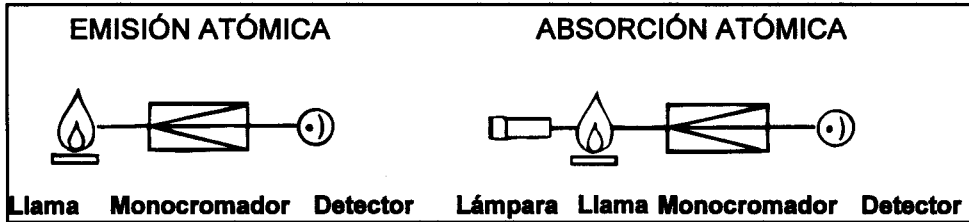
La determinación, por espectrometría de absorción atómica, del contenido de los cationes equilibradores de carga de la pumita (Na, K, Ca y Mg) en el líquido sobrenadante, obtenido tras el tratamiento de la pumita con HCl o NH<sub>4</sub>Ac, revela el grado de acidez de los catalizadores.

La Espectrometría de Absorción Atómica es un método analítico para determinar la concentración de elementos, basado en la absorción de la radiación por los átomos libres.

Los cinco componentes básicos de un instrumento de absorción atómica son (figura 2.3):

1. Fuente de energía que emite el espectro del elemento de interés
2. Celda de absorción en la que se producen los átomos del elemento
3. Monocromador para dispersar la energía
4. Detector que mide la intensidad de la energía y que amplifica la señal

5. Una pantalla que muestra la lectura después de haber sido procesada por un dispositivo electrónico



*Figura 2.3 Componentes de un espectrofotómetro para emisión o absorción atómica*

Cada elemento tiene un número determinado de electrones. Cuando a un átomo que se encuentra en su estado fundamental de mínima energía se le comunica energía, ésta será absorbida desplazando electrones hacia niveles superiores, dando lugar a un átomo en estado excitado. Esta energía absorbida tiene una longitud de onda que es característica de cada tipo de átomo y, para la mayoría de los elementos, se encuentra comprendida entre 200 y 850 nm (zona del UV-visible). Cuando el átomo pasa de encontrarse en estado excitado -más inestable- a su estado fundamental de mínima energía, libera la energía que había absorbido dando lugar al proceso de emisión atómica.

Cuando se utiliza la emisión atómica, la llama sirve para convertir la muestra en forma de aerosol en vapor atómico y para pasar a los átomos a su estado excitado. Cuando éstos vuelven a su estado fundamental emiten energía, que es detectada por el instrumento. La intensidad de esta energía es proporcional a la concentración del elemento de interés en la disolución.

La absorción atómica sigue una relación exponencial entre la intensidad de la energía transmitida,  $I$ , y el camino óptico (anchura de la cubeta que contiene la disolución),  $c$

$$I = I_0 \cdot e^{(-k \cdot c)} \quad [2.1]$$

donde  $I_0$  es la intensidad del rayo incidente y  $k$  el coeficiente de absorción a la frecuencia  $\nu$ . Ya que la absorbancia viene definida como:

$$A = \log (I_0 / I) \quad [2.2]$$

resulta:

$$A = k \cdot c \cdot \log e \quad [2.3]$$



$k$  es proporcional al número de átomos por  $\text{cm}^2$  capaces de absorber energía a esta frecuencia ( $\nu$ ); es decir, es proporcional a la concentración de analito.

En este trabajo, la determinación del contenido de Na, K, Ca y Mg en el líquido sobrenadante, obtenido tras el tratamiento de las muestras con HCl o  $\text{NH}_4\text{Ac}$ , se realizó en un espectrómetro de absorción atómica (PERKIN-ELMER modelo 3110), empleando una llama acetileno-aire. Las condiciones de medida empleadas se presentan en la tabla 2.2.

### 2.2.1.2 Estudio de vibraciones por espectroscopía infrarroja

La radiación infrarroja presenta el mismo rango de frecuencias que los movimientos de rotación de moléculas y vibración de sus átomos, por lo que los espectros obtenidos por emisión o absorción en la región infrarroja ( $6000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ ), ofrecen información sobre grupos presentes y sobre cómo están enlazados sus átomos.

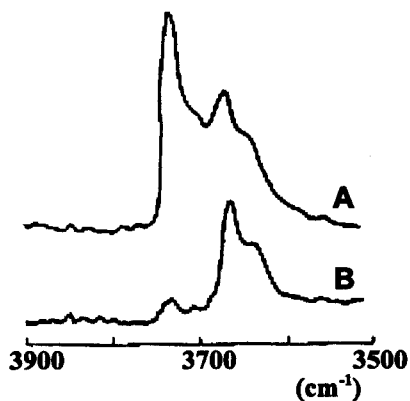
**Tabla 2.2** Condiciones de medida de Na, K, Ca y Mg por absorción atómica

Elemento	Dilución	Patrones de calibración (mg/l)	Método	$\lambda$ (nm)	rendija (nm)
sodio	2000	0,75 - 1,5 - 3 - 5	emisión	589	0,2
potasio	200	5 - 10 - 15 - 20	emisión	769,9	0,7
calcio	200	1 - 2,5 - 5	absorción	422,7	0,7
magnesio	200	2 - 5 - 10	absorción	202,6	0,7
hierro	25	1 - 5 - 10	absorción	271,9	0,2

La espectroscopía de absorción infrarroja se utiliza en catálisis, principalmente, para determinar propiedades y estructuras químicas de centros activos. El análisis de los cambios que se producen en los espectros de absorción cuando se adsorbe alguna molécula sobre el catalizador o el de los producidos debido a los grupos hidroxilo, presentes en catalizadores constituidos por soportes formados por óxidos o constituidos por zeolitas, es un método usual para estudiar la naturaleza de los centros ácidos.

Cuando las moléculas de un gas están adsorbidas sobre una superficie por fuerzas muy débiles (adsorción física), los movimientos de traslación y rotación de las moléculas están restringidos. Como resultado, las bandas de adsorción correspondientes a los movimientos rotacionales desaparecen, manteniéndose solamente las bandas de vibración. Sin embargo, en el caso de una quimisorción fuerte y en la formación de compuestos superficiales por interacción de las moléculas con la superficie, los cambios en las bandas de vibración pueden ser muy marcados, pudiendo incluso desaparecer del espectro y aparecer otras nuevas (Fierro, 1990a).

Cuando se estudian los grupos hidroxilo de la superficie de óxidos o zeolitas se comprueba que, para una misma sustancia, tienen diferentes propiedades vibracionales según tengan carga positiva, cero o negativa. Si se estudia el espectro del  $\text{TiO}_2$  (línea A de la figura 2.4) se observa que existen al menos tres picos. El que se encuentra a  $3730\text{ cm}^{-1}$  desaparece cuando se produce un intercambio con iones  $\text{F}^-$  y corresponde a los grupos OH básicos (línea B). Los picos correspondientes a las frecuencias  $3670$  y  $3630\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los grupos hidroxilo neutros y ácidos respectivamente (van Veen y cols., 1985).



**Figura 2.4** Espectros de infrarrojos del enlace OH de  $\text{TiO}_2$  (A) antes y (B) después del intercambio con  $\text{F}^-$

Existen correlaciones similares para las frecuencias a las que vibra el enlace O-H en los grupos hidroxilo de la alúmina (Knözinger y Ratnasamy, 1978).

La espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier presenta ventajas frente a la espectroscopía dispersiva tradicional:

- 1) Los sistemas de transformadas de Fourier permiten una alta relación señal-ruido debido a que en cada posición del espejo se recogen los datos de todo el espectro, lo que permite acumular muchas medidas. Esto mejora la nitidez de los picos en el espectro, ya que las especies que se estudian suelen encontrarse en baja concentración, en comparación al conjunto del sólido. Además esto permite obtener espectros en un tiempo muy corto, proporcionando una nueva ventaja para el estudio de procesos cinéticos rápidos.
- 2) En estos sistemas, carentes de colimador, se detecta toda la radiación, por lo que la señal es más alta que en el sistema tradicional, lo que permite obtener espectros de buena calidad aún cuando exista una limitación de energía, como en el caso de muestras de baja transmitancia -como sucede cuando se utilizan catalizadores pastillados- o en el empleo de técnicas de reflectancia.
- 3) Los espectrómetros de Transformada de Fourier disponen de un láser He-Ne que se utiliza como referencia interna, lo que proporciona un calibrado de alta precisión si se compara con el calibrado externo de los espectrómetros dispersivos.

La espectroscopía infrarroja se ha aplicado, en este trabajo, al estudio de vibraciones del enlace O-H de los grupos hidroxilo presentes en soportes pumíticos obtenidos por distintos tratamientos.

El equipo utilizado fue un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (NICOLET 510 FT-ir) acoplado a una estación de trabajo NICOLET 680 Spectral Workstation, con un rango espectral de 4800-400  $\text{cm}^{-1}$  y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . El detector es del tipo DTGS, la ventana es de bromuro de potasio y la velocidad del espejo móvil del interferómetro, de 0,32  $\text{cm/s}$ .

Para obtener los espectros de infrarrojos en la región de las vibraciones de la red, las muestras a analizar se diluyeron al 3% en KBr y compactaron con una presión de 5  $\text{ton/cm}^2$  durante 15 segundos.

Para preparar la pastilla se pesaron unos 9 mg de muestra, bien triturada con un mortero, y unos 300 mg de KBr, se mezclaron ambas sustancias homogéneamente, compactándose con un pastillador de una pulgada de diámetro.

### 2.2.1.3 Desorción de amoníaco a temperatura programada

La técnica de desorción a temperatura programada se basa en el control de una reacción química mientras la temperatura aumenta de forma lineal con el tiempo. Se suele emplear para determinar concentraciones de especies adsorbidas sobre la superficie de catalizadores.

El equipo está constituido básicamente por un reactor y un detector de conductividad térmica que mide el contenido de las sustancias que forman la mezcla de gases que pasa por la muestra a analizar antes y después de la reacción. Los equipos más sofisticados contienen un espectrómetro de masas para detectar los productos de reacción.

Para evaluar la concentración y fuerza de centros ácidos en un catalizador se utiliza, frecuentemente, amoníaco, que se hace pasar por la muestra a caracterizar, haciendo que las moléculas de este gas se adsorban sobre los centros ácidos. Al aumentar la temperatura linealmente se producirá una desorción de amoníaco. Este proceso de adsorción-desorción se monitoriza y queda registrado como un pico cuya área es proporcional a la cantidad de amoníaco adsorbida por el catalizador y, por tanto, proporcional a la concentración de centros ácidos del mismo. Por otro lado, la fuerza de los centros está relacionada con la temperatura a la cual comienza la desorción

La técnica de desorción a temperatura programada se desarrolló utilizando amoníaco, con el fin de determinar la concentración y fuerza de centros ácidos de diversos catalizadores con platino soportado sobre pumita .

Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritics TPR/TPD 2900 dotado de un detector de conductividad térmica (TCD, "Termic Conductivity Detector") (figura 2.5).

La muestra (unos 80 mg) se coloca en un reactor tubular de cuarzo en forma de U, en el interior de un horno cuya temperatura se controla con un programador lineal que emplea un termopar tipo K situado en la pared. La temperatura de la muestra se mide con un termopar que se sitúa en el interior del reactor. El proceso consta de una etapa de desgasificación y otra de reducción, previas a las de adsorción y desorción del amoníaco. Las condiciones utilizadas en cada etapa se detallan en la tabla 2.3.

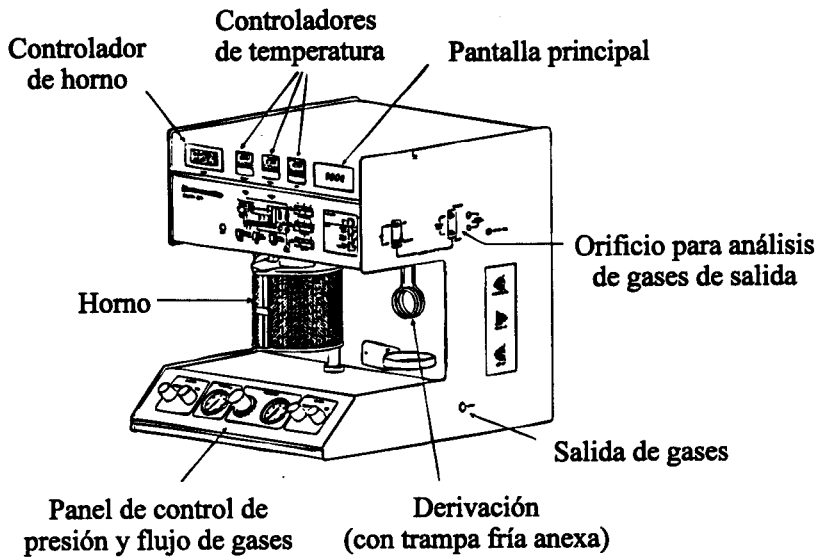


Figura 2.5 Esquema del equipo Micromeritics TPR/TPD 2900

Tabla 2.3 Condiciones de trabajo en cada etapa de experimentos por desorción de amoniaco a temperatura programada

Etapa	Gas	Tinicia (°C)	Tfinal (°C)	tiempo a Tfinal (min)	Rampa (°C/min)
1ª) Desgasificación	Helio	30	225	30	10
2ª) Reducción	10% Hidrogeno 90% Argón	225	225	15	---
3ª) Enfriamiento	Helio	225	30	---	---
4ª) Adsorción	Amoniaco	30	30	15	---
5ª) Eliminación de exceso de amoniaco	Helio	30	30	15	---
6ª) Desorción	Helio	30	850	0	10
7ª) Enfriamiento	Helio	850	Tamb	0	---

Se ha realizado un calibrado de amoníaco, con el fin de cuantificar los resultados de las áreas de los picos obtenidos durante el proceso de adsorción-desorción,. Utilizamos el mismo equipo para obtener las áreas de pico correspondientes a volúmenes conocidos de amoníaco, que introducimos por medio de una jeringuilla de gases de 1 ml (Anexo III).

### 2.2.2 Cristalinidad de pumita y zeolitas por difracción de rayos X

El contenido de zeolitas en la pumita natural y tras ser modificada por tratamiento ácido o térmico, se ha determinado, de forma cualitativa, por difracción de rayos X. Asimismo se ha utilizado esta técnica para estimar el cambio en la cristalinidad de las zeolitas sintéticas (ZSM-5 y Mordenita) utilizadas en este trabajo.

Por otro lado, se ha determinado semi-cuantitativamente, a través de una correlación empírica, la concentración de zeolitas en la pumita natural.

#### ANÁLISIS CUALITATIVO DE LA CRISTALINIDAD EN PUMITA Y ZEOLITAS SINTÉTICAS

La difracción de rayos X se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes por los planos sucesivos de los átomos de un cristal. Al incidir un haz de rayos X según un ángulo  $\theta$ , parte de la radiación se refleja y parte sigue su camino a través del sólido. Esta situación se repetirá en capas sucesivas.

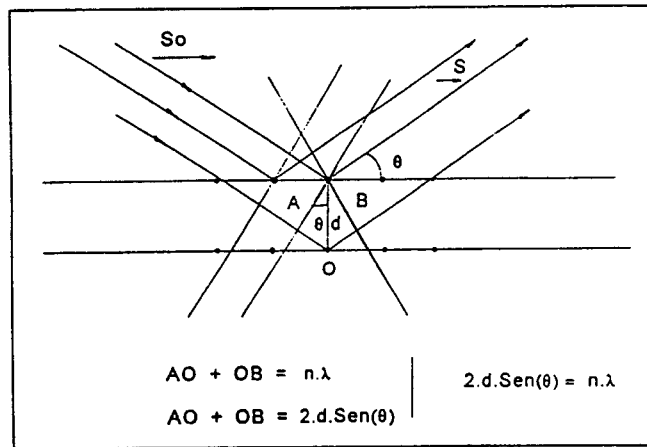
Todas las ondas reflejadas en un plano cristalino estarán en concordancia de fase y, sólo cuando la diferencia de recorridos entre las ondas difractadas por dos planos sucesivos sean un número entero de longitudes de onda ( $n \cdot \lambda$ ), lo estarán con las ondas difractadas por los otros planos sucesivos. Por lo tanto, la interferencia aditiva de las ondas que da lugar a la reflexión, estará condicionada tanto por la longitud de onda como por el ángulo de incidencia de los rayos X, la regularidad y distancia entre los planos del cristal. Estos factores quedan relacionados según la Ley de Bragg (figura 2.6) :

$$2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta = n \cdot \lambda \quad [2.4]$$

Cuando se utiliza una muestra en forma de polvo para obtener un espectro por difracción de rayos X, la medida se realiza con una fuente de rayos X estacionaria

(generalmente  $\text{Cu K}\alpha$ ) y un detector móvil, que permite determinar la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo  $2\theta$  entre el haz incidente y el difractado. Las líneas de difracción se producen cuando una pequeña fracción de las partículas en polvo se orientan de tal modo que algún plano de su fase cristalina se encuentra en una posición que permite que se produzca la interferencia aditiva.

Los ángulos a los que se produce cada pico en el espectro dependen de cada especie cristalina y el valor de los máximos obtenidos, de su concentración. Por esta razón, los difractogramas permiten identificar las diferentes fases cristalinas presentes en una muestra y su concentración.



**Figura 2.6** Condición de reflexión de Bragg.

Esta técnica se ha utilizado para determinar la presencia de zeolitas en la pumita así como los cambios producidos en su concentración tras el tratamiento ácido y térmico.

Los análisis se realizaron en un difractómetro Phillips X'Pert, utilizando una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\text{K}\alpha_1=1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\text{K}\alpha_2=1,54439 \text{ \AA}$ ). Los pasos fueron de  $0,04^\circ$  y de 1 segundo. El haz difractado fue monocromatizado con un monocromador de grafito (geometría Bragg-Brentano).

### ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE CONCENTRACIÓN DE ZEOLITAS EN PUMITA

Según la correlación encontrada por del Castillo (1994):

$$\text{Na+K (meq/100g)} = 16,265 \cdot e^{0,029 \cdot (\% \text{zeolita})} \quad [2.5]$$

los valores de Na y K de cambio en los suelos pumíticos están relacionados con el contenido en zeolitas en dichos suelos.

Para obtener la ecuación 2.5, la determinación del porcentaje en zeolitas de diversas muestras de pumita se realizó semicuantitativamente por difracción de rayos X, comparando con una muestra de phillipsita de alta pureza y asumiendo, como una aproximación, que la altura de los picos es directamente proporcional a la concentración de este mineral en los suelos (El-Nahal y Whittig, 1973).

La determinación de los cationes cambiables  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , tanto para obtener la ecuación 2.5 como para aplicarla, se realizó según el *Método del Acetato Amónico* (del Castillo, 1994) que se describe a continuación:

A una muestra de 5 g de suelo se añaden 33 ml de disolución de acetato amónico 1 N y se agita durante 5 minutos; se filtra y se recoge el sobrenadante en un matraz aforado de 100 ml. Esta operación se repite dos veces más, enrasando a 100 ml. En esta disolución se determinaron los cationes Na y K, por emisión, en un espectrómetro de absorción atómica (PERKIN-ELMER modelo 3110) según la técnica descrita en el apartado 2.2.1.1.

Dado que la extracción con acetato amónico extrae, junto a los cationes anteriores, los correspondientes a los cationes solubles en agua, a los valores de los cationes extraíbles con acetato amónico se les restaron los cationes del extracto de saturación (aquellos que quedan disueltos en agua).

#### **2.2.3 Determinación de la composición química de la pumita y de la relación Si/Al y %Na en diversos soportes.**

La determinación de la composición química de la pumita, así como la de la relación Si/Al y % Na de diversos soportes catalíticos, tanto pumíticos como zeolíticos, requirió la previa disolución de éstos.



La disolución de las muestras se realizó según el siguiente proceso:

- 1º) La muestra se tamizó con el fin de obtener un tamaño de partícula inferior a 50  $\mu\text{m}$ .
- 2ª) Se secó a 110°C durante 24 horas.
- 3º) Se pesaron unos 200 mg en un recipiente de 250 ml de plástico con tapa de rosca.
- 4º) Se añadió 1 ml de agua regia y 4 ml de ácido fluorhídrico concentrado.
- 5º) Se cerró el recipiente, dejando transcurrir el ataque durante 48 horas a temperatura ambiente.
- 6º) Una vez transcurrido el tiempo de ataque, se abrió el recipiente y se añadieron 40 ml de disolución de ácido bórico saturada (50 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ /litro), con el fin de disolver fluoruros poco solubles, como el  $\text{CaF}_2$ , y estabilizar fluoruros volátiles como el  $\text{SiF}_4$ . Luego se cerró para minimizar posibles pérdidas de volátiles por condensación y se esperó 30 minutos.
- 7º) Se traspasó esta disolución a un matraz aforado de 250 ml, por medio de un embudo con filtro de papel, enrasando con agua desionizada.
- 8º) Se almacenó en un recipiente de plástico.

La determinación de la concentración de los distintos cationes se llevó a cabo por espectrometría de absorción atómica. El equipo utilizado y las condiciones de medida empleadas para determinar la concentración de Na, K, Ca y Mg son las especificadas en el apartado 2.2.1.1.

El equipo utilizado para determinar la concentración de Si, Al y Ti es un espectrómetro de absorción atómica (PERKIN-ELMER, modelo 2380), empleando una llama nitroso-acetileno. Las condiciones de medida empleadas para determinar las concentraciones de Si, Al, Ti y Fe se muestran en la tabla 2.4.

#### **2.2.4 Caracterización textural**

Se han determinado distribuciones de tamaños de poros y áreas superficiales por adsorción de nitrógeno, para micro y mesoporos, y por porosimetría de mercurio, para meso y macroporos.

**Tabla 2.4** Condiciones de medida de Si, Al, Ti y Fe por absorción atómica

elemento	patrones de calibración (mg/l)	método	$\lambda$ (nm)	rendija (nm)
silicio	100 - 200 - 300	absorción	251,6	0,2
aluminio	50 - 100 - 200	absorción	309,3	0,7
titanio	50 - 100 - 150	absorción	365,3	0,2
hierro	50 - 100 - 150	absorción	271,9	0,2

#### 2.2.4.1 Por adsorción de nitrógeno

El procedimiento más usual para determinar el área superficial de una material poroso, como un catalizador, se basa en la adsorción y condensación de nitrógeno líquido a la temperatura del nitrógeno líquido. La presión parcial de nitrógeno sobre la muestra se aumenta gradualmente y las moléculas de nitrógeno se adsorben físicamente sobre la superficie formando una monocapa. Cada molécula adsorbida ocupa un área de la superficie semejante a la de su sección ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ); midiendo el número de moléculas adsorbidas, se puede estimar el área superficial interna por medio de la ecuación 2.6.

$$S = \frac{(V_m \cdot N_a \cdot s) \cdot 10^{-18}}{V \cdot w} \quad [2.6]$$

donde:

$V_m$  : volumen adsorbido cuando el recubrimiento es en monocapa

$s$  : sección molecular

$N_a$  : número de Avogadro

$w$  : peso de la muestra seca

$V$  : volumen molar de adsorbato en condiciones de presión y temperatura estándar

En la práctica, el recubrimiento superior a una monocapa se produce a presiones parciales de nitrógeno relativamente altas (Farrauto y Hobson, 1992), seguido por una condensación de nitrógeno líquido en los poros.

La ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.) describe la relación entre el volumen adsorbido a una presión parcial determinada y el volumen adsorbido cuando el recubrimiento se produce en monocapa:

$$\frac{P}{V} \cdot (P_0 - P) = \frac{1}{V_m} \cdot C + (C - 1) \cdot \frac{P}{V_m} \cdot C \cdot P_0 \quad [2.7]$$

donde  $V_m$  : volumen adsorbido con recubrimiento en monocapa

$V$  : volumen adsorbido a la presión  $P$

$P$  : presión parcial de nitrógeno

$P_0$  : presión de saturación a la temperatura experimental

$C$  : constante cuyo valor depende del calor de adsorción

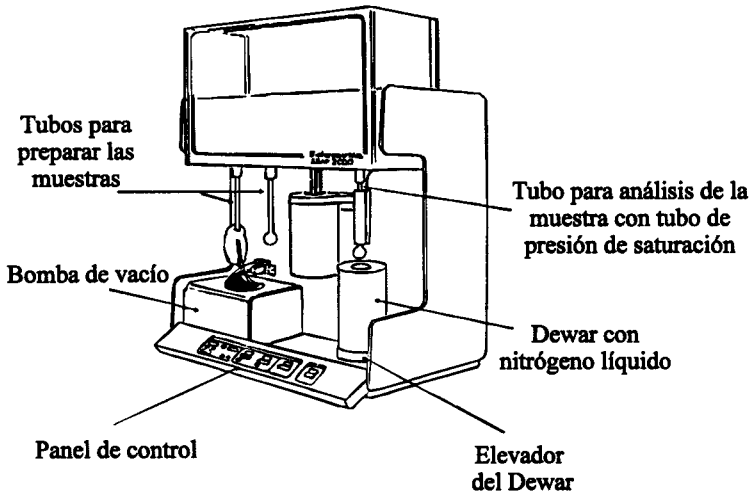
Después de linealizar la ecuación B.E.T., representando  $P/V(P-P_0)$  frente a  $P/P_0$ , podemos obtener el valor de la pendiente  $(C-1)/V_m C$  y de la ordenada en el origen  $1/V_m C$ , lo que permitiría calcular el valor de  $V_m$  y por tanto el área superficial. Los resultados más fiables se obtienen a presiones relativas  $P/P_0$  comprendidas entre 0,05 y 0,3 (Farrauto, 1992).

La determinación del área superficial de los catalizadores y soportes se realizó por el método B.E.T., a partir de las medidas de adsorción de nitrógeno, realizadas a 77 K en el equipo Micromeritics ASAP 2000 (figura 2.7), el cual se encuentra conectado a un ordenador que controla, almacena y procesa los datos.

Las muestras se desgasificaron previamente a 413 K en un sistema de vacío, con una presión residual de  $5 \cdot 10^{-3}$  torr, hasta eliminar los gases fisiorbidos (aproximadamente 12-14 horas). El cálculo se llevó a cabo tomando valores en el rango de presiones relativas ( $P/P_0$ ) de 0,005-0,25 y considerando un valor de  $0,162 \text{ nm}^2$  para el área de la sección transversal de la molécula de nitrógeno, adsorbida a la temperatura del nitrógeno líquido.

#### 2.2.4.2 Por porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio se utiliza para medir la distribución de tamaños de poros en el rango de mesoporos (2-50 nm) y macroporos (superior a 50 nm) en sólidos porosos como los catalizadores.



*Figura 2.7 Esquema del equipo ASAP 2000 de Micromeritics*

El fundamento de la técnica se basa en que cuando un líquido en contacto con un sólido, ofrece un ángulo de contacto superior a  $90^\circ$ , no penetra en los poros de dicho sólido debido a la tensión superficial. Esto es lo que le ocurre al mercurio, por lo que se hace necesaria una presión externa para lograr que penetre. La relación entre el gradiente de presión requerido y el radio del poro, se puede expresar mediante la ecuación de Young-Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left[ \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \cos \theta \quad [2.8]$$

siendo:

$r_1$  y  $r_2$ : radios normales del capilar

$\gamma$ : tensión superficial del líquido

$\theta$ : ángulo de contacto entre el líquido y el sólido

$P$ : presión aplicada

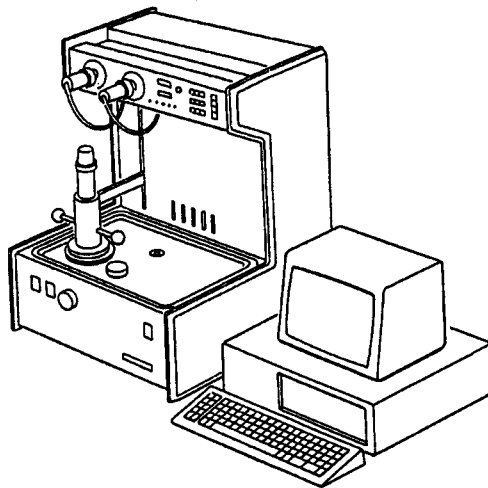
Asumiendo que los poros son cilíndricos, ( $r_1 = r_2 = r$ ):

$$\Delta P = \left[ \frac{2 \cdot \gamma}{r} \right] \cos \theta \quad [2.9]$$

donde  $\Delta P$  representa la presión necesaria para introducir un líquido que presente un ángulo de contacto superior a 90 grados. Para la mayoría de los sólidos no humectables, el ángulo de contacto varía entre 110 y 140 grados.

El instrumento que genera altas presiones y mide simultáneamente la presión y el volumen de mercurio que ha penetrado en los poros se denomina "porosímetro". El fundamento de una porosimetría de mercurio se basa en la medida de la disminución en el nivel de mercurio del depósito, producida debido a la intrusión de éste en la muestra porosa al aplicar una presión determinada. El volumen de mercurio intruido se registra como una función de la presión aplicada construyendo la "curva de intrusión". Luego, el proceso se invierte disminuyendo la presión y permitiendo al mercurio salir de los poros del sólido para generar así la "curva de extrusión".

Se ha utilizado en los experimentos un Porosímetro de Mercurio suministrado por *Micromeritics* Mod. 9320, como el de la figura 2.8, para caracterizar la estructura porosa de una muestra de pumita natural y de otra tratada con ácido clorhídrico 0,5 M durante 1 hora con una relación entre el volumen de ácido y el peso de pumita de 2,5 ml/g.



**Figura 2.8** Esquema del porosímetro 9320 de *Micromeritics*

El porosímetro mide la distribución de tamaños de poros en la muestra por intrusión y extrusión de mercurio. Llega a emplear una presión de hasta 30000 psi, cubriendo un rango de diámetros de poros comprendido entre 0,006 y 360  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Posee dos compartimentos de baja presión y una cámara de alta presión. La toma y proceso de los datos se realiza por medio de un módulo de control que es el que lleva a cabo todo el análisis de alta presión. Como equipo adicional se usa una bomba de vacío y una bala de nitrógeno para mantener una presión adecuada.

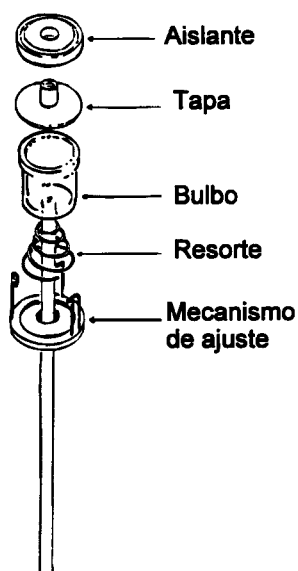
### Preparación de la muestra.

Para realizar el análisis es necesario introducir el sólido en un portamuestras llamado "penetrómetro". Está formado por un bulbo de vidrio, donde se coloca la muestra, y un vástago de vidrio recubierto por una capa de metal.

Antes de llevar a cabo la porosimetría, hay que seleccionar el penetrómetro según la porosidad, tamaño de las partículas y cantidad representativa o disponible de muestra. La cantidad de muestra junto con la porosidad de la misma, condicionan el volumen de intrusión del mercurio, y éste debe producir una ocupación de orificio del vástago - producida en el proceso de extrusión del mercurio - comprendida entre el 25 y el 90% de la longitud de éste. Por otro lado, las partículas grandes requieren penetrómetros para sólido y las más pequeñas, penetrómetros para polvo. En los análisis realizados se ha utilizado un penetrómetro para polvo de 5  $\text{cm}^3$ .

Una vez elegido el penetrómetro, se pesa una determinada cantidad de muestra - unos 1,5 g de muestra con un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm - y, tras introducirla en el bulbo del éste, se cierra con una tapa de metal, sellando ambas superficies con una grasa especial de vacío (Apiezon H). Se termina de cerrar con otras dos piezas y un resorte, tal como se muestra en la figura 2.9.

El vástago del penetrómetro se engrasa con silicona de alto vacío (Dow Corning), quedando así preparado para efectuar el análisis, que consta de dos partes: análisis a baja presión y análisis a alta presión.



*Figura 2.9 Cierre del penetrómetro*

### Análisis a baja presión.

Se coloca el penetrómetro en la cámara de baja presión, se introducen los datos en el ordenador y se conecta la bomba. Se comienza a hacer vacío, primero de forma lenta hasta presiones entre 0,5 y 1 psia, después con una velocidad media, llegando hasta 250  $\mu\text{m Hg}$ ; y finalmente, de forma rápida, hasta conseguir una presión inferior a 50  $\mu\text{m Hg}$ . Es entonces cuando la muestra se encuentra preparada para introducirle el mercurio.

El mercurio se introduce en los poros mediante la aplicación de presiones comprendidas entre 0,5-1 psia hasta 22-25 psia. Para ello nos servimos de la ayuda de una bala de nitrógeno comercial.

Finalmente, para terminar el análisis a baja presión, se devuelve el sistema a la presión atmosférica y se extraen y pesan los penetrómetros llenos de mercurio. El volumen de mercurio intruido se mide por el cambio en la capacitancia eléctrica del condensador cilíndrico coaxial, formado por la capa metálica con la que está

externamente revestido el vástago del penetrómetro, el mercurio que circula por el capilar de vidrio situado en el interior del vástago y por el detector de capacitancia que, colocado en el extremo del penetrómetro, sirve para cerrar el circuito.

### Análisis a alta presión.

Una vez que ha finalizado el análisis a baja presión, se introduce uno de los penetrómetros en la cámara de alta presión, que se encuentra llena de un fluido (Micromeritics 920-16001-00). Esta cámara se cierra por medio de unos brazos giratorios, evitando que queden burbujas en el interior, ya que producirían errores en las medidas. Por último se cierra la válvula de desahogo.

Este análisis, controlado automáticamente por el Módulo de Control, se lleva a cabo combinando la técnica de análisis por puntos de presión y por incrementos de intrusión de mercurio. La primera utiliza una tabla de presiones dada y permite realizar un análisis rápido y general de la porosidad de la muestra en estudio. La segunda se concentra en el estudio de poros de un único tamaño, que se selecciona a través del incremento de mercurio elegido. La combinación de ambas técnicas permite descubrir áreas inesperadas de alta porosidad.

Los datos se han obtenido con el modo "equilibración": durante el aumento de presión, ésta se estabiliza en un tiempo determinado, fijado por nosotros en aquellos valores de presión especificados en la tabla de presiones. De esta forma se permite que el mercurio fluya hacia el interior de los poros. Si durante este tiempo la presión disminuye a valores menores que el 99,5% del valor correspondiente (porque los poros todavía se están llenando), el porosímetro aumenta automáticamente la presión hasta el valor correcto y realiza, de nuevo, otra equilibración. Esta forma de obtener los datos, unida a la técnica de análisis elegida anteriormente, ofrece un examen detallado de la porosidad.

Todas las medidas de alta presión se han realizado utilizando un volumen máximo de intrusión de 0,05 ml/g, con un tiempo de equilibración de 10 segundos y aumentando progresivamente la presión, desde 20 hasta 30000 psia, para obtener los datos de intrusión del mercurio. Posteriormente ésta se disminuye para poder conseguir los de extrusión (tabla 2.5).



**Tabla 2.5** Modo "Equilibración": Barrido de Presiones

<b>Punto</b>	<b>Presión (psia)</b>
1	20
2	25
3	40
4	75
5	100
6	150
7	300
8	500
9	1000
10	2500
11	5000
12	10000
13	13000
14	17000
15	20000
16	23500
17	25000
18	27500
19	28000
20	29000
21	30000
22	27000
23	22000
24	18000
25	13000
26	10000
27	5000
28	2500
29	1000
30	100
31	15
32	10
33	0

### 2.2.5 Determinación de temperatura de reducción

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR, temperature programmed desorption) fue propuesta por primera vez por Robertson y cols. (1975), y se utiliza para determinar la velocidad de reducción de un óxido metálico.

Durante un experimento de TPR, el catalizador que se está caracterizando, se introduce en un reactor de lecho fijo, haciendo pasar a través de él, una mezcla reductora (generalmente, hidrógeno diluido en un gas inerte). Mientras, la temperatura se aumenta, siguiendo un programa lineal. La diferencia entre la concentración de entrada y salida del gas que constituye la mezcla se mide en función del tiempo, utilizando un detector de conductividad térmica.

El gráfico obtenido contiene información sobre el estado de oxidación de las especies reducibles presentes en el catalizador. Esta información es fundamental para determinar la temperatura a la que es necesario llevar a cabo la reducción, de modo que se asegure la completa reducción del metal del catalizador, antes de hacer pasar el reactivo.

Los experimentos de Reducción a Temperatura Programada, se realizaron en el equipo Micromeritics TPD/TPR 2900 (figura 2.5).

La muestra, entre 20 y 40 mg, se soporta en un reactor de cuarzo en forma de U, por medio de una pequeña cantidad de lana de vidrio. El gas reductor consiste en una mezcla del 10% de hidrógeno en argón, con un flujo total de 50 ml/min. Con el empleo de argón, en lugar de helio, como gas de arrastre, se consigue una mayor sensibilidad para el hidrógeno, dada la similitud de conductividades térmicas entre el helio y el hidrógeno.

La corrientes de gas se divide en dos del mismo caudal: una va directamente al detector, como referencia, mientras que la otra, pasa a través del lecho catalítico. El reactor se inserta en el interior del horno y se hace pasar la mezcla reductora a su través. La temperatura del horno se puede cambiar por medio de un controlador (EUROTHERM), que permite generar rampas desde 0,01 hasta 99,99 °C/min. La sonda del controlador es un termopar tipo K, situado en la pared del horno, mientras que la medida real se toma con otro termopar tipo K, situado en el interior del reactor e insertado en el lecho catalítico.

A la salida del reactor, y antes del detector, el gas se hace pasar a través de una trampa, consistente en una mezcla de iso-propanol y nitrógeno líquido que, dada su baja temperatura (-110°C), hace condensar el agua procedente de la reducción, evitando que llegue al detector y dé una señal errónea.

En el detector, a una corriente de unos 50 mA, se mide la diferencia de conductividades, entre el gas de referencia y el que abandona el reactor, que es proporcional al consumo de hidrógeno.

El equipo dispone de un ordenador, que permite la adquisición de datos y almacenar y visualizar, a tiempo real, el perfil de reducción.

**Tabla 2.6** Condiciones de análisis por reducción a temperatura programada

<b>Condiciones de análisis</b>	
Equipo	Micromeritics TPD/TPR 2900
Peso de muestra	20-40 mg
Mezcla reductora	10% H <sub>2</sub> /Ar (vol.)
Flujo de mezcla reductora	60 ml/min
Programa de temperatura	T ambiente - 800°C (10 K/min)
Detector	TCD
Corriente de detector	50 mA
Temperatura de detector	100°C

## 2.2.6 Caracterización de partículas metálicas

Se ha utilizado la quimisorción de hidrógeno para determinar la superficie de platino, y la difracción de rayos X, para obtener el tamaño de las partículas metálicas.

### 2.2.6.1 Por quimisorción de hidrógeno

Los metales tienen la propiedad de quimisorber moléculas gaseosas sencillas formando fuertes enlaces covalentes. El orden preferencial de adsorción decrece en la secuencia:



Oxígeno e hidrógeno se quimisorben sobre casi todos los metales con disociación, incluso a temperatura ambiente. La quimisorción selectiva se ha utilizado para medir la superficie activa de metales soportados, sobre todo con moléculas sencillas como el hidrógeno, que se utiliza para medir superficies metálicas de Pt y Ni. Este presenta una serie de ventajas:

- a) Su bajo punto crítico (33 K) elimina prácticamente la adsorción física sobre el soporte.
- b) Presenta, casi siempre, una estequiometría de adsorción de 2 átomos de hidrógeno por átomo de metal.
- c) La pequeña área seccional del átomo de hidrógeno descarta problemas de cambio de estequiometría con el tamaño de partícula metálica y hace que este gas sea fácilmente accesible a la totalidad del componente metálico, minimizándose los problemas de difusión en la red de poros pequeños.

Algunas desventajas de la técnica son:

- a) Posibilidad de disolución por formación de hidruros.
- b) Sensible a las impurezas.
- c) Algunos resultados erróneos pueden ser debidos al hidrógeno residual que ha quedado en el catalizador después de una reducción a temperatura más elevada.

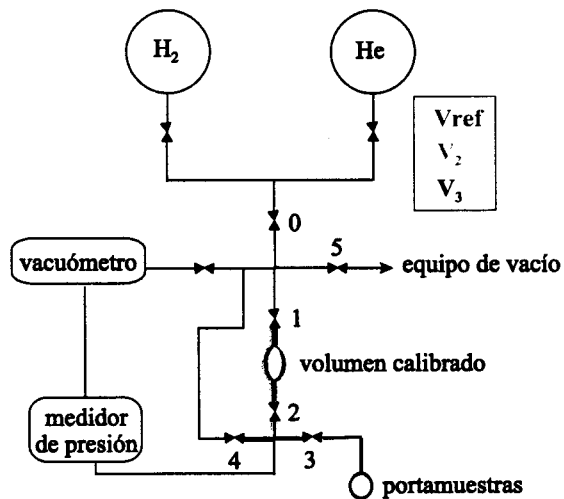
Esta técnica se ha hecho imprescindible para medir la dispersión de catalizadores con platino soportado, que operan en la industria del petróleo en procesos como reforming, isomerización de xileno, hidrogenación de benceno (para fabricar nylon), isomerización de parafinas y deshidrogenación selectiva de n-parafinas a n-olefinas (para fabricar detergentes biodegradables).

Existen distintas técnicas experimentales que permiten determinar la superficie metálica expuesta. Entre ellos vamos a comentar el fundamento de los utilizados en este estudio, que han sido: el método volumétrico y la quimisorción por pulsos.

### 1. Método volumétrico

Después del pretratamiento (reducción) y eliminación de gases (evacuación) del catalizador, una cantidad conocida del gas adsorbato se introduce en el sistema. Cuando se ha alcanzado el equilibrio de adsorción, el gas remanente en el sistema, puede ser calculado determinando la presión y el volumen del sistema. El volumen libre del tubo donde va situado el catalizador, tiene que ser determinado con un gas que no sea adsorbido por el catalizador, como helio.

Se utilizó un equipo construido en vidrio Pyrex que se esquematiza en la figura 2.10 y que se describe a continuación:



*Figura 2.10 Equipo volumétrico de adsorción*

#### \* Sistema de producción y medida del vacío

El sistema de producción de alto vacío consiste en una bomba rotatoria Edwards modelo E2M2. El alto vacío final del equipo, del orden de  $10^{-6}$  torr, se consiguió incorporando una bomba difusora de aceite refrigerada por aire, construida en vidrio Pyrex y una trampa de condensación sumergida en nitrógeno líquido, que evita el paso de impurezas al equipo, fundamentalmente de vapores de aceite de la difusora, y además mejora el

vacío, creando un flujo hacia ella, por difusión térmica de las moléculas de gas residual. El vacío se mide con un vacuómetro tipo Penning 8 de Edwards.

\* Almacenamiento y manejo de gases. Célula de medida.

Para el almacenamiento de los gases (hidrógeno y helio) se usaron dos balones de 4 litros cada uno, separados individualmente de la línea principal por una llave.

La célula de medida donde se coloca la muestra, es un tubo de vidrio de, aproximadamente, 1 cm de diámetro y 3 a 4 cm de longitud, cerrado por un extremo y prolongado por el otro mediante un tubo capilar de 0,2 cm de diámetro interno hasta una llave, que lo conecta con el volumen donde se encuentra el elemento sensible del transductor de presión.

\* Control y medida de la temperatura

Los tratamientos térmicos de las muestras se realizaron en un horno cilíndrico. El horno se alimenta con un reostato que permite fraccionar el voltaje adecuado para alcanzar una temperatura determinada. La temperatura de la muestra se midió mediante un termopar cromel-alumel.

La metodología utilizada en los análisis por quimisorción de hidrógeno, se basa en el establecimiento de la siguiente igualdad, obtenida observando la figura. Esta nos permitirá calcular el número de moles de hidrógeno adsorbidos por la muestra:

$$\text{Gas en portamuestras} + \text{Gas en } V2 = \text{Gas en } V3 + \text{Gas adsorbido}$$

$$P_{eq}(\text{anterior}) \cdot V_{\text{portamuestras}} + P_i \cdot V2 = P_{eq} \cdot V3 + nRT \quad [2.10]$$

Constantes:  $V2$ ,  $V3$ ,  $V_{\text{portamuestras}}$ ,  $R$ ,  $T$

Variables:  $P_{eq}$ ,  $P_i$

Incógnita:  $n$  (número de moles adsorbidos)

### Preparación de muestra y desgasificación

1. Dejar toda la noche haciendo vacío
2. Pesar unos 400 mg de muestra
3. Introducirla en el portamuestras
4. Colocar dos tapones de lana de vidrio sobre la muestras, algo separados uno del otro
5. Colocar el portamuestras en línea, por medio de una pinza
6. Introducimos el portamuestras dentro de un horno
7. Una vez que hemos comprobado que la línea tiene un nivel de vacío suficiente, (unos  $10^{-4}$  torr ), conectar la muestra con la línea para que la desgasifique
8. Elevar la temperatura del horno que rodea la muestra hasta  $225^{\circ}\text{C}$  y comenzamos a pasar hidrógeno por ella
9. Cuando la temperatura del horno llega a  $225^{\circ}\text{C}$ , esperamos 15 minutos
10. Conectamos la muestra a la línea de vacío, para desgasificarla durante, al menos, 30 minutos

### Determinación de una isoterma de adsorción

Consiste en ir introduciendo hidrógeno en la muestra a diferentes presiones e ir anotando la presión de equilibrio del hidrógeno. Antes de empezar hay que comprobar que el vacío es suficiente. Una vez realizada la desgasificación, se termostatiza la célula a la temperatura de trabajo de la isoterma y se inicia ésta. Para empezar, todas las llaves de la instalación han de estar cerradas, excepto la número 2 y la válvula que conecta con el vacuómetro.

1. Se cierra la válvula 0
2. Se abre la llave que conecta con el balón de hidrógeno
3. Después de esperar algunos segundos, se cierra la llave del hidrógeno y se abre la 0 (hay que tener la precaución de que la válvula 5 se encuentra cerrada)
4. Se abre la llave 1 hasta la presión deseada (2 torr, por ejemplo), se cierra y se anota esta presión ( $P_i$ )
5. Se abre 3, se espera a que la presión sea constante y se anota ( $P_{eq.}$ , válvula abierta)
6. Se cierra 3 y se anota la presión ( $P_{eq.}$ , válvula cerrada)

De este modo y repitiendo consecutivamente los pasos 4 a 6, iremos obteniendo la siguiente tabla:

<u>nº pulso</u>	<u>Pi</u>	<u>Peg (válvula 3 abierta)</u>	<u>Peg (válvula 3 cerrada)</u>
---	--	---	---
---	--	---	---

La técnica volumétrica proporciona tablas de valores de presión inicial de admisión y de presión final de equilibrio, que nos serán útiles para determinar el número de moles de hidrógeno adsorbidos por la muestra, por medio de las ecuaciones y . Para ello es necesario obtener los volúmenes  $V_2$ ,  $V_3$  y  $V_{portamuestras}$ , cuyo cálculo explicamos a continuación.

### Calibrado de volúmenes del equipo

El helio se introduce para medir, a través del cambio de presión que se produce, el volumen de los tramos de la conducciones de vidrio que rodean a la muestra, y para medir el volumen del portamuestras. Para empezar todas las válvulas han de estar cerradas, excepto la 1, la 2, y la que conecta con el vacuómetro. Antes de empezar, hemos hecho vacío, abriendo la válvula 5.

1. Cerrar válvula 5
2. Abrir la válvula del balón de helio y cerrarla
3. Abrir la válvula 0 poco a poco. Llegamos hasta un valor medio de entre los valores de presión alcanzados en el experimento anterior, de introducción de hidrógeno
4. Cerramos 1, 2 y 0 y anotamos la presión ( $P_1$ )
5. Para hacer vacío, abrimos las válvulas 3, 4 y 5, y comprobamos que la presión ha alcanzado el valor de cero
6. Cerrar válvulas 3 y 4
7. Abrir 2 y anotar la presión ( $P_2$ )
8. Abrir y cerrar 3 y anotar la presión ( $P_3$ )
9. Repetir los pasos de 1 a 8, para obtener dos valores de  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$ , que han de resultar bastante parecidos

El calibrado del volumen  $V_{ref}$ , se llevó a cabo por pesada con mercurio antes de su colocación. El valor medio obtenido en una serie de medidas fue 11,17 ml ( $27^\circ\text{C}$ ). El calibrado del volumen  $V_T$ , se realizó a partir del volumen ya calibrado  $V_{ref}$ , por expansión de helio. La razón de que no se mida directamente  $V_t$ , por pesada con mercurio está en la existencia en su interior de partes metálicas sensibles, del transductor de presión.



Puesto que en la región de presiones bajas estudiadas, se cumple la ley de Boyle, se obtiene:

$$P_{ref} \cdot V_{ref} = P_2 \cdot V_2$$

$$P_1 \cdot V_{ref} = P_2 \cdot (V_{ref} + V_T)$$

Utilizando los valores medios medidos,  $P_1$  y  $P_2$ , podemos calcular el volumen  $V_T$ .

$V_T$  : Volumen comprendido entre las válvulas 2, 3 y 4

Ya sólo queda calcular el volumen del portamuestras, incluyendo el volumen del tubo de unión ( $V_p$ ).

$$V_p = V_3 - V_2$$

$$P_2 \cdot V_2 = P_3 \cdot V_3$$

$$P_2 \cdot V_2 = P_3 \cdot (V_p + V_2)$$

$$V_2 = V_{ref} + V_T$$

Una vez conocidos los volúmenes  $V_2$ ,  $V_3$  y  $V_{portamuestras}$ , sólo hemos de sustituir los valores en la ecuación 2.10 y hacer una gráfica de  $P_{eq}$  frente a volumen de gas adsorbido o frente a  $n$  (número de moles adsorbidos).

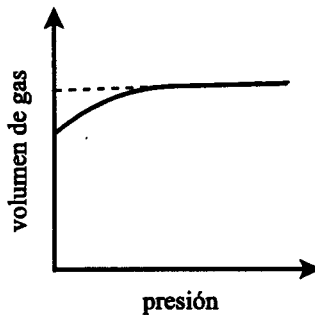
La cantidad de gas adsorbido se mide a presiones que se van incrementando, con el catalizador mantenido a una temperatura constante. Si se obtiene una isoterma de adsorción tipo Langmuir típica (figura 2.11), es fácil intrapolar la isoterma a presión cero y tomar el valor de la ordenada en el origen, como la cantidad de gas requerida para formar un recubrimiento unimolecular sobre la superficie.

Pero este método no es siempre fácilmente aplicable, debido a:

- (1) la isoterma no siempre muestra una parte lineal horizontal clara
- (2) la adsorción física del portador, promotores u otros componentes de los catalizadores, pueden contribuir a incrementar la adsorción global medida

## 2. Quimisorción por pulsos

En este método, se inyecta un pulso de gas adsorbato en el flujo de un gas inerte que pasa a través del catalizador reducido. El volumen de cada pulso se elige de modo que unos pocos sean completamente consumidos por el catalizador.



*Figura 2.11 Intrapolación de una isoterma tipo Langmuir a presión cero*

Conociendo el número de pulsos consumidos y el volumen de cada pulso, incluyendo las fracciones de pulsos, se puede calcular la cantidad total de gas quimisorbido por el catalizador. El equipo utilizado (Micromeritics TPR/TPD 2900) se ha descrito en el apartado 2.2.1.3.

La muestra (unos 500 mg) se coloca en un reactor tubular de cuarzo en forma de U, en el interior de un horno cuya temperatura se controla con un programador lineal que emplea un termopar tipo K situado en la pared. La temperatura de la muestra se mide con un termopar que se sitúa en el interior del reactor.

El proceso consta de una etapa de desgasificación y otra de reducción, luego de otra de desgasificación, para eliminar el hidrógeno que la muestra pueda tener quimisorbido, y, finalmente, por una de adsorción de hidrógeno. Esta última etapa consiste en inyectar pulsos de hidrógeno, consecutivamente, hasta que los picos obtenidos sean iguales.

Las condiciones utilizadas en cada etapa se detallan en la tabla 2.7. La corriente del detector es igual al 50 mA. En este caso, el gas portador es nitrógeno, ya que la diferencia de conductividad entre el nitrógeno y el hidrógeno, es mayor que entre el helio y el hidrógeno ( $C_{H_2} = 7,07$ ;  $C_{N_2} = 1$ ;  $C_{He} = 5,84$ ) ( $C$ : conductividad relativa al aire).

**Tabla 2.7** Condiciones de trabajo en cada etapa de experimentos por quimisorción de hidrógeno por pulsos

Etapa	Gas	Tinicial (°C)	Tfinal (°C)	tiempo a Tfinal l(min)	Rampa (°C/min)
1ª) Desgasificación	Nitrógeno	30	225	15	10
2ª) Reducción	10% Hidrógeno 90% Argón	225	225	30	---
3ª) Eliminación de exceso de hidrógeno	Nitrógeno	225	225	30	---
4ª) Enfriamiento	Nitrógeno	225	30	---	---
5ª) Adsorción	Hidrógeno	30	30	---	---

#### 2.2.6.2 Por difracción de rayos X

Los métodos basados en la difracción de rayos X, para caracterizar partículas metálicas, tienen la ventaja, sobre los que utilizan medidas de adsorción de gases, de no dar lugar a resultados erróneos debidos a problemas de inaccesibilidad del adsorbato a la superficie metálica, por la presencia de microporos demasiado pequeños para permitir la entrada del adsorbato o por la contaminación de la superficie (White, 1973).

La técnica empleada se utiliza para determinar el tamaño medio de las cristalitas metálicas, analizando el ancho de los picos de difracción (LBA, line-broadening analysis). La amplitud de las reflexiones no depende del tamaño de los cristales por encima de 500 nm. Para cristales más pequeños y con defectos, el ancho de los picos se incrementa como consecuencia del aumento en el tamaño del cristal o debido a la perturbación de los espaciados reticulares, lo que produce manchas o deformación en el ancho de la línea.

Los picos de difracción para cristales perfectos son muy estrechos. Para tamaños de cristalitas inferiores a 100 nm, sin embargo, se produce un aumento en el ancho de los picos debido a una interferencia destructiva incompleta, en las direcciones de dispersión donde los rayos X no están en fase.

Scherrer (1918) fue el primero en relacionar el ancho de un pico de difracción ( $\beta$ ) - correspondiente al ángulo de Bragg  $\theta$ , utilizando una longitud de onda  $\lambda$  - con el ancho del cristal ( $t$ ), en una dirección perpendicular a los planos que difractan, según:

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [2.11]$$

El ancho  $\beta$  (ancho del pico a la altura media, expresando  $2\theta$  en radianes), puede calcularse a partir del ancho del pico obtenido experimentalmente ( $B$ ) y el correspondiente al error del difractómetro ( $b$ ). Este último se mide en una sustancia de referencia,  $LaB_6$ , consistente en cristales mayores que 100 nm.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad [2.12]$$

Cuando la línea correspondiente al pico se ajusta a una gaussiana, se puede dar a  $K$  el valor de 0,89.

Los análisis se realizaron en un difractómetro Phillips X'Pert, utilizando una radiación  $Cu K\alpha$  ( $K\alpha_1=1,54056 \text{ \AA}$ ,  $K\alpha_2=1,54439 \text{ \AA}$ ). Los pasos fueron de  $0,02^\circ$  y de 2 segundos. El haz difractado fue monocromatizado con un monocromador de grafito (geometría Bragg-Brentano). Se realizó un barrido entre  $37$  y  $42^\circ$  ( $2\theta$ ), con el fin de definir mejor el pico correspondiente al platino, que se sitúa en torno a  $39,6^\circ$ .

Las muestras analizadas se prepararon con un 1% de platino.

**Tabla 2.8** Catalizadores analizados por difracción de rayos X

Muestras	sin calcinado			con calcinado		
	agua	etanol	m-e	agua	etanol	m-e
Pt-H-Mordenita	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Pt-H-ZSM-5(1)	✓		✓	✓		✓
Pt-H-C	✓	✓	✓			

Para obtener el diámetro de la partícula a partir del ancho ( $t$ ), hay que aplicar un factor de corrección, que depende de la forma de las cristalitas. Si

suponemos que las cristalitas tienen forma esférica, obtendremos el diámetro medio de éstas, multiplicando el ancho  $t$  por  $4/3$ .

### 2.2.6.3 Por microscopía electrónica de transmisión

Con esta técnica se puede comprobar directamente, observando las partículas metálicas, si el método de preparación ha sido adecuado. Se puede determinar el tamaño y la forma de las partículas soportadas y si las partículas son suficientemente grandes; también su estructura cristalina.

La mayor dificultad es que los datos obtenidos sean representativos de la muestra que se está investigando. Otro de los problemas que se pueden presentar es que la observación de pequeñas partículas se vea afectada por la microcristalinidad del soporte (Millward, 1980), la orientación de las partículas y las condiciones de la imagen (Flynn y cols.1974).

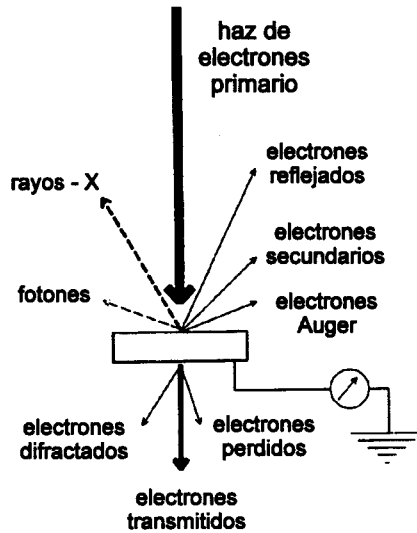
Existen dos tipos de microscopía electrónica: la de barrido (SEM, "scanning electronic microscopy") y la de transmisión (TEM "transmission electronic microscopy").

En la figura 2.12 se muestra qué le ocurre a un haz de electrones de alta energía (100-400 keV) cuando incide sobre la muestra que va a ser analizada.

En la microscopía electrónica de transmisión se utilizan los electrones transmitidos, que dan lugar a la zona más clara de la imagen, y los electrones difractados, que originan las zonas más oscuras y representan a los metales soportados. La resolución media de esta técnica se sitúa en torno a 0,5 nm.

En la microscopía electrónica de barrido se utilizan los electrones secundarios (aquellos que pierden energía en sucesivas colisiones) y los reflejados (cuya fracción aumenta a medida que lo hace la masa de los átomos con los que choca).

Las partes de la superficie de cara al detector aparecen más claras que las que no lo hacen. Los electrones secundarios se originan en la región superficial de la muestra, y los reflejados provienen de zonas más profundas. La resolución es de 5 nm, aproximadamente.



*Figura 2.12 Interacción de un haz de electrones con la muestra*

La diferencia principal entre SEM y TEM es que en la SEM, el contraste se debe a la topología de la superficie, mientras que la TEM proyecta toda la información en una imagen bidimensional. Esta última es la que se suele utilizar para estudiar catalizadores soportados, siempre que exista suficiente contraste entre el soporte y las partículas soportadas. Por ello, puede ser ineficaz para analizar óxidos soportados (Niemantsverdriet, 1993).

En este trabajo hemos utilizado la microscopía electrónica de transmisión para caracterizar a las partículas de platino. Los catalizadores analizados (todos con un 1% Pt) fueron reducidos en las condiciones utilizadas en el estudio de su actividad catalítica (275°C, 1 hora, 30 ml/min H<sub>2</sub>), y se indican en la tabla 2.9.

En primer lugar, las muestras fueron dispersadas por ultrasonidos en acetona (40 mg/ml), luego fueron soportadas en una rejilla de cobre (200 mesh) con una película de carbón, depositando unas gotas de la suspensión y dejando evaporar.

**Tabla 2.9 Catalizadores analizados por microscopía electrónica**

<b>soporte</b>	<b>técnica de introducción Pt</b>	<b>calcinado</b>
pumita C	impregnación (agua)	no
pumita C	impregnación (etanol)	no
pumita C	microemulsión	no
H-Mordenita	impregnación (agua)	no
H-Mordenita	impregnación (agua)	sí
H-ZSM-5(1)	impregnación (agua)	sí

Los análisis se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-1010 (pieza polar: SAP 10 B), operando a 90 kV con una amplificación de 10000. La apertura de la lente condensadora es de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro. La apertura del objetivo es de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro. Los tiempos de exposición de las fotografías fueron de unos 4 segundos.

## 2.3 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

Se prepararon catalizadores de platino o paladio soportado sobre diversos tipos de pumita y zeolita; y se estudió su actividad catalítica para la reacción de hidroisomerización de n-pentano.

### 2.3.1 Catalizadores estudiados

Los catalizadores estudiados se han preparado utilizando soportes de pumita y/ zeolita. A continuación se detallan las condiciones de acidificación (con ácido clorhídrico) utilizadas:

a) pumita

b) zeolita

b.1) H-Mordenita

▶ 10 ml/g, 3 M, 5 horas a 80°C y posterior tratamiento hidrotérmico (patente - isopar)

- ▶ 10 ml/g, 3 M, 5 horas a 70°C
- b.2) H-ZSM-5 (a y b)
- ▶ 10 ml/g, 0,6 M, 4,5 horas a temperatura ambiente
  - ▶ 10 ml/g, 3 M, 5 horas a 70°C

La deposición del metal (platino o paladio) se llevó a cabo utilizando diferentes técnicas descritas en el apartado 2.1.3.

Todas las muestras a las que se ha medido su actividad, han sido tamizadas, antes de introducir la fase metálica y antes de introducir las en el reactor, hasta un tamaño de partícula comprendido entre 0,074 y 0,125 mm. Con ello, la difusión longitudinal se hace despreciable (si longitud del lecho catalítico  $> 50 \cdot$  diámetro de partícula), así como la difusión radial (si diámetro del reactor  $> 30 \cdot$  diámetro de partícula) (Muñoz, 1992).

Se ha utilizado también un catalizador comercial para la reacción de hidroisomerización de parafinas ligeras (ISOPAR), preparado a partir de mordenita previamente acidificada y con 0,5% de Pt, depositado utilizando como precursor el ácido hexacloroplatínico (Lázaro y cols., 1990).

### 2.3.2 Sistema de reacción

Para llevar a cabo la reacción de hidroisomerización de n-pentano, y así estudiar la actividad de los catalizadores preparados, se utilizó un sistema de reacción controlado por un microprocesador y un sistema de flujo, en el que se incluye una línea de transferencia calorifugada que permite enviar los productos de reacción al cromatógrafo para ser analizados.

#### 2.3.2.1 Instalación

La instalación utilizada para estudiar la actividad de los catalizadores, que se esquematiza en la figura 2.13, consta de:

- a) Sistema de flujo: Constituido por tres botellas presurizadas conteniendo nitrógeno comercial, helio (especificación N-55), e hidrógeno (especificación N-50); así como por aire suministrado por un compresor



(HYDROVANE 25). La salida de los gases se regula mediante un manorreductor de doble paso, dotado de dos manómetros, para conocer, en todo momento, la presión de salida del gas y la presión en el interior de la botella, o en la conducción que lo conecta con el compresor, en el caso del suministro de aire.

La conexión entre los gases y el equipo de reacción se establece por medio de conducciones de acero inoxidable de 1/8". El aire se hace pasar por un lecho de gel de sílice con el fin de retener la humedad. Para la medida y control de los caudales de nitrógeno y helio se utiliza un burbujímetro.

El n-pentano se introduce en un saturador donde se burbujea hidrógeno, cuyo caudal está controlado por un medidor másico (F-111C-HA-22V, Bronkhorst HI-TEC), Este se encuentra conectado a una unidad central, modelo HI-TEC 5514) que proporciona la lectura del medidor con un indicador digital.

El n-pentano en forma gaseosa, en equilibrio con el líquido a una presión y temperatura determinadas, se envía junto con el hidrógeno hasta el equipo de reacción por medio de una conducción rodeada de una manta calefactora que evita la condensación del n-pentano. La relación  $H_2/n$ -pentano se fija controlando la presión, con un manómetro de mercurio colocado a la salida del saturador; y la temperatura, por medio de un criostato-termostato (JULABO F10) y un termómetro de mercurio.

- b) Equipo de reacción: Formado por un reactor con controlador de temperatura, un mezclador-vaporizador de reactivos, un sistema de control de caudal de reactivos, y un sistema que permite tomar muestras a la entrada y salida del reactor, y enviarlas a un cromatógrafo por medio de una línea de transferencia calorifugada que mantiene la muestra en forma gaseosa.

#### 2.3.2.2 Equipo de reacción

El equipo de reacción utilizado para estudiar la actividad de los catalizadores preparados, así como la del catalizador comercial de referencia (ISOPAR), pertenece al modelo *BTRS-Jr* de *AUTOCLAVE ENGINEERS*, se muestra en la figura 2.14. Sus características generales y especificaciones técnicas se detallan en las tablas 2.10 y 2.11, respectivamente.

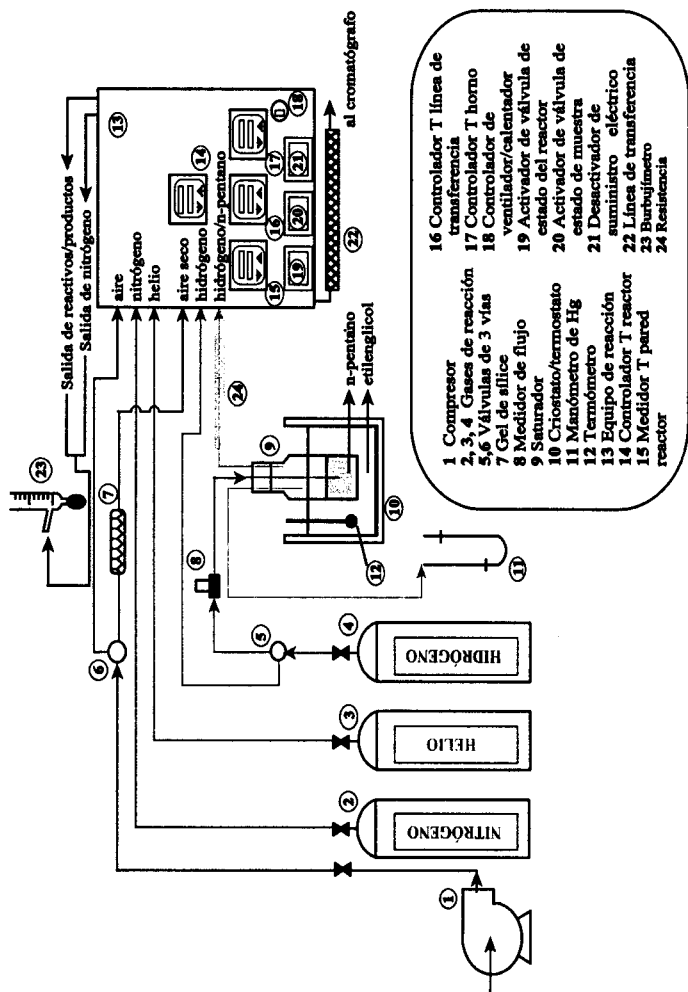


Figura 2.13 Esquema de la instalación utilizada en el estudio de actividad del catalizador

La fabricación a escala pequeña permite determinar datos de reacción de procesos catalíticos y no catalíticos con costes de catalizador, reactivos, puesta a punto y operación más bajos.

Todas las válvulas, conducciones y sensores de proceso, se mantienen en condiciones isotérmicas, lo que permite determinar con más fiabilidad las propiedades de flujo de los reactivos.

A continuación se describen las características más importantes del equipo de reacción, así como una vista frontal y lateral (figuras 2.15 y 2.16):

a) Introducción de reactivos

El equipo consta de 4 entradas para reactivos. La corriente de reactivo entra al mezclador-vaporizador pasando primero por un filtro. El mezclador-vaporizador se encuentra en el horno, que puede alcanzar una temperatura máxima de 280°C y cuya temperatura se puede modificar con un controlador (*EUROTHERM modelo 91e*) situado en el panel del equipo. La velocidad del gas se controla por una válvula medidora que permite aumentar o disminuir el caudal; y el que pueda entrar o no al equipo, o que derive por una salida alternativa, por medio de una válvula de 3 vías.

b) Reactor

El reactor es tubular (5 cm<sup>3</sup>), de acero inoxidable tipo 316, con unas dimensiones de ¼" de diámetro interno y 6" de longitud (figura 2.17). Se encuentra dispuesto en el interior de un elemento calefactor de una sola pieza que puede alcanzar 650°C como máximo.

El equipo dispone de un termopar que mide la temperatura en la pared del reactor, y de otro que atraviesa longitudinalmente al reactor por medio de una vaina, permitiendo medir la temperatura en el interior del reactor. Esta se fija por medio de un controlador de temperatura (*EUROTHERM mod. 91e*).

Existe una válvula ("Válvula de estado del reactor") que, si se activa, permite que la corriente de reactivos pase por el interior del reactor (fig. 2.18).

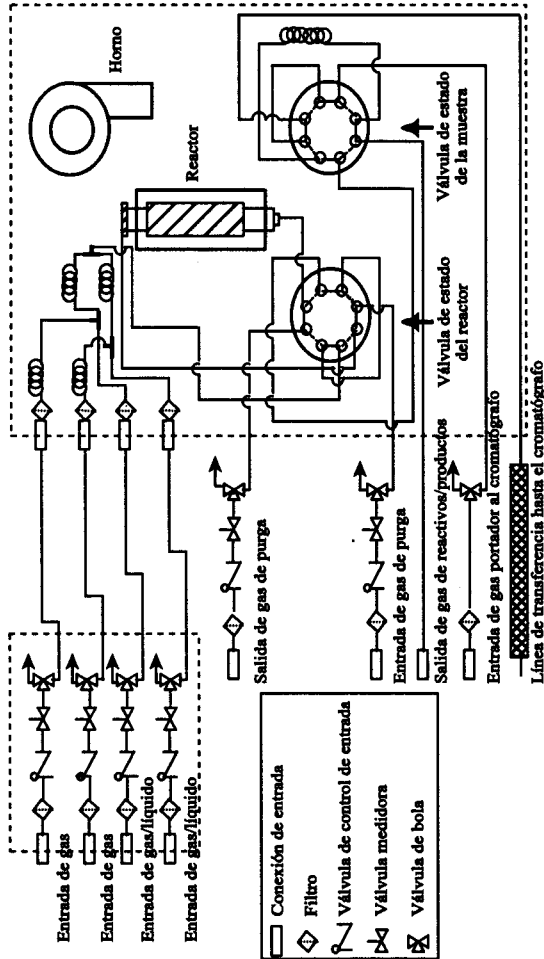


Figura 2.14 Esquema del equipo de reacción (BTRS-Jr de Autoclave Engineers)

**Tabla 2.10** Características generales del equipo de reacción

<b>Características generales</b>	
Preparación de reactivos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ vaporizador-mezclador en dos etapas</li> <li>▶ válvulas medidoras de gases</li> <li>▶ Válvulas de tres vías</li> <li>▶ filtros</li> </ul>
Reactor	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ tipo tubular</li> <li>▶ 0,25" (diámetro interno) 6,0" (longitud), 5 cm<sup>3</sup></li> <li>▶ Temperatura máxima = 650°C</li> </ul>
Manejo de productos para análisis	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Válvula de estado del reactor para muestreo de reactivos o productos</li> <li>▶ Válvula de estado de muestra para análisis</li> <li>▶ Línea de transferencia calorifugada</li> </ul>
Control	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Programación de cambio de temperatura en rampa para el reactor, el horno y la línea de transferencia</li> </ul>
Seguridad	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Sensor que corta el suministro eléctrico para cualquier aumento de temperatura fuera del rango permitido</li> <li>▶ Conexión automática de la válvula de estado del reactor cuando falla el suministro eléctrico</li> <li>▶ Todos los circuitos eléctricos protegidos ante una sobrecorriente</li> </ul>

**Tabla 2.11** Especificaciones técnicas del equipo de reacción

<b>Especificaciones técnicas</b>	
Rango de control de temperatura	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ reactor....máximo 650°C</li> <li>▶ horno....máximo 250°C</li> <li>▶ línea de transferencia....máximo 300°C</li> </ul>
Materiales de construcción	▶ reactor, conducciones, racores y válvulas, en acero inoxidable 316
Válvulas de estado del reactor y de estado de muestra	▶ con 8 orificios y accionadas neumáticamente
Filtros	▶ en línea, de 7 micras
Requerimientos eléctricos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 220 V</li> <li>▶ 50/60 Hz</li> <li>▶ 2500 W como máximo</li> </ul>
Dimensiones	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 50 cm (alto), 30 cm (ancho), 70 cm (alto)</li> <li>▶ línea de transferencia: 2,4 m</li> </ul>

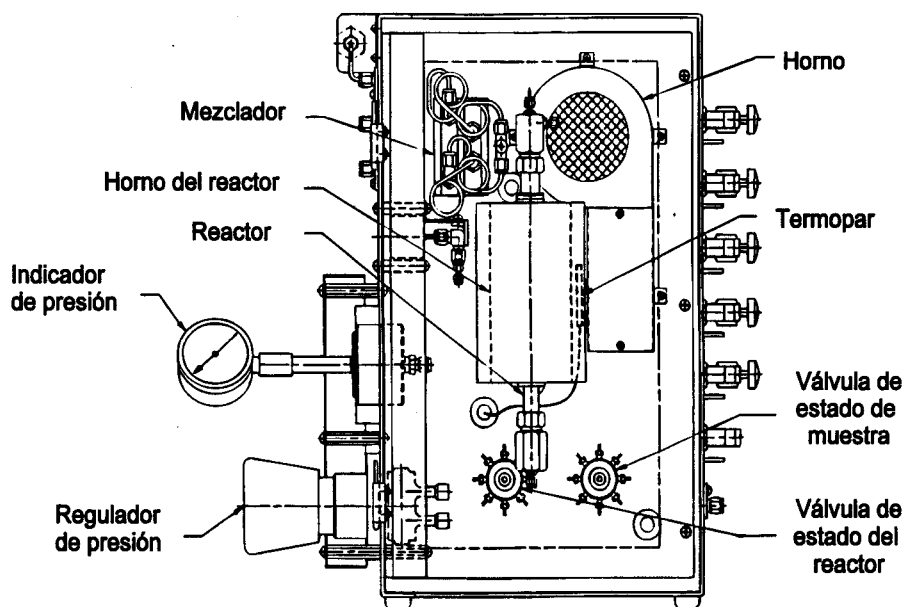


Figura 2.15 Vista frontal del equipo de reacción

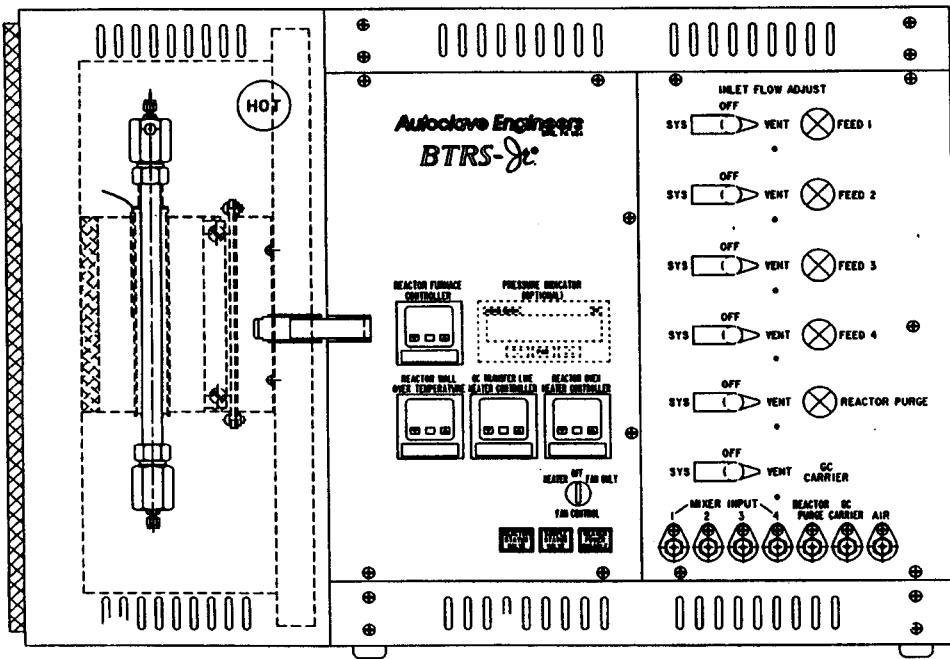


Figura 2.16 Vista lateral del equipo de reacción



Cuando esta válvula no está activada es el gas de purga el que lo atraviesa: un gas inerte como el nitrógeno, cuyo caudal está controlado por un sistema de válvulas como el descrito para el control del caudal de reactivo. (Figura 2.19)

### 3. Manejo de reactivos y productos

Una vez que la corriente reactante sale del reactor, entra en la “válvula de estado de muestra” que, cuando está desactivada, recoge muestra en un loop de 0,25 ml, y si está activada, la transfiere al cromatógrafo, por medio de la línea de transferencia, utilizando helio como portador (figura 2.20). También se puede analizar el gas a la entrada del reactor con la válvula de estado del reactor desactivada y la válvula de estado de muestra activada (figura 2.21)

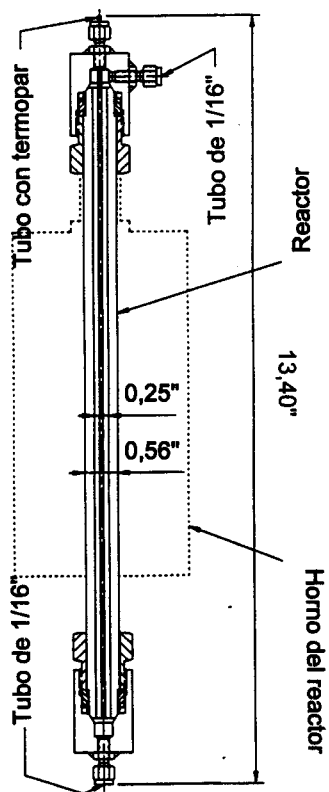
La línea de transferencia es de acero inoxidable y tiene una longitud de 6 pies. Está calorifugada y su temperatura máxima es de 300°C. Esta se puede fijar a través de un controlador como el descrito para establecer la temperatura del reactor y del horno. La conexión entre la línea de transferencia y el cromatógrafo se establece por medio de una aguja.

### **2.3.3 Reacción**

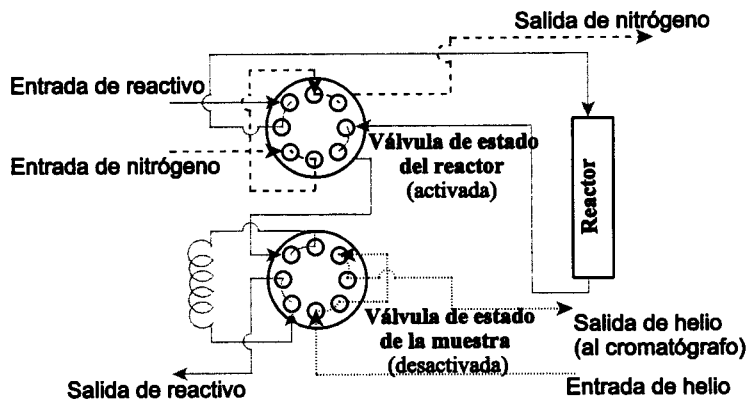
La actividad de los catalizadores preparados, para la reacción de hidroisomerización de n-pentano, se estudió en un equipo de reacción con reactor tubular descrito en el apartado 2.3.2.2.

Las reacciones se realizaron a presión atmosférica, en un rango de temperatura comprendido entre 200 y 500°C. El peso de catalizador empleado fue de 0,5 g, y la velocidad espacial fue de 1 g. n-pentano/(g. catalizador·h).

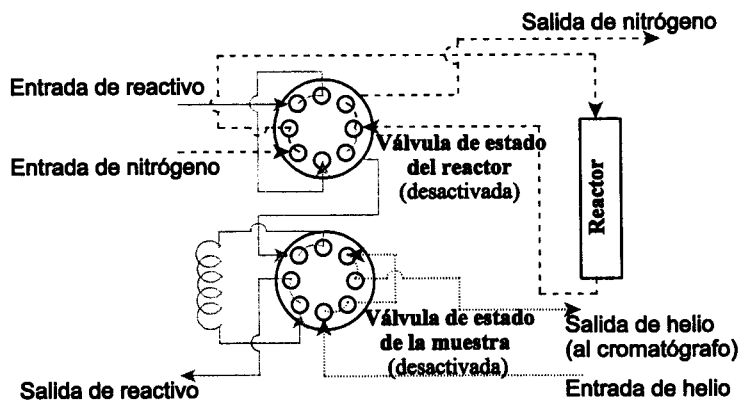
El hidrógeno se introduce en el reactor ya mezclado con el pentano en forma gaseosa. Esto se consigue haciendo burbujear el hidrógeno sobre el pentano contenido en un saturador. La relación molar H<sub>2</sub>/n-pentano fue de 5, y se ajustó fijando la temperatura del pentano por medio de un criostato/termostato donde está alojado el saturador.



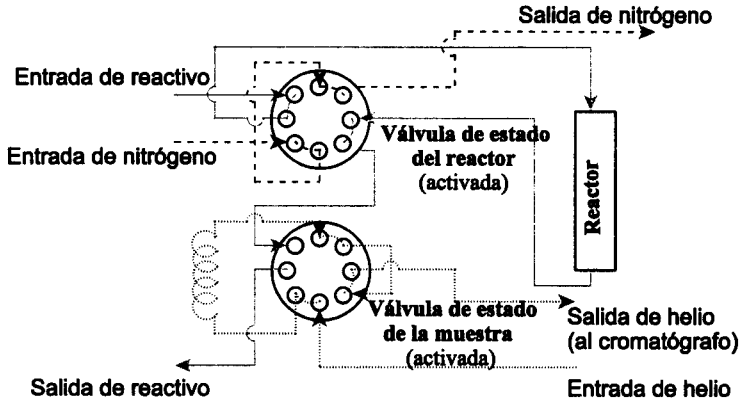
**Figura 2.17**  
*Sección frontal del reactor*



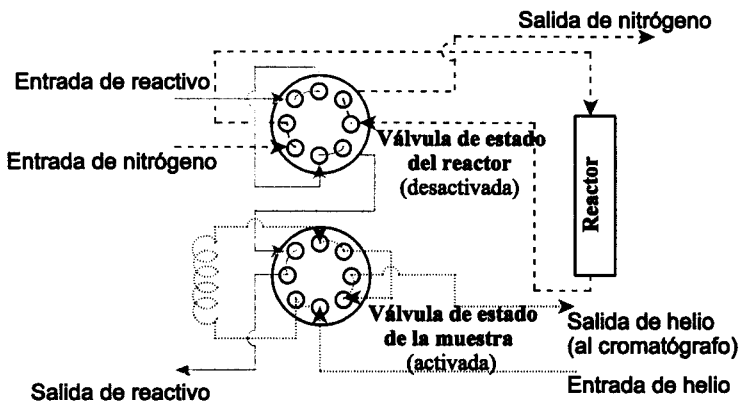
**Figura 2.18** Esquema de flujo cuando el reactivo atraviesa el lecho catalítico



**Figura 2.19** Esquema de flujo cuando el gas de purga atraviesa el lecho catalítico



**Figura 2.20** Esquema de flujo cuando se envía una muestra del efluente del reactor al cromatógrafo



**Figura 2.21** Esquema de flujo cuando se envía una muestra de reactivivo al cromatógrafo

La presión de la mezcla gaseosa hidrógeno/n-pentano en el interior de éste, se controla por medio de un manómetro de mercurio que está conectado, por medio de una línea de acero inoxidable, directamente a su interior.

Tras colocar la muestra de catalizador en el reactor soportándola con una pequeña cantidad de lana de vidrio situada en la parte inferior y superior de la muestra, se procede a cerrar el reactor.

A continuación se enciende el compresor que va a suministrar el aire para accionar las válvulas del reactor. Posteriormente, se hace pasar nitrógeno por el lecho catalítico y helio por la línea de transferencia que ya está conectada al cromatógrafo - las válvulas de estado del reactor y de muestra deben estar desactivadas -. Tras lo cual se ajustan la temperaturas del reactor y del horno a 275°C y la de la línea de transferencia a 150°C, conectando para ello el ventilador y el calefactor del equipo de reacción. Las condiciones de presión y caudal utilizadas se muestran en la tabla 2.12

Una vez que las temperaturas se han estabilizado, reducimos el catalizador, haciendo pasar hidrógeno (1 Kg-f/cm<sup>2</sup>, 30 ml/min) por el lecho catalítico durante 1 hora. Para ello, activamos la válvula de estado del reactor y ajustamos el caudal por medio de la válvula reguladora y de un burbujímetro situado al final de la línea de salida de reactivos.

**Tabla 2.12** Condiciones de presión y caudal de gases utilizados en reacción

Gas	Presión (Kg-f/cm <sup>2</sup> )	Caudal (ml/min)
helio	3,5	15
nitrógeno	2	30
hidrógeno	1,5	30

Mientras el sistema alcanza la temperatura de reducción, encendemos el criostato/termostato, fijando una temperatura que viene determinada por la relación H<sub>2</sub>/n-pentano elegida y por la presión total en el interior de saturador; a través de la ecuación de la presión de vapor para n-pentano (ecuación 2.6, Kirk-Othmer, 1981). Se muestra un ejemplo numérico en el anexo IV.

$$\log_{10} P = 6,00122 - \frac{1075,78}{T - 39,94} \quad [2.6]$$

P: presión, kPa T: temperatura, K

Una vez finalizada la etapa de reducción, desactivamos la válvula de estado del reactor y cerramos el paso de hidrógeno al sistema. Luego, volvemos a ajustar la temperatura del sistema (horno-reactor) a la elegida para llevar a cabo la reacción, y esperamos a que se estabilice. Mientras, hacemos pasar hidrógeno por el saturador, con unos 75 ml de n-pentano, que hemos colocado en el criostato/termostato. La presión de salida de la mezcla gaseosa hidrógeno/n-pentano se fijó a 1,5 atm, por medio de un manómetro de mercurio situado entre la salida del saturador y el reactor. Con ello, eliminamos el aire contenido en el saturador y nos aseguramos de que exista régimen estacionario antes de comenzar con la etapa de la reacción.

Cuando la temperatura a la que se va a producir la reacción se ha estabilizado, ajustamos el caudal de hidrógeno (tabla 2.9) según el valor elegido para la velocidad espacial de n-pentano (ejemplo numérico en el anexo IV). A continuación, activamos la válvula de estado de muestra unos 3 segundos, para analizar concentración de n-pentano a la entrada del reactor. Previamente hemos conectado el cromatógrafo y el registrador según las condiciones mencionadas en el apartado 2.3.2.4.

Una vez analizada la concentración de n-pentano que existe antes de producirse la reacción, activamos la válvula de estado del reactor, haciendo pasar así la mezcla hidrógeno/n-pentano por el lecho. El análisis de la concentración de productos en el efluente de salida del reactor lo realizamos, como se ha descrito en el párrafo anterior, activando unos segundos la válvula de estado de la muestra.

En algunos casos se llevó a cabo una etapa de calcinado, previa a la reducción. Para ello se utilizó un caudal de aire de 20 ml/min durante 4 horas a 550°C.

### **2.3.4 Regeneración**

Una vez terminada la reacción, se aumenta la temperatura del reactor hasta 450°C, y una vez que la ha alcanzado, se hace pasar aire (60 ml/min) durante 15 minutos por el reactor, para eliminar los posibles depósitos carbonosos en el lecho catalítico, en la pared del reactor y en las conducciones.

La presencia de coque se observa por medio de un detector de CO<sub>2</sub> (marca ADC), conectado a la salida de gases del equipo de reacción. Una vez que la concentración sea despreciable, se da por finalizada la regeneración, desactivando la válvula de estado del reactor y ajustando las temperaturas del reactor, del horno y de la línea de transferencia a cero. Se apaga el sistema de calefacción, dejando conectado sólo el ventilador. Se ajusta también a cero la rampa de temperatura del controlador de temperaturas del reactor. Durante el enfriamiento se deja pasando nitrógeno por el sistema.

También se desconecta el criostato, la manta calefactora de la conducción que une el saturador con la entrada al equipo de reacción, y se ajustan a cero las temperaturas de los distintos elementos del cromatógrafo (inyector, horno, interfase, columna) dejando pasar helio mientras se enfría.

### **2.3.5 Análisis de los productos de la reacción**

El análisis del gas a la entrada y a la salida del reactor, se realiza por Cromatografía Gaseosa utilizando un cromatógrafo *PERKIN-ELMER modelo 3920B*, con detector de conductividad térmica.

Se utilizó una columna suministrada por SUGELABOR, de acero inoxidable de 9 m x 1/8" al 20% sebaconitrilo sobre Chromosorb P-AW (DMCS) 80/100, temperatura máxima: 150°C.

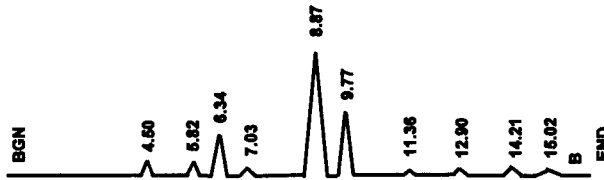
Las condiciones de trabajo, para lograr la óptima separación de los picos cromatográficos son las siguientes:

- ▶ Temperatura del horno: 100°C
- ▶ Temperatura del inyector: 90°C

- ▶ Temperatura de la interfase: 100°C
- ▶ Temperatura del detector: 100°C
- ▶ Intensidad de la corriente en el puente: 225 A
- ▶ Caudal de helio: 15 ml/min
- ▶ Presión (helio): 3,5 Kg-f/cm<sup>2</sup>

Para la cuantificación de los picos cromatográficos se utilizó un integrador *PERKIN-ELMER modelo Sigma 15*. El programa de trabajo así como los calibrados cromatográficos se detallan en el Anexo II.

La tabla 2.10 muestra los tiempos de retención (en minutos) de todos los compuestos que pueden aparecer en el cromatograma. A modo de ejemplo se presenta un cromatograma en la figura 2.22.



*Figura 2.22 Cromatograma correspondiente al análisis de muestra a la salida del reactor*

*Tabla 2.10 Tiempos de retención de n-pentano y productos de reacción*

<i>compuesto</i>	<i>t (min)</i>	<i>compuesto</i>	<i>t (min)</i>
metano	5,1	n-pentano	9,7
etano	5,4	ciclo-pentano	11,3
propano	5,6	2,2 y 2,3 - dimetilbutano	12,9
iso-butano	6,3	2 y 3 - metilpentano	14,2
n-butano	7	n-hexano	15
iso-pentano	8,8		



## 2.5 PRODUCTOS UTILIZADOS

Los productos utilizados en este trabajo se presentan, a continuación, agrupados como: gases, líquidos y sólidos.

### GASES

**Tabla 2.11** Características y función de los gases utilizados

Gas	Tipo	Suministra:	Función
aire	N-50	AIR LIQUIDE	▸ para eliminar coque tras reacción
amoníaco	N-36	S.E.O.	▸ reaccionante con centros ácidos en experimentos de desorción térmica a temperatura programada
Helio	N-50	AIR LIQUIDE	▸ portador al cromatógrafo
Helio	N-50	S.E.O.	▸ portador en experimentos de desorción de amoníaco a temperatura programada
Hidrógeno	N-50	AIR LIQUIDE	▸ reductor de Pt o Pd en catalizadores ▸ portador del n-pentano en reacción
Hidrógeno	N-50	S.E.O.	▸ se adsorbe sobre centros metálicos (medidas de dispersión por quimisorción)
Hidrógeno/ Argón	10% H <sub>2</sub>	S.E.O.	▸ reductor de Pt en etapa previa a la adsorción de amoníaco en experimentos de desorción térmica a temperatura programada
Nitrógeno	N-55	AIR LIQUIDE	▸ gas de purga en reacción ▸ introduce mercurio en muestra durante porosimetría de mercurio

LÍQUIDOS**Tabla 2.12** Características y función de líquidos utilizados

<b>Líquido</b>	<b>Características</b>	<b>Función</b>
ácido clorhídrico	37% para análisis 1.00317 MERCK	▸ creación de centros ácidos ▸ disolución de catalizadores
ácido fluorhídrico	48% para análisis 1.00334 MERCK	▸ disolución de catalizadores
ácido nítrico	65% para análisis 1.00456 MERCK	▸ disolución de catalizadores
agua mili-Q	conductividad =18,2MΩcm Dpto de Ingeniería Química	▸ preparación de disoluciones
PEGDE (pentaetilen glicol dodecil éter)	Berol 050 198307 AKZO NOBEL	▸ introducción de platino por microemulsión
cloroformo	99% para análisis 102445 MERCK	▸ introducción de paladio
cloruro de alilo	99% 23,630-6 SIGMA-ALDRICH	▸ introducción de paladio
etanol	99,5% para análisis 131086 PANREAC	▸ introducción de platino por impregnación en etanol
éter dietílico	99,5% para análisis 100921 MERCK	▸ introducción de paladio
etilenglicol	99,5% para análisis 131316 PANREAC	▸ líquido del criostato/termostato
hidracinio hidróxido	100% N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH para síntesis 804608 MERCK	▸ reducción a platino metálico
iso-pentano	99,5% para análisis 111152119 K FLUKA	▸ calibrado cromatográfico
metanol	99% para síntesis 822283 MERCK	▸ introducción de paladio
n-pentano	99% para síntesis 820957 MERCK	▸ introducción de paladio
n-pentano	99% para análisis 132006 PANREAC	▸ reactivo para estudio de actividad de catalizadores
tetrahidrofurano	99% purísimo 143537 PANREAC	▸ introducción de platino por microemulsión

SÓLIDOSA) Reactivos sólidos2.13  
**Tabla 2.13** Características y función de reactivos sólidos utilizados

<b>Sólido</b>	<b>Características</b>	<b>Función</b>
acetato de amonio	98% para análisis 1.01116 MERCK	►creación de centros ácidos
ácido hexacloroplatinico	41,8% Pt 20,608-3 ALDRICH	►introducción de platino
ácido bórico	99,8% para análisis 131015 PANREAC	►disolución de catalizadores
bromuro de etilo	99% 38,945-5 ALDRICH	►introducción de paladio
cloruro de paladio	99% 20,588-5 ALDRICH	►introducción de paladio
cloruro sódico	---	►introducción de paladio
iodo	99,99% 32,614-3 ALDRICH	►introducción de paladio
magnesio	99,98% 25,411-8 ALDRICH	►introducción de paladio

B) Soportes catalíticos2.14  
**Tabla 2.14** Tipos de soportes utilizados

<b>Soporte</b>	<b>Tipo</b>
pumita	natural
ZSM-5 (1)	EZ-472 (92-95-002) AKZO NOBEL
ZSM-5 (2)	EZ-062 (92-95-003) AKZO NOBEL
Mordenita	CBV 20 A, PQ Zeolites B.V.



## **Capítulo 3**

# **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES**

### **3.1 ACIDIFICACIÓN DE PUMITA**

3.1.1 Tratamiento con acetato amónico

3.1.2 Comparación entre la extracción con acetato amónico y con ácido clorhídrico

*3.1.2.1 Cristalinidad*

*3.1.2.2 Características texturales*

3.1.3 Tratamiento con ácido clorhídrico

*3.1.3.1 Influencia de las variables de extracción sobre el grado de extracción de cationes*

*3.1.3.2 Grado de desaluminización de los materiales modificados*

*3.1.3.3 Cristalinidad*

*3.1.3.4 Análisis cualitativo de acidez*

*3.1.3.5 Características texturales*

3.1.4 Selección del tratamiento para la obtención de soportes catalíticos

### **3.2 INTRODUCCIÓN DE FASE METÁLICA**

3.2.1 Determinación cuantitativa de acidez de catalizadores

3.2.2 Caracterización textural de catalizadores

*3.2.2.1 Distribución de tamaños de poros*

*3.2.2.2 Área superficial BET y área de microporos*

3.2.3 Caracterización de partículas metálicas

*3.2.3.1 Determinación de temperatura de reducción*

*3.2.3.2 Área superficial metálica (por quimisorción de hidrógeno)*

*3.2.3.3 Tamaño de partículas metálicas (por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión)*



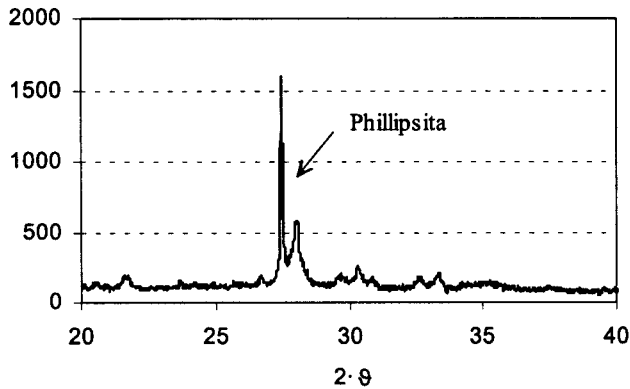
Los resultados de la presente investigación, pretenden mostrar la posible utilización de un material natural como catalizador o soporte catalítico. Este material es pumita de la isla de Tenerife, cuya composición se presenta en la tabla 3.1.

*Tabla 3.1 Composición química de la pumita*

<b>Compuesto</b>	<b>%</b>
SiO <sub>2</sub>	52,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,6
Na <sub>2</sub> O	10,2
K <sub>2</sub> O	4,4
CaO	2,2
MgO	3,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7
TiO <sub>2</sub>	0,7
H <sub>2</sub> O	3,0

Su elevada porosidad y su riqueza en sílice y alúmina sugiere su posible utilización como catalizador en reacciones de craqueo o que requieran centros ácidos o bien como catalizador bifuncional, actuando como soporte de centros ácidos y/o metálicos, en reacciones de isomerización o hidro/deshidrogenación.

Según estudios realizados acerca del contenido en zeolitas de diversas muestras de pumita, procedentes de distintas zonas del sur de Tenerife (del Castillo, 1995), se ha comprobado la existencia de una concentración apreciable de phillipsita que varía según la zona de procedencia. Así, un análisis por difracción de rayos X del material en estudio (figura 3.1) muestra la presencia de zeolitas naturales, como la phillipsita, con un pico situado aproximadamente a  $2\theta=27,5^\circ$ , lo que aumenta las posibilidades de uso del material.



**Figura 3.1** Espectro de difracción de rayos X para pumita sin tratar

Del Castillo (1995) ha propuesto un método semicuantitativo para estimar la concentración de zeolitas en suelos pumíticos del sur de Tenerife. Según el estudio realizado para numerosas muestras de suelo de distintos lugares, se puede relacionar la concentración de zeolitas de los mismos con la suma de miliequivalentes de sodio y potasio, extraídos con acetato amónico según el método que se describe en el apartado 2.2.2.2, a través de la ecuación:

$$y = 16,265 \cdot e^{0,029 \cdot x}$$

donde "x" representa la suma de miliequivalentes de sodio y potasio por cada 100 g de suelo, e "y", la concentración de zeolitas del mismo.

En la tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos tras analizar, por espectroscopía de absorción atómica, el líquido sobrenadante obtenido al tratar una muestra de pumita natural con acetato amónico.



**Tabla 3.2** Na y K extraído de la pumita por el Método del Acetato Amónico

Catión	Lectura	Dilución	mg	meq	meq (a)	meq(b)	meq(c)
Na	1,04	833,3	87	3,8	85,04	1,08	83,96
K	2,84	250	71	1,8	41,06	0,02	41,04

meq.(a): miliequivalentes extraídos / 100 g

meq.(b): miliequivalentes en extracto de saturación / 100 g.

meq.(c): (a) - (b)

Sumando los valores correspondientes a meq.(c) para Na y K, obtenemos un valor de "y" igual a 125,0; que da lugar, según la ecuación anterior, a una concentración de zeolitas en la pumita de **70,3%**.

En cualquier caso, su utilización, tanto como catalizador como soporte, implica la obtención de centros ácidos y/o metálicos. Antes de promover estos centros, deberá ser tratada mecánicamente para eliminar los materiales basálticos -con escasa porosidad y con una cantidad significativa de magnetita, óxido de hierro que actúa como veneno de los centros metálicos- y llevarla al tamaño de partícula adecuado.

En este capítulo se presentan los diferentes tratamientos a los que ha sido sometida la pumita, para su posterior utilización en la reacción de hidro-isomerización de n-pentano, así como el estudio estructural y textural de los materiales obtenidos.

Con objeto de aumentar el rendimiento de la reacción, también se han estudiado mezclas de pumita con zeolitas sintéticas, por lo que también se han preparado y caracterizado catalizadores con éstas últimas como soporte.

### 3.1 ACIDIFICACIÓN DE PUMITA

La necesidad de disponer de un catalizador con centros ácidos, que participan en una de las etapas de la reacción de hidro-isomerización de n-pentano cuando la reacción transcurre por un mecanismo bifuncional, nos lleva a realizar un tratamiento de acidificación a la pumita con disoluciones de

ácido clorhídrico y acetato amónico, que hacen posible sustituir, por intercambio iónico, sus cationes estructurales, equilibradores de carga ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc.) por protones.

No todas las zeolitas pueden intercambiar sus cationes equilibradores de carga por protones, sin perder su cristalinidad. Para muchas de ellas, un tratamiento con disoluciones de bajo pH, hace que los iones aluminio sean eliminados de la estructura cristalina, de modo que ésta colapsa, dando lugar a un material amorfo. El pH crítico varía según el tipo de zeolita. Cuando existe la posibilidad de que un tratamiento directo con ácido mineral colapse la estructura de la zeolita, el intercambio de sodio por protones se realiza siguiendo un camino indirecto: el primer paso es el intercambio de iones sodio por iones amonio, hasta que se ha eliminado todo el sodio; y el segundo, un calcinado a unos 400-500°C, para eliminar el amoníaco y dejar los protones en la estructura (Wojciechowski y Corma, 1986).

Con el fin de obtener muestras con distinta concentración de centros ácidos, se han realizado diversos experimentos variando:

- la relación entre el volumen de disolución y el peso de pumita tratada
- la concentración de la disolución
- y el tiempo de contacto entre la pumita y la disolución

La variable elegida para cifrar el grado de sustitución de cationes estructurales por protones es la de "número de moles extraídos del catión en cuestión (sodio, potasio, magnesio o calcio, que se encuentran en mayor proporción en la pumita) por cada 100 g. de pumita".

Los valores se han obtenido al medir la concentración de estos cationes en el líquido sobrenadante del tratamiento de la pumita tamizada (0,5-1 mm) con disoluciones de acetato amónico o ácido clorhídrico. Los análisis se han realizado por espectroscopía de absorción atómica.

Sobre las muestras obtenidas se depositará la fase metálica y el estudio de actividad de éstas permitirá optimizar la relación entre centros ácidos y metálicos para la reacción en estudio.

### 3.1.1 Tratamiento con acetato amónico

La pumita obtenida tras los procesos de molienda y tamizado, comentados en el capítulo 2, ha sido tratada con acetato amónico, variando la concentración entre 0,5 y 1 M, el volumen de disolución por gramo de pumita, de 5 a 15 ml/g y el tiempo de tratamiento de 1 a 5 horas. Los resultados obtenidos en el número de moles extraídos de los cationes principales, se presentan en la tabla 3.3.

Se han realizado experimentos en las mismas condiciones, con el objeto de comprobar la reproducibilidad de los tratamientos. En ellos se puede observar que ésta depende del grado de extracción, que a su vez es función de la concentración inicial del catión en el material. Las desviaciones medias encontradas para la extracción de los diferentes cationes, se presentan en la tabla 3.4.

*Tabla 3.4 Desviaciones de las medidas de concentración de cationes*

<b>catión</b>	<b>desviación (%)</b>
Ca	≈0
K	1,0
Na	3,7
Mg	7,3

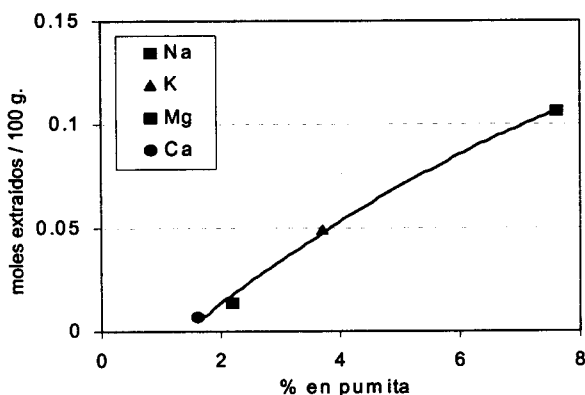
Las desviaciones encontradas para los cationes Na y K, pueden ser debidas al método de análisis y, principalmente, a la naturaleza heterogénea del material original, que es difícil de homogeneizar.

El magnesio presenta una desviación del 7,3%, que se atribuye al error producido por la baja longitud de onda en la que se mide. El calcio muestra pocas oscilaciones ya que, debido a su baja concentración, su desviación se encuentra en el rango del error en la medida.

Tabla 3.3 Moles de cationes extraídos con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  y  $\text{HCl}$ 

ml/g	conc (M)	t (h)	moles extraídos / 100 g									
			Na		K		Mg		Ca			
			$\text{NH}_4\text{Ac}$	HCl	$\text{NH}_4\text{Ac}$	HCl	$\text{NH}_4\text{Ac}$	HCl	$\text{NH}_4\text{Ac}$	HCl		
5	0,5	1	0,063	0,05	0,02	0,01	0,007	0,01	0,001	0		
		1	0,059	0,043	0,02	0,01	0,01	0,011	0,001	0,01		
		3	0,065	0,058	0,023	0,01	0,01	0,011	0,001	0,01		
		3	0,065	0,059	0,023	0,01	0,01	0,01	0,002	0,01		
		3	—	0,059	—	0,01	—	0,011	—	0,01		
		3	—	0,065	—	0,01	—	0,01	—	0,01		
	1	1	0,078	0,097	0,029	0,03	0,007	0,01	0,001	0,01		
		1	0,094	0,096	0,03	0,028	0,006	0,01	0,002	0,01		
		1	—	0,092	—	0,025	—	0,01	—	0,01		
		1	—	0,099	—	0,024	—	0,01	—	0,01		
		3	0,084	0,127	0,032	0,024	0,007	0,01	0,002	0,011		
		3	0,089	0,101	0,032	0,024	0,008	0,012	0,002	0,01		
		10	0,5	1	0,07	0,055	0,031	0,016	0,023	0	0,002	0,01
				1	0,066	0,056	0,029	0,019	0,018	0	0,001	0,01
3	0,074			0,06	0,035	0,023	0,016	0,016	0,001	0,01		
3	0,085			0,069	0,036	0,021	0,012	0,015	0,001	0,01		
3	—			0,081	—	0,022	—	0,016	—	0,01		
3	—			0,084	—	0,022	—	0,015	—	0,01		
1	1		0,09	0,079	0,04	0,04	0,015	0,01	0,002	0,01		
	1		0,083	0,079	0,039	0,04	0,015	0,011	0,002	0,01		
	1		—	0,091	—	0,045	—	0,01	—	0,01		
	1		—	0,091	—	0,048	—	0,011	—	0,01		
	3		0,087	0,115	0,043	0,053	0,012	0,016	0,002	0,01		
	3		0,086	0,097	0,044	0,051	0,011	0,014	0,002	0,01		
	15		1	1	0,123	0,08	0,043	0,027	0,014	0,015	0,004	0
				1	0,115	0,083	0,043	0,028	0,014	0,027	0,005	0,01
3		0,1		0,156	0,049	0,065	0,009	0,026	0,006	0,01		
3		0,109		—	0,05	—	0,011	—	0,006	—		
5		0,106		0,135	0,049	0,068	0,014	0,026	0,007	0,01		

Comparando los resultados de las tablas 3.1 y 3.3 se observa que, para todos los casos, a mayor concentración de los cationes (Na, K, Ca y Mg) en la pumita, mayor es el grado en que se extraen, lo que se pone de evidencia en la figura 3.2, donde se ha representado, para una extracción a modo de ejemplo, los moles extraídos de cada catión por cada 100 g. de pumita, frente al porcentaje inicial en ésta.

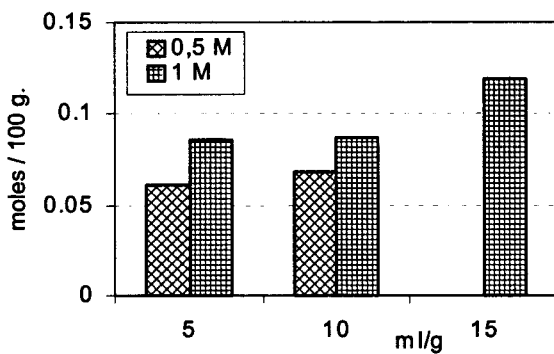


**Figura 3.2** Relación entre el grado de extracción de cationes y su concentración inicial en la pumita (1 M  $\text{NH}_4\text{Ac}$  5 h 15 ml/g)

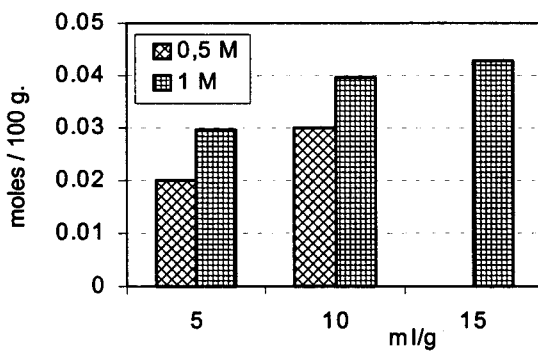
Para estudiar el efecto sobre la extracción de la cantidad total de iones amonio en la disolución y su concentración, se han realizado intercambios a distintas concentraciones y volúmenes de disolución, para diferentes tiempos de tratamiento, y los resultados se encuentran reflejados en la tabla 3.3.

En las figuras 3.3 a 3.6, se han representado los moles de sodio y potasio extraídos, frente a la relación volumen de disolución/peso de pumita, para dos concentraciones y tiempos diferentes.

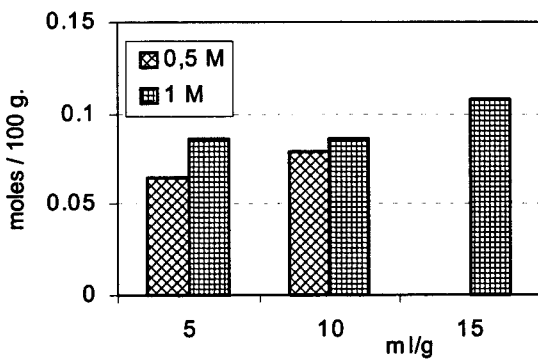
En ellas se observa que al aumentar la concentración de acetato amónico en la disolución, aumenta el grado de extracción de ambos cationes, aunque este cambio es menor a tiempos mayores.



**Figura 3.3** Moles de Na extraídos con NH<sub>4</sub>Ac (1 h)



**Figura 3.4** Moles de K extraídos con NH<sub>4</sub>Ac (1 h)



**Figura 3.5** Moles de Na extraídos con NH<sub>4</sub>Ac (3 h)

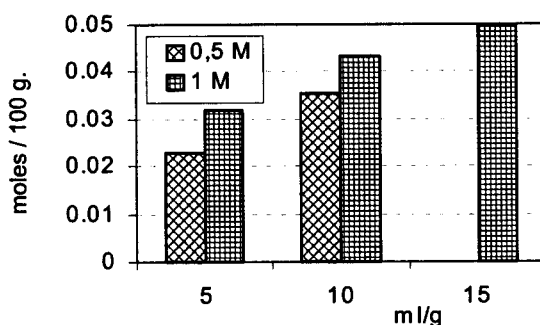


Figura 3.6 Moles de K extraídos con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  (3 h)

Cuando se mantiene la concentración constante, el grado de extracción aumenta cuando lo hace la relación volumen de disolución/g. pumita, aunque los incrementos están relacionados con la concentración de la disolución. Para las mismas condiciones de extracción, ésta aumenta con el tiempo de contacto.

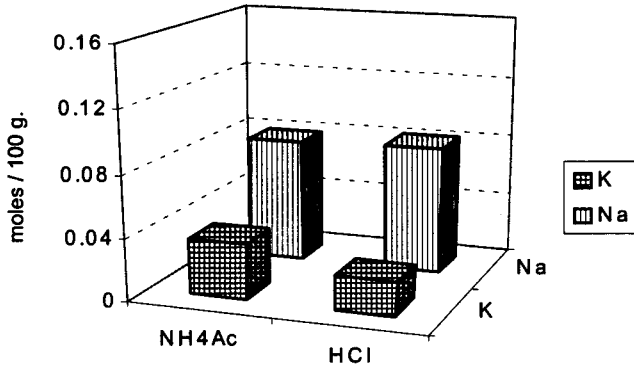
### 3.1.2 Comparación entre la extracción con acetato amónico y con ácido clorhídrico

Con el objeto de establecer una comparación entre las propiedades intercambiadoras del acetato amónico y del ácido clorhídrico, se han realizado experimentos en las mismas condiciones con ambos reactivos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3.

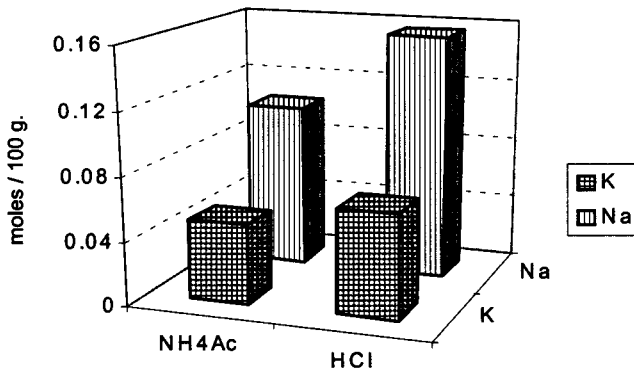
Se han comparado los moles de sodio y potasio -cationes en mayor concentración en la pumita- extraídos de 100 gramos de pumita, con ácido clorhídrico y con acetato amónico, para 3 horas de tratamiento, relación volumen de disolución/g. pumita de 5, 10 y 15 ml/g, y concentraciones de 0,5 y 1 M.

El ion potasio es intercambiado en mayor grado por iones amonio que por protones cuando la cantidad de estos últimos es baja, como ocurre en los tratamientos donde los milimoles totales sean iguales o inferiores a 5 milimoles/g, es decir en los tratamientos 5 ml/g 0,5 M, 5 ml/g 1 M y 10 ml/g 0,5 M, tal como se muestra, a modo de ejemplo en la figura 3.7.

Sin embargo, cuando la cantidad de amonio o protones de la disolución es mayor - como es el caso de los tratamientos de 10 ml/g 1 M y 15 ml/g 1 M - el ion potasio se intercambia en mayor grado cuando lo hace por protones, como se observa en la figura 3.8.



**Figura 3.7** Moles de Na y K eliminados por 100 g de pumita con  $NH_4Ac$  y HCl (10 ml/g, 0,5 M, 3 h)



**Figura 3.8** Moles de Na y K eliminados por 100 g de pumita con  $NH_4Ac$  y HCl (15 ml/g, 1 M, 3 h)

Por otro lado, el ion sodio se intercambia, aproximadamente, en el mismo grado por iones amonio que por protones cuando la concentración de la disolución es baja (0,5 M), independientemente de la relación entre el volumen de ésta y el peso de pumita. Sin embargo, el nivel de intercambio es



bastante superior con protones que con iones amonio, cuando la concentración de la disolución es superior a 0,5 M.

Los resultados indican que la variable que influye realmente sobre el grado de intercambio del ion K es la cantidad de protones o iones amonio del medio, mientras que la que más incide sobre el grado de intercambio del Na es la concentración de protones o iones amonio, en dicho medio.

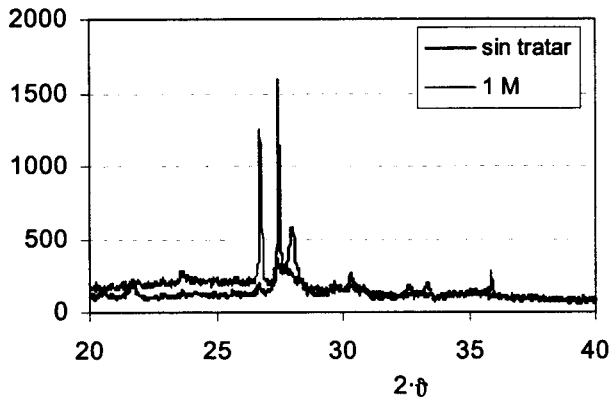
De la comparación de los resultados se deduce que sólo a grados de extracción bajos, el  $\text{NH}_4\text{Ac}$  extrae algo más que el HCl, en las mismas condiciones, y que, desde que la extracción de cationes sea significativa, el HCl consigue un mayor nivel de intercambio.

Basándose en estos resultados parece que el tratamiento con HCl es el más idóneo, pero será necesario analizar los materiales obtenidos, para definir cuál de los dos tratamientos, dará lugar a catalizadores o soportes catalíticos con mejores características texturales, estudiándose el grado de cristalinidad, el área superficial y la distribución de tamaños de poros.

### 3.1.2.1 Cristalinidad de los materiales

El grado de cristalinidad puede venir determinado por la presencia de zeolitas naturales en el material, por lo que se ha estudiado la presencia de phillipsita, en muestras de pumita sin tratamiento alguno, así como en otras sometidas a tratamientos con ácido clorhídrico y con acetato amónico, y analizar así como afectan estos tratamientos a la concentración de esta zeolita en la pumita.

Para ello se han obtenido espectros de difracción de rayos X y la comparación entre el correspondiente a pumita sin tratar y otra tratada con ácido clorhídrico (figura 3.9), muestra como el pico de phillipsita disminuye de intensidad para la muestra tratada con ácido.



**Figura 3.9** Espectros de difracción de rayos X para pumita sin tratar y tratada con HCl (10 ml/g 1 M 5 h)

Asimismo, se observa un desplazamiento del pico de la phillipsita, con respecto a la posición ocupada en el espectro de la muestra de pumita sin tratar. Esto refleja la contracción de la celda unidad de la phillipsita, que se produce por la eliminación de alúmina con el tratamiento ácido. Eberly y Kimberlin (1971) han encontrado el mismo efecto para el caso de mordenita tratada con ácido clorhídrico.

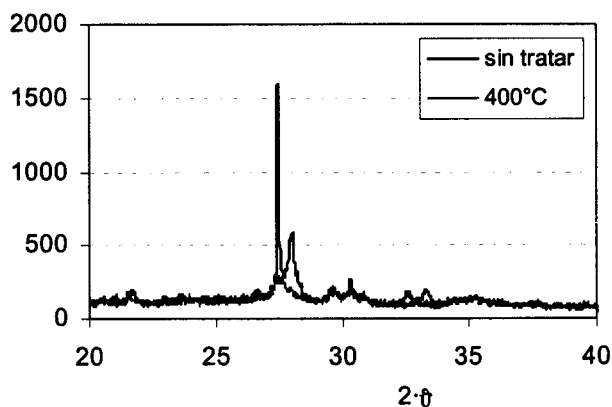
El efecto del tratamiento con acetato amónico se ha estudiado basándose en el hecho de que en éste es necesario un calcinado a temperaturas superiores a 350°C, para eliminar NH<sub>3</sub> y HAc, dejando así a los protones, como equilibradores de carga en la estructura, según:



C<sup>+</sup>: cationes equilibradores de carga en la pumita

P<sup>-</sup>: pumita

por lo que se han obtenido espectros de difracción de rayos X para pumita tratada a 400°C 1 hora, que son las mismas condiciones en las que se lleva a cabo el calcinado de las muestras tratadas con acetato. En la figura 3.10 se comparan con los de pumita sin tratar, encontrándose que se produce una pérdida de cristalinidad más acusada que cuando se utiliza HCl como agente intercambiador de cationes, como también han observado Brito y cols. (1997) y García y cols. (1992).



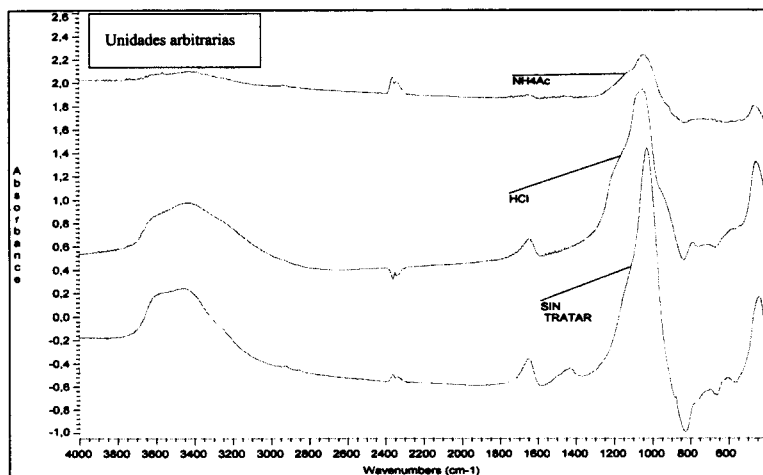
**Figura 3.10** Espectros de difracción de rayos X para pumita sin tratar y tratada a 400°C 1 hora

La cristalinidad también se puede determinar por espectroscopía de infrarrojos y Fierro y cols. (1990a) han indicado las frecuencias correspondientes a cada modo de vibración, por espectroscopía infrarroja, del enlace T-O, donde T representa a un átomo de Si o Al, situados en el centro de las unidades tetraédricas que forman la estructura de una zeolita, y O, a los átomos de oxígeno, situados en los vértices de estos tetraedros (tabla 3.5).

**Tabla 3.5** Frecuencias de los modos de vibración del enlace T-O

Vibración de T-O	frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
antisimétrica	1000-1250
simétrica	650-750
angular	400-500

Se han realizado análisis por espectroscopía infrarroja, a muestras de pumita sin tratar, tratada con HCl y con NH<sub>4</sub>Ac, en las mismas condiciones y los espectros obtenidos se presentan en la figura 3.11. En ella se observa como disminuye la intensidad de las bandas de frecuencias en las que vibra -de forma antisimétrica, simétrica y angular- el enlace T-O, para las muestras tratadas, con HCl o NH<sub>4</sub>Ac, con respecto a aquella sin tratar.



**Figura 3.11** Espectros de infrarrojos de pumita sin tratar y tratada con HCl y  $\text{NH}_4\text{Ac}$  (10 ml/g 1 M 1 h)

Se comprueba como el tratamiento de la muestra con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  produce una pérdida de cristalinidad mayor que cuando éste se realiza con HCl, lo que podría deberse al tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ .

García y cols. (1992) han comprobado como se produce una disminución de la intensidad de la banda correspondiente al rango  $500\text{ cm}^{-1}$ , cuando una muestra de suelo rico en phillipsita se somete a tratamiento térmico a  $400$  y  $600^\circ\text{C}$ . Esto se atribuye a una pérdida de cristalinidad en la phillipsita, por migración de aluminio hacia la superficie, lo que crea zonas amorfas (Flanigen y cols., 1971).

También se observa la pérdida del agua de cristalización para la muestra tratada a  $400^\circ\text{C}$  (con  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ) al desaparecer las bandas correspondientes a la vibración simétrica del enlace O-H ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ) y a la angular de la molécula de agua ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ).

Por tanto, el tratamiento con acetato amónico da lugar a una pérdida de cristalinidad mayor que cuando éste se realiza con ácido clorhídrico.

### 3.1.2.2 Características texturales

Se ha realizado un estudio comparativo de área superficial BET para muestras de pumita tratadas con ácido clorhídrico y con acetato amónico, en las mismas condiciones. Los resultados obtenidos, junto a los correspondientes a la pumita sin tratar, se muestran en la tabla 3.6.

*Tabla 3.6 Área superficial BET y área de microporos para pumita tratada con HCl o NH<sub>4</sub>Ac*

Condiciones			Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Área microporos (m <sup>2</sup> /g)
10 ml/g	1 M	t (h)		
sin tratar			28,2	6,9
HCl		1	63,8	---
		3	119	87,9
NH <sub>4</sub> Ac		1	17,8	---
		3	19,8	1,9

Para todas las condiciones de tratamiento, cuando se realiza con ácido clorhídrico, se observa un aumento del área BET con respecto al valor correspondiente a la pumita sin tratar (28,2 m<sup>2</sup>/g), que puede justificarse por la formación de una estructura microporosa que se va haciendo más patente a medida que aumenta el intercambio de cationes estructurales por protones, tal como se deduce de los resultados de área de microporos.

Por el contrario, cuando el tratamiento se realiza con acetato amónico, se produce una disminución de área superficial, debido a la posible sinterización ocasionada por el tratamiento térmico a 400°C, lo que da lugar a cambios de área superficial independientes del tiempo o concentración del tratamiento, que sólo son debidos a la etapa de calcinación. El aumento del área superficial correspondiente a la muestra tratada durante 3 horas con respecto a la tratada a 1 hora, se explica por la naturaleza heterogénea del material de partida.

La desaparición de los microporos existentes, por sinterización del soporte tras el ataque con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  y posterior calentamiento, queda de manifiesto al comparar el área de microporos para la pumita sin tratar ( $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y la correspondiente a la tratada con acetato amónico ( $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

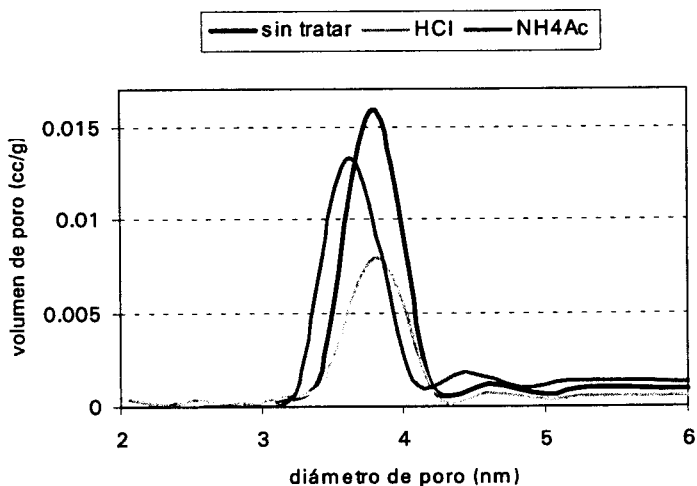
Esta modificación en la porosidad del material, como consecuencia del tratamiento térmico, fue comprobada por García y cols. (1992), obteniendo resultados que muestran una evolución del tamaño de poro hacia valores mayores, con una disminución de la microporosidad y un aumento de la meso y macroporosidad. Esto se traduce en una disminución del volumen total de poros a medida que aumenta la temperatura.

En la figura 3.12 se presenta la distribución de tamaños de poros, obtenida por adsorción de nitrógeno, para muestras de pumita sin tratar y tratada con  $\text{HCl}$  y  $\text{NH}_4\text{Ac}$ , en las mismas condiciones, sólo para la zona de mesoporos de 2 a 6 nm, que es donde se produce la mayor variación en la distribución, después de los tratamientos.

Se observa que la muestra tratada con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  presenta un desplazamiento del tamaño al que se produce el máximo volumen de poros desde 3,3- 4,3 nm, en la pumita sin tratar, a 3-4 nm. El volumen ocupado por éstos es menor en la muestra tratada con acetato amónico, tal como se aprecia al disminuir la altura del pico que representa el volumen/g de poros.

La muestra tratada con  $\text{HCl}$  mantiene el mismo intervalo (3-4 nm) de tamaños de volumen máximo con respecto a la muestra sin tratar, pero se produce una disminución de la cantidad de los poros correspondientes a este tamaño.

La disminución del tamaño de poros en todo el intervalo estudiado, para la muestra tratada con  $\text{HCl}$ , con respecto a la muestra sin tratar, podría deberse a una pérdida de estructura zeolítica, con una reducción en la celda unidad y en los canales (García y cols, 1992); pero en cualquier caso, la pérdida es inferior en el tratamiento con  $\text{HCl}$  que en el de  $\text{NH}_4\text{Ac}$ .



*Figura 3.12* Distribuciones de tamaños de poros para muestras de pumita sin tratar y tratadas con HCl y NH<sub>4</sub>Ac (10 ml/g 1 M 3 h)

Del estudio comparativo realizado con los dos tratamientos, se deduce que el tratamiento con más posibilidades para ser utilizado en la preparación del catalizador o soporte catalítico, es aquel en que se utilizan disoluciones de ácido clorhídrico, por lo que se hará un estudio experimental exhaustivo de tratamientos con HCl en diversas condiciones y su influencia en las características texturales de las pumitas así modificadas.

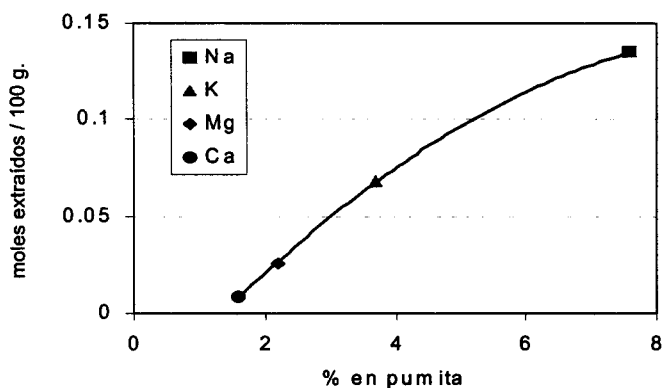
### 3.1.3 Tratamiento con ácido clorhídrico

Análogamente al tratamiento con acetato amónico, después de la molienda y el tamizado, la pumita ha sido sometida a diversos tratamientos con ácido clorhídrico. Se han realizado estudios variando la relación volumen de ácido/g. pumita entre 2,5 y 15 ml/g, la concentración de la disolución entre 0,5 y 6 M, y el tiempo de tratamiento entre 15 minutos y 12 horas. Además se han realizado experimentos a temperaturas superiores a la ambiente y con reposición de ácido, por volúmenes iguales de ácido fresco, a intervalos de tiempo regulares, para desplazar el equilibrio hacia el intercambio de cationes estructurales por protones. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3.7 a 3.11.

De la comparación de experimentos en las mismas condiciones, se deduce que la extracción de sodio presenta una desviación media del 3,6%, la de potasio del 2,7%, mientras que la de magnesio se encuentra en torno al 12,8%, lo que se atribuye al error producido por la baja longitud de onda en la que se mide.

La desviación del calcio está en torno al 6,6%, pero debido a su baja concentración, la mayor parte de la desviación de los resultados de este catión se debe al error en la medida.

Al igual que con los tratamientos con acetato amónico, se observa que los cationes que presentan mayor extracción, son aquellos que se encuentran en mayor concentración en la pumita. A modo de ejemplo en la figura 3.13, se presentan, para un experimento, los moles extraídos de diferentes cationes, en relación con su concentración original en la pumita, para un tratamiento determinado, donde claramente se refleja que el catión Na, que es el que se encuentra en mayor concentración inicial, es el que presenta una mayor extracción.



**Figura 3.13** Relación entre el grado de extracción de cationes y su concentración inicial en la pumita (1 M HCl 5 h 15 ml/g)

La influencia de las diferentes condiciones de tratamiento sobre el grado de extracción o acidificación del material, se presentan en el siguiente apartado.



**Tabla 3.7 Tratamiento con ácido clorhídrico  
2,5 ml HCl/g. pumita**

conc (M)	t (h)	moles extraídos/100 g.	
		Na	K
0,5	0,5	0,042	0,003
	0,5	0,042	0,003
	1	0,038	0,002
	1	0,042	0,002
	3,8	0,036	0,003
	3,8	0,031	0,003
	3,8	0,035	0,003
	5	0,037	0,002
	5	0,038	0,002
1	0,25	0,105	0,011
	0,25	0,107	0,011
	0,5	0,062	0,009
	0,5	0,057	0,009
	1	0,056	0,009
	1	0,061	0,01
	1	0,051	0,009
	2	0,038	0,008
	2	0,041	0,008
	2	0,057	0,009
	3	0,052	0,008
	3	0,055	0,008
	3	0,052	0,008
	4	0,048	0,006
	4	0,046	0,007
	4	0,047	0,006
	5	0,047	0,007
5	0,051	0,008	
5	0,05	0,007	

*Tabla 3.8 Tratamiento con ácido clorhídrico  
5 ml HCl/g. pumita*

conc (M)	t (h)	moles extraídos / 100 g.			
		Na	K	Mg	Ca
0,5	0,25	0,05	0,018	0,008	0,005
	0,25	0,051	0,017	0,009	0,004
	0,25	0,038	0,008	0,008	0,005
	0,25	0,038	0,008	0,009	0,004
	0,5	0,063	0,021	0,006	0,005
	0,5	0,041	0,011	0,008	0,005
	0,5	0,045	0,008	0,006	0,005
	0,5	0,042	0,008	0,008	0,005
	1	0,05	0,007	0,005	0,004
	1	0,043	0,008	0,011	0,005
	2	0,06	0,007	0,008	0,007
	2	0,054	0,008	0,009	0,006
	3	0,059	0,007	0,011	0,007
	3	0,065	0,007	0,008	0,007
	3	0,058	0,007	0,011	0,007
	3	0,059	0,007	0,008	0,007
	4	0,057	0,007	0,007	0,007
	4	0,053	0,007	0,013	0,008
5	0,057	0,006	0,01	0,008	
5	0,056	0,006	0,011	0,008	
1	0,25	0,059	0,023	0,011	0,006
	0,25	0,063	0,024	0,01	0,005
	0,25	0,075	0,019	0,011	0,006
	0,25	0,057	0,013	0,01	0,005
	0,5	0,06	0,022	0,008	0,008
	0,5	0,063	0,022	0,008	0,008
	0,5	0,089	0,021	0,008	0,008
	0,5	0,086	0,024	0,008	0,008
	1	0,097	0,03	0,007	0,009
	1	0,096	0,028	0,007	0,009
	1	0,092	0,025	0,007	0,009
	1	0,099	0,024	0,007	0,009
	2	0,094	0,024	0,007	0,01
	2	0,096	0,023	0,009	0,009
	3	0,127	0,024	0,01	0,011
	3	0,101	0,024	0,012	0,01
	4	0,097	0,024	0,011	0,011
	4	0,101	0,023	0,011	0,011
5	0,103	0,024	0,009	0,011	
5	0,116	0,025	0,008	0,011	

**Tabla 3.9 Tratamiento con ácido clorhídrico**  
*10 ml HCl/g. pumita*

conc (M)	t (h)	moles extraídos / 100 g			
		Na	K	Mg	Ca
0,5	0,25	0,038	0,016	0,016	0,004
	0,25	0,039	0,014	0,014	0,004
	0,5	0,065	0,013	0,012	0,004
	0,5	0,044	0,014	0,007	0,004
	1	0,055	0,016	0,004	0,005
	1	0,056	0,019	0,004	0,006
	2	0,063	0,023	0,005	0,007
	2	0,069	0,023	0,01	0,006
	3	0,081	0,022	0,016	0,006
	3	0,084	0,022	0,015	0,006
	3	0,069	0,023	0,016	0,006
	3	0,06	0,021	0,015	0,006
	4	0,067	0,025	0,013	0,007
	4	0,064	0,025	0,011	0,006
	5	0,068	0,026	0,015	0,006
	5	0,068	0,026	0,013	0,007
	10	0,084	0,019	—	0,006
10	0,079	0,019	—	0,007	
1	0,25	0,047	0,023	0,013	0,002
	0,25	0,049	0,026	0,008	0,002
	0,5	0,071	0,03	0,014	0,003
	0,5	0,07	0,031	0,017	0,004
	1	0,091	0,045	0,01	0,006
	1	0,091	0,048	0,011	0,005
	1	0,079	0,04	0,01	0,006
	1	0,079	0,04	0,011	0,005
	2	0,094	0,05	0,01	0,007
	2	0,092	0,05	0,012	0,008
	3	0,115	0,053	0,016	0,009
	3	0,097	0,051	0,014	0,009
	4	0,097	0,05	0,015	0,009
	4	0,103	0,05	0,015	0,008
	5	0,115	0,057	0,015	0,01
	5	0,101	0,057	0,019	0,009
	10	0,129	0,059	0,03	0,014
10	0,136	0,058	0,03	0,014	
12	0,117	0,05	0,018	0,008	
12	0,129	0,043	0,023	0,012	

**Tabla 3.9 (Continuación) Tratamiento con ácido clorhídrico  
10 ml HCl/g. pumita**

conc (M)	t (h)	moles extraídos / 100 g			
		Na	K	Mg	Ca
3	1	0,113	0,053	0,014	0,009
	1	0,106	0,052	0,017	0,01
	3	0,138	0,059	0,024	0,009
	3	—	0,063	0,02	0,014
	3	0,146	0,061	0,016	0,014
	3	0,152	0,062	0,034	0,013
	5	—	0,064	0,022	0,012
	5	0,153	0,063	0,013	0,016
	5	0,146	0,059	0,02	0,016
	5	0,144	0,059	0,042	0,012
	10	0,13	0,059	0,017	0,014
	10	0,136	0,058	0,027	0,015
	12	0,157	0,065	0,009	0,012
	12	0,169	0,062	0,022	0,016
5	1	0,111	0,059	0,016	0,015
	1	0,112	0,058	0,016	0,015
	3	0,16	0,058	0,025	0,016
	3	0,13	0,058	0,028	0,01
	5	0,136	0,061	0,024	0,01
	5	0,126	0,057	0,036	0,014
	10	0,121	0,057	0,01	0,012
	10	0,112	0,059	0,021	0,013
6	1	0,115	0,061	0,022	0,01
	1	0,127	0,061	0,019	0,01
	1	0,129	0,056	0,02	0,012
	3	—	0,061	0,01	0,015
	3,5	0,172	0,06	0,018	0,012
	5	0,155	0,06	0,03	0,014
	5	0,154	0,061	0,03	0,014
	12	0,143	0,06	0,038	0,015
	12	0,135	0,057	0,021	0,011

**Tabla 3.10 Tratamiento con ácido clorhídrico**  
 10 ml HCl/g. pumita 70°C

conc. (M)	t (h)	n° rep.	moles extraídos / 100 g.			
			Na	K	Mg	Ca
0,5	1	0	0,082	0,024	0,003	0,002
	1	0	0,082	0,024	0,004	0,003
	5	0	0,092	0,026	0,011	0,006
	5	0	0,091	0,026	0,008	0,005
1	1	0	0,115	0,044	0,016	0,015
	1	0	0,119	0,044	0,014	0,01
	5	0	0,13	0,061	0,026	0,011
	5	0	0,129	0,061	0,026	0,008
3	1	0	0,144	0,065	0,03	0,0147
	1	0	0,144	0,066	0,04	0,0149
	5	0	0,146	0,069	0,028	0,006
	5	0	0,145	0,069	0,022	0,011
	5	1	0,182	0,09	---	0,008
	5	1	0,183	0,093	---	0,011
	5	3	0,224	0,097	---	0,012
	5	3	0,257	0,094	---	0,021
5	5	0	0,134	0,068	0,01	0,039
	5	0	0,155	0,068	0,01	0,028

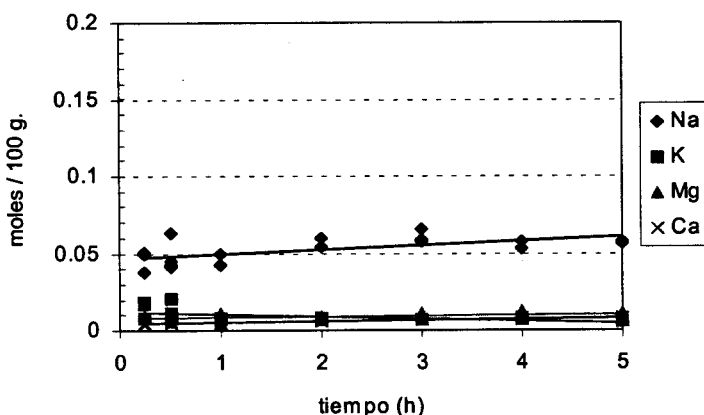
**Tabla 3.11 Tratamiento con ácido clorhídrico**  
 15 ml HCl/g. pumita

conc. (M)	t (h)	moles extraídos / 100 g.			
		Na	K	Mg	Ca
0,5	0,25	0,068	0,02	0,022	0,004
	0,25	0,068	0,019	0,021	0,004
	0,5	0,073	0,025	0,016	0,004
	0,5	0,07	0,024	0,027	0,004
	1	0,08	0,027	0,015	0,004
	1	0,083	0,028	0,027	0,005
	3	0,11	0,042	0,01	0,006
	5	0,107	0,043	0,024	0,006
1	0,25	0,078	0,028	0,02	0,005
	0,25	0,073	0,026	0,029	0,005
	0,5	0,094	0,029	0,014	0,005
	0,5	0,073	0,025	0,015	0,005
	1	0,083	0,035	0,013	0,006
	1	0,102	0,038	0,024	0,007
	3	0,156	0,065	0,026	0,009
	5	0,135	0,068	0,026	0,009

### 3.1.3.1 Influencia de las variables de extracción sobre el grado de extracción de cationes

Se ha estudiado la influencia de las diferentes variables que afectan al grado de extracción, que son la relación de volumen de disolución/g. pumita, la concentración de la disolución y el tiempo de tratamiento, sobre el grado de extracción de los diferentes cationes.

La influencia del tiempo se presenta en las figuras 3.14 y 3.15, para dos condiciones de extracción, donde se observa que la mayor parte de la extracción se produce durante la primera hora de tratamiento, ya sea por haberse alcanzado el equilibrio o por haber sido utilizados todos los protones del medio. A partir de entonces, la tendencia es a estabilizarse o a ir aumentando ligeramente.



**Figura 3.14** Extracción de cationes con HCl 0,5 M 10 ml/g

En lo que respecta a la influencia de la concentración de HCl, para las restantes condiciones constantes, la extracción aumenta con ésta de forma gradual, para los dos cationes extraídos en mayor proporción, lo que se observa en la figura 3.16 para tratamientos de 10 ml/g 1 hora.

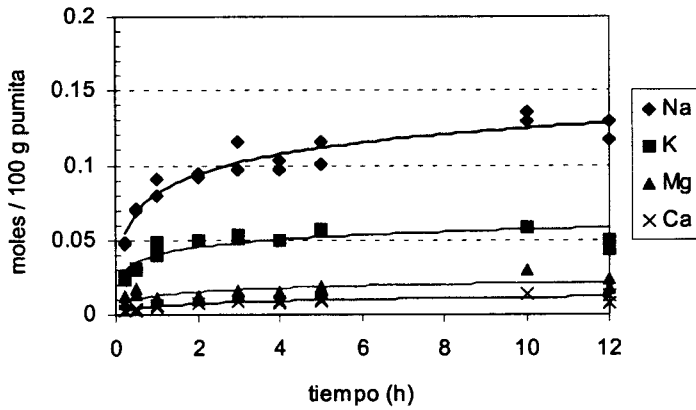


Figura 3.15 Extracción de cationes con HCl 1 M 10 ml/g

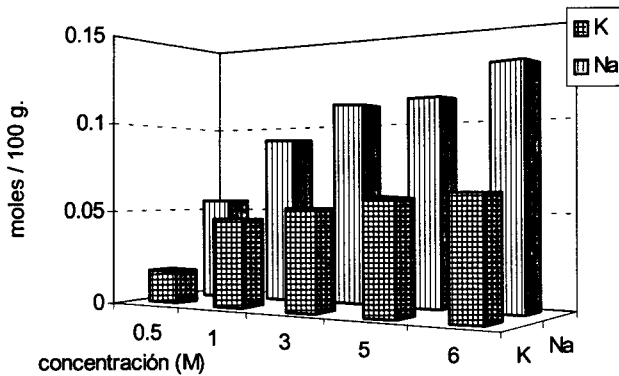
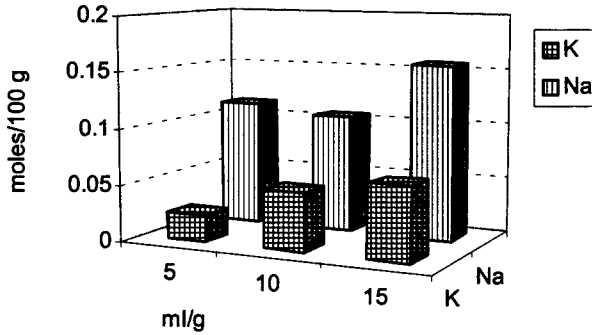


Figura 3.16 Moles de Na y K eliminados por 100 g de pumita con HCl (10 ml/g 1 hora)

La figura 3.17 muestra, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos cuando lo que varía es el volumen de disolución, manteniendo las demás condiciones constantes. Se puede observar cómo el potasio ve aumentada su extracción a medida que aumenta el volumen de disolución. Para el caso del sodio, el aumento del grado de extracción es solo significativo para volúmenes superiores a 10 ml/g.



**Figura 3.17** Moles de Na y K eliminados por 100 g de pumita con HCl (1 M 3 horas)

Estos efectos se pueden cuantificar cuando se correlacionan los moles de cationes de Na y K extraídos de 100 g. de pumita, con las diferentes variables de extracción (molaridad, tiempo de tratamiento y volumen de disolución/g. pumita), encontrándose las siguientes expresiones:

$$[Na] = 1,3 \cdot V^{0,2} \cdot t^{0,1} \cdot (0,61 \cdot M^{0,023} - 0,57) \quad [3.1]$$

$$[K] = (2,33 \cdot t^{0,004} - 2,28) \cdot (1 - e^{-0,12 \cdot (V \cdot M)}) \quad [3.2]$$

V: volumen de HCl en ml/g

t: tiempo en horas

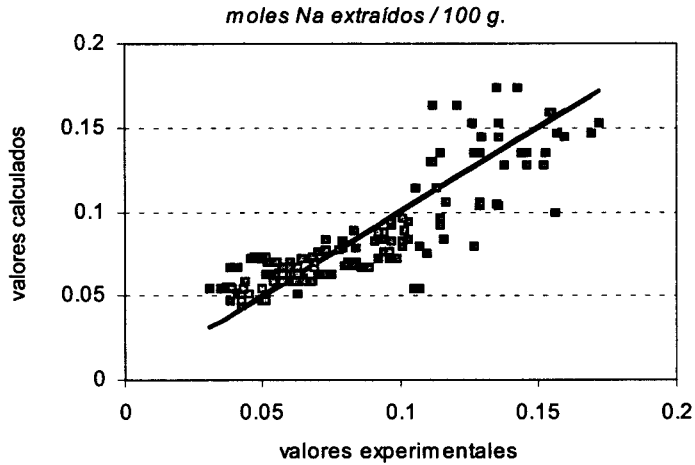
M: Molaridad

En ellas se observa como el número total de protones presentes en la disolución ( $V \cdot M$ ), es el que influye en la extracción del potasio, mientras que la de sodio, está condicionada por un efecto combinado entre la concentración y el volumen de disolución, y no simplemente del número total de protones.

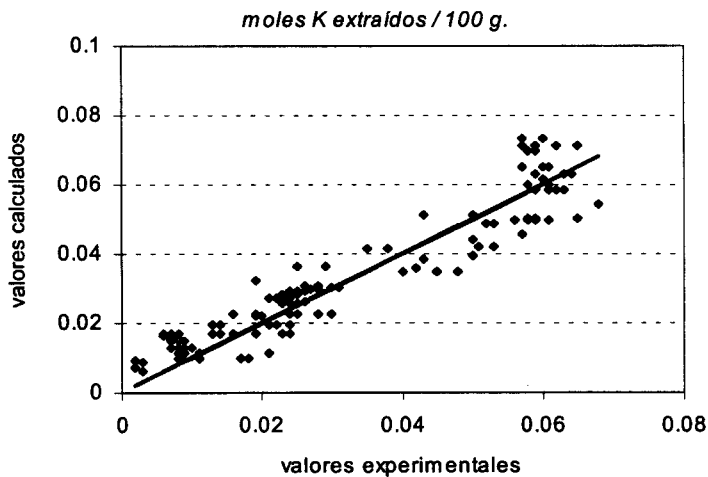
En las figuras 3.18 y 3.19 se han representado los moles extraídos de 100 g. de pumita, obtenidos experimentalmente, frente a los valores obtenidos mediante las correlaciones [3.1] y [3.2], encontrándose los puntos agrupados, en ambos casos,



alrededor de la diagonal, con una dispersión media de los datos que parece aceptable considerando la naturaleza heterogénea del material, que dificulta la toma de muestras idénticas para poder comparar la capacidad de intercambio o extracción.

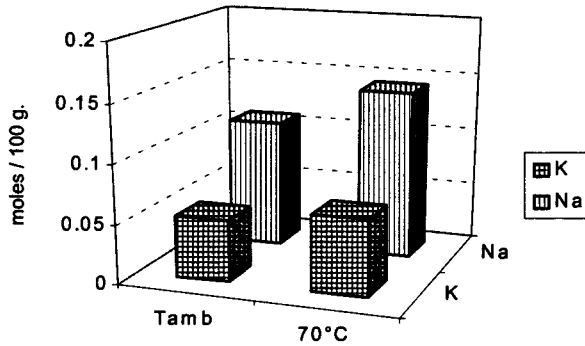


**Figura 3.18** Valores experimentales y calculados, mediante la correlación 3.1, de los moles de Na extraídos

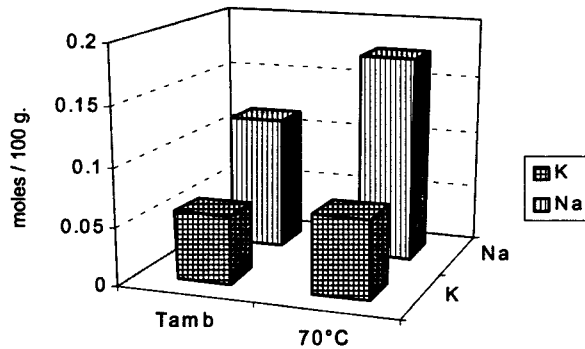


**Figura 3.19** Valores experimentales y calculados, mediante la correlación 3.2, de los moles de K extraídos

El efecto de la temperatura sobre el grado de extracción se presenta en las figuras 3.20 y 3.21, donde se observa cómo aumenta el grado de extracción, tanto de sodio como de potasio, cuando los tratamientos de intercambio iónico se realizan a 70°C en lugar de a temperatura ambiente. En ambas figuras se comprueba como el incremento del grado de extracción, cuando se eleva la temperatura de tratamiento, es mayor para el sodio que para el potasio.

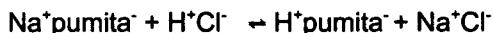


**Figura 3.20** Moles de Na y K eliminados por 100 g de pumita con HCl (3 M, 1 h, 10 ml/g)

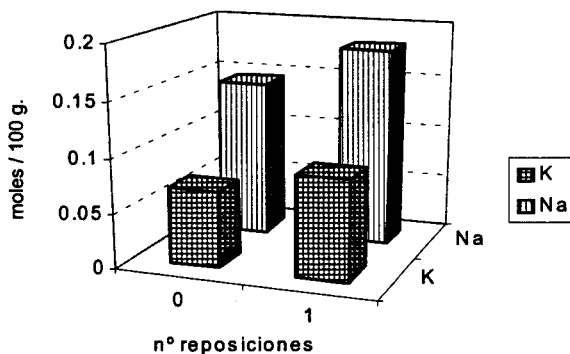


**Figura 3.21** Moles de Na y K eliminados por 100 g de pumita con HCl (5 M, 1 h, 10 ml/g)

También se han realizado extracciones con reposición del ácido fresco, teniendo en cuenta que el intercambio de los cationes equilibradores de carga de la pumita por protones del ácido clorhídrico, constituye un proceso de equilibrio. Así, el equilibrio para el catión sodio será:



La eliminación de los cationes que ya se han intercambiado y que se encuentran, por tanto, en la disolución, produce un desplazamiento del equilibrio hacia el intercambio de nuevos cationes por protones, lo que aumenta el grado de intercambio, tal como se observa en la figura 3.22, donde se han representado los moles extraídos de Na y K, para un mismo volumen total, añadido de una sola vez y con una reposición. Se observa un mayor incremento para el potasio que para el sodio (33% frente al 25%), cuando se fracciona el volumen de ácido añadido.



**Figura 3.22** Moles de Na y K eliminados por 100 g de pumita con HCl (3 M, 5 h, 10 ml/g, 70 °C)

### 3.1.3.2 Grado de desaluminización de los materiales modificados

Es bien sabido que la actividad, selectividad y estabilidad de las zeolitas ácidas depende de su relación estructural Si/Al y, por tanto, de su densidad de centros ácidos. Para la mayor parte de las zeolitas, se encuentra una actividad máxima para un determinado valor de Si/Al, por encima del cual, ningún  $\text{AlO}_4^-$  (o centro ácido) se encuentra en la vecindad más próxima y la actividad por centro ácido es constante, siendo máxima la fuerza de dichos centros aislados (Guisnet y cols., 1991).

Así, la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la mordenita se encuentra en torno a 10, pero puede aumentarse progresivamente desaluminizándola, generalmente, por medio de tratamientos con ácidos minerales fuertes (Eberly y Kimberlin, 1971). Voorhies y Bryant (1968) concluyeron, en su estudio acerca de la actividad de catalizadores de mordenita para la isomerización de n-pentano, que la máxima actividad se obtiene cuando la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se encuentra entre 10 y 50. Koradia y cols. (1980) obtuvieron la actividad máxima cuando la relación es 17 que parece coincidir con el número máximo de centros ácidos de Brönsted. Por otro lado, Lázaro y cols. (1991) encontraron un óptimo, para la hidro-isomerización de una mezcla al 60% de n-pentano en n-hexano (en peso), para una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 30.

Con objeto de comprobar como varía la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en los materiales obtenidos con diferentes tratamientos ácidos, se ha determinado este parámetro, tanto en pumitas modificadas como en zeolitas comerciales (Mordenita y ZSM-5, esta última de dos tipos, según su relación Si/Al); materiales que se han utilizado en este trabajo para preparar los catalizadores bifuncionales.

Los resultados, tabla 3.12, se han obtenido por absorción atómica, a partir del líquido obtenido de la disolución de las distintas muestras, según el método que se explica en el apartado 2.2.3.

El grado de desaluminización de los materiales se puede relacionar con los moles de cationes estructurales extraídos, durante la preparación del material, y así en la figura 3.23 se representa la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  frente a la suma de los moles de sodio y potasio extraídos, al ser estos cationes los que se encuentran en mayor proporción.

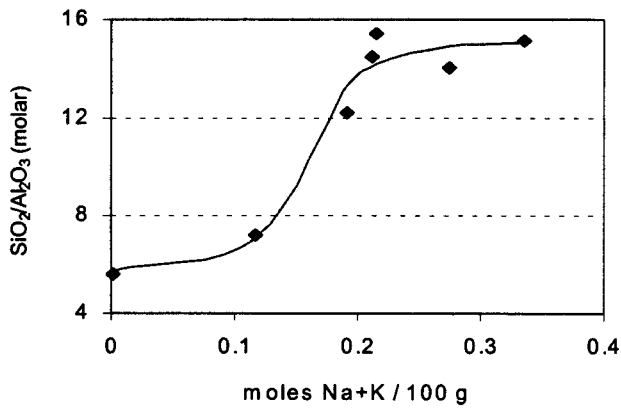
Se observa que a mayor cantidad de cationes extraídos, mayor es el grado de desaluminización, hasta un valor en torno a 0,2 moles/100 g., a partir del cual la relación Si/Al, prácticamente no varía, manteniéndose en un valor aproximadamente igual a 15,2. Esto puede ser debido a que a esos niveles de extracción, también es significativa la extracción de silicio, junto con la de aluminio, por disolución de parte del aluminosilicato. Esto hace que la relación entre ambos elementos se mantenga constante o que incluso disminuya.

Tabla 3.12 Relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para pumita y zeolitas modificadas

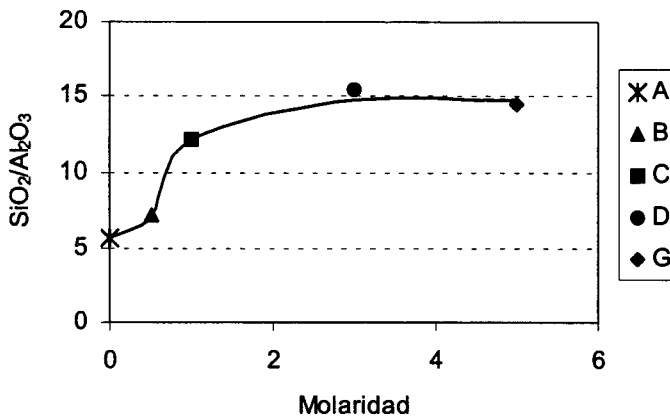
Soporte	HCl					$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar)
	M	t (h)	T, °C	n° rep.	ml/g	
pumita A			natural			5,6
pumita B	0,5	5	70	0	10	7,2
pumita C	1	5	70	0	10	12,2
pumita D	3	5	70	0	10	15,4
pumita E	3	5	70	1	10	14
pumita F	3	10	70	3	10	15,1
pumita G	5	5	70	0	10	14,5
H-ZSM5 (b)			comercial			97,8
H-ZSM5(b-1)	0,6	4,5	amb	0	10	133,8
H-ZSM5(b-2)	3	5	70	0	10	208,4
H-ZSM5 (a)			comercial			24,8
H-ZSM5(a-1)	0,6	4,5	amb	0	10	28,2
H-ZSM5(a-2)	3	5	70	0	10	30,4
H-Mordenita			comercial			22
H-Mordenita (1)*	3	5	80	0	10	34,6
H-Mordenita (2)	3	6	70	0	10	33,2

\*El proceso se completó con un tratamiento con vapor y un lavado posterior con HCl (Lázaro y cols., 1990)

En la figura 3.24 se presenta la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para cinco materiales pumíticos sometidos a tratamientos ácidos de diferente severidad, reflejada esta última, por la concentración de la disolución. Se observa una desaluminización progresiva del material a medida que aumenta la molaridad, presentando cambios más acusados para concentraciones bajas. A partir de 3 M la relación sílice/alúmina permanece prácticamente constante, incluso se presenta una pequeña disminución, debido a que un tratamiento más agresivo puede disolver parte del material, esto es, silicio y aluminio al mismo tiempo.



**Figura 3.23** Relación entre moles de Na y K extraídos de la pumita y el grado de desaluminización

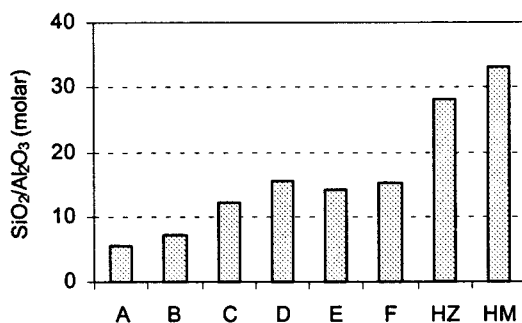


**Figura 3.24** Relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para pumita tratada con HCl

Tomando el tratamiento que da lugar a mayor relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (pumita D) como base se ha estudiado la influencia del número de reposiciones de ácido fresco en el grado de desaluminización (pumita D, E y F), que se presenta en la figura 3.25.

Se encuentra un ligero descenso en la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para el material E, lo que puede explicarse si se tiene en cuenta que en dicho material E se ha repuesto a las 2,5 horas el ácido por un volumen igual fresco, lo que ha

dato lugar a una rotura del posible equilibrio, aumentando la extracción de cationes estructurales equilibradores de carga y disminuyendo la de aluminio, lo que justificaría esta disminución. Un aumento del tiempo de tratamiento y del número de reposiciones, material F, puede producir una eliminación de aluminio con el consiguiente aumento de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.25** Relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para soportes de pumita y zeolitas ZSM-5 (1-a) (Z) y Mordenita (a) (M)

En lo que respecta a las zeolitas comerciales, su relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es 22 para la Mordenita y oscila entre 24,8 y 97,8 para la ZSM-5. Ambos materiales presentan variaciones en dicha relación al ser acidificados; para la Mordenita aumenta a 33,2 y para la ZSM-5 pasa a 30,4 y 208,4, respectivamente.

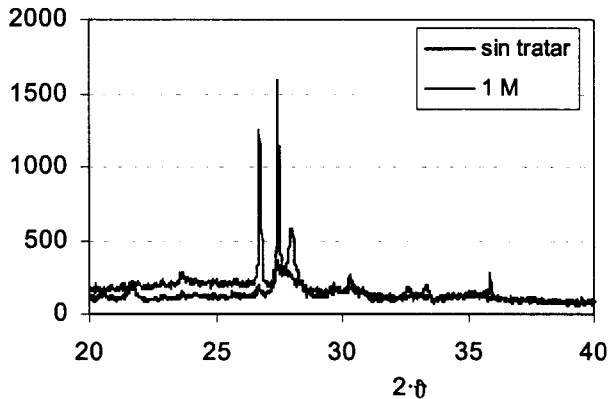
Cuando se comparan materiales equivalentes como son el HZ(1), HM(1-a) y pumita D (figura 3.25) se observa que la última presenta valores de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en torno la mitad de la presentada por los productos comerciales, pero dentro del rango de 10 a 50, que es propuesto por Voorhies y Bryant (1968) como óptimo en catalizadores utilizados para obtener una actividad y selectividad máxima para la reacción de isomerización de n-pentano.

Los diferentes materiales obtenidos con los tratamientos anteriores, se han analizado estructuralmente, con objeto de determinar los que presentan mejores condiciones para ser utilizados como catalizador o soporte catalítico. Se han realizado medidas de cristalinidad, acidez, distribución de tamaños de poros y área superficial BET.

### 3.1.3.3 Cristalinidad

Como se ha comentado anteriormente, la pumita presenta en su composición, una concentración considerable de phillipsita, que varía según su procedencia y que nos da una idea del grado de su cristalinidad, por lo que un estudio por espectroscopía de difracción de rayos X de los diferentes materiales, obtenidos por el proceso de acidificación, nos indicará los cambios producidos en la cristalinidad.

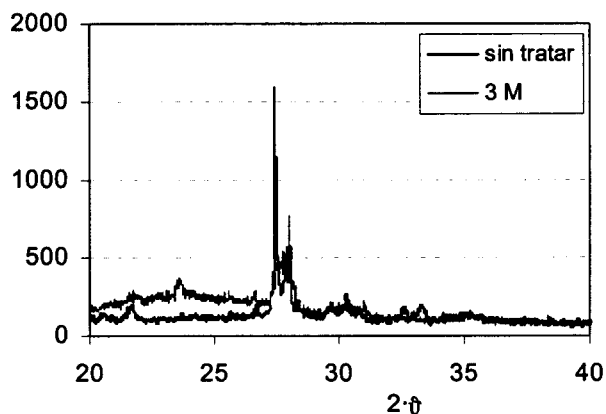
Los espectros obtenidos al analizar una muestra de pumita sin tratar y otras tratadas con ácido clorhídrico (10 ml/g, 5 horas, 1 M y 3 M) (figura 3.26 y 3.27), muestran como el pico correspondiente a la phillipsita ( $27,5^\circ$ ), que aparece en la muestra de pumita sin tratar, disminuye de intensidad para la muestra tratada con ácido 1 M, y prácticamente desaparece para la muestra tratada con ácido 3 M, lo que indica una pérdida progresiva de la cristalinidad.



**Figura 3.26** Espectros de difracción de rayos X para pumita sin tratar y tratada con HCl (10 ml/g 1 M 5 h)

Estos cambios de cristalinidad también pueden ser estudiados por espectroscopía infrarroja, obteniéndose espectros - del tipo que se presenta en la figura 3.28 - para los materiales resultantes de los tratamientos que se indican en la tabla 3.14.



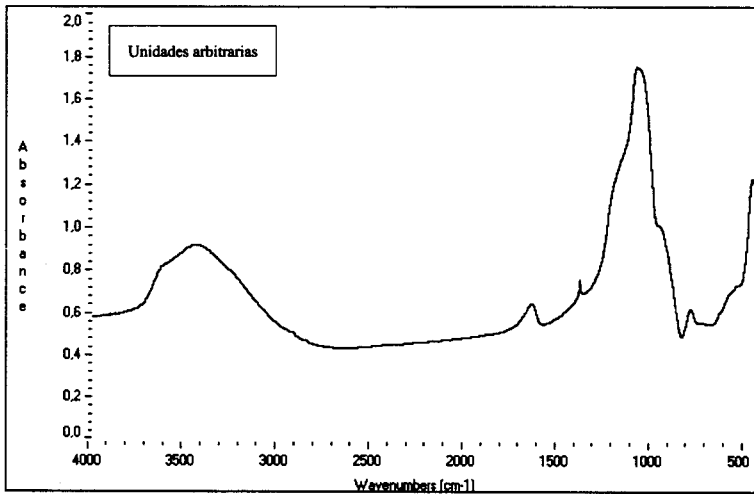


**Figura 3.27** Espectros de difracción de rayos X para pumita sin tratar y tratada con HCl (10 ml/g 3 M 5 h 1 reposición)

3.14

**Tabla 3.14** Condiciones de tratamiento con HCl de muestras de pumita analizadas por espectroscopia de infrarrojos

M	ml/g	1 h	3 h	5 h
0,5	2,5			✓
	5	✓	✓	✓
	10	✓	✓	✓
	15			✓
1	2,5			✓
	5			✓
	10	✓	✓	✓
	15			✓
3	10	✓		
6	10	✓		

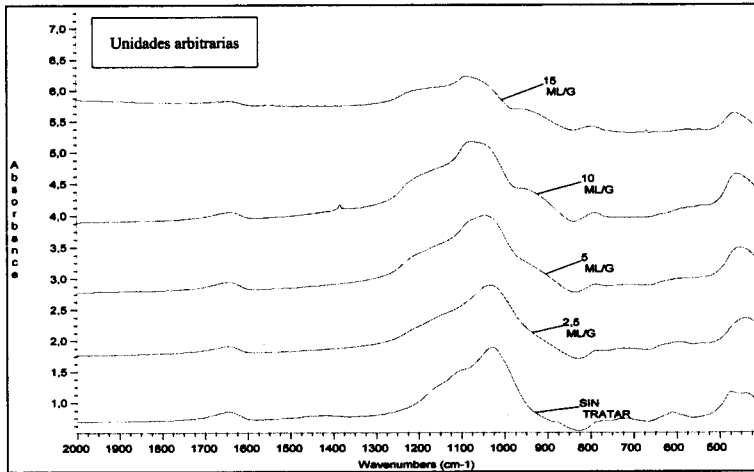


**Figura 3.28** Espectro de infrarrojos de pumita tratada con HCl (10 ml/g, 1 M, 5 h)

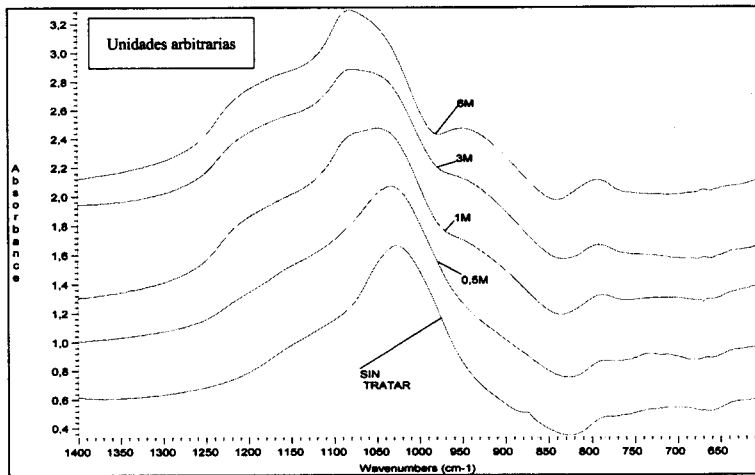
De la comparación de los espectros obtenidos para materiales tratados con diferentes volúmenes de ácido, figura 3.29, se deduce que el tratamiento ácido de la pumita produce una disminución de la intensidad de las bandas de frecuencia de vibración correspondientes al enlace T-O, lo que significa que se ha producido una disminución en la cristalinidad que, se refleja en la disminución de intensidad para la banda de vibración antisimétrica del enlace T-O ( $1000-1250\text{ cm}^{-1}$ ) a medida que aumenta la relación volumen de ácido/g. pumita, obteniéndose el mismo resultado cuando aumenta la concentración de la disolución.

#### 3.1.3.4 Análisis cualitativo de acidez

Mediante el análisis comparativo de los espectros obtenidos por espectroscopía de infrarrojos, se puede tener una idea cualitativa de los cambios de acidez en el material. Así, en la figura 3.30 se observa la aparición de un punto de inflexión a  $980\text{ cm}^{-1}$ , aumentando el cambio de curvatura a medida que el tratamiento de acidificación de la muestra de pumita va siendo más severo. Este cambio se debe al modo de vibración del enlace Si-O de los grupos silanol, Si-O-H, (Fierro, 1990a), lo que indica un incremento de centros ácidos Brønsted cuando aumenta la concentración de ácido clorhídrico con que es tratada la muestra.



**Figura 3.29** Espectros de infrarrojos de muestras de pumita sin tratar y tratadas con distintas relaciones volumen HCl/g pumita (1 M 5 h)



**Figura 3.30** Cambio de curvatura a  $980\text{ cm}^{-1}$  en espectros de infrarrojos para muestras de pumita tratadas con HCl (10 ml/g, 1 hora)

También se observa la aparición del punto de inflexión y un aumento de curvatura de éste cuando se comparan los espectros en los que cambia la relación "volumen de ácido/peso de pumita" y cuando lo que aumenta es el tiempo de tratamiento.

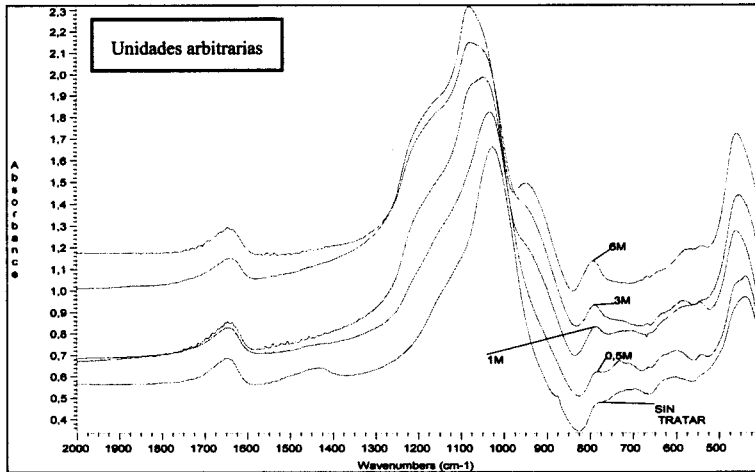
Este punto de inflexión se debe a la formación de un pico a  $950\text{ cm}^{-1}$ , que coincide con el encontrado por Beyer y cols. (1984) y que atribuyen a la presencia de grupos hidroxilo, formados por eliminación de aluminio de la estructura de la mordenita. Asimismo, los resultados encontrados por van Niekerk y cols. (1992), muestran como aumenta la intensidad de esta banda con la extracción de aluminio en mordenita.

García y cols. (1992) han encontrado un aumento de la intensidad de la banda a  $930\text{ cm}^{-1}$  como resultado de la formación de enlaces  $\equiv\text{Si-O-H}$ , por una desaluminización producida al tratar térmicamente una muestra de suelo rica en phillipsita. Los nuevos grupos OH se generan por interacción del vapor de agua con grupos  $=\text{Al-O-Si}\equiv$  o como resultado de la disociación de moléculas de agua debido al campo electrostático creado por los cationes no saturados coordinados.

Varios autores han postulado que cuando se produce desaluminización, se forman nuevos enlaces  $\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3$  entre tetraedros  $\text{SiO}_4$  que antes se encontraban unidos por medio de tetraedros  $\text{AlO}_4$  (Fejes y cols., 1984) (Dunken y Stephanowitz, 1983). Ha y cols. (1979) atribuyeron el aumento de intensidad de la banda producida a  $820\text{ cm}^{-1}$  a la formación de estos nuevos enlaces  $\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3$ .

En los espectros obtenidos se observa cómo aumenta la intensidad de la banda a  $790\text{ cm}^{-1}$  con la concentración de HCl utilizada en el tratamiento de la pumita, tal como se observa en la figura 3.31. Se ha comprobado en este trabajo, que este aumento sí se corresponde con la progresiva desaluminización de la pumita, de acuerdo a lo postulado por Fejes y cols. (1984), así como por Dunken y Stephanowitz (1983).

También se observa un aumento de la intensidad de esta banda de frecuencias, cuando se incrementa la acidez, aumentando la relación volumen de ácido/peso de pumita o el tiempo de tratamiento.



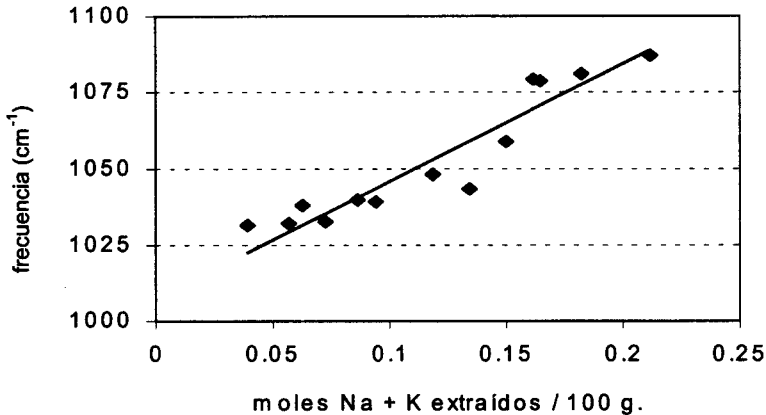
**Figura 3.31** Cambio de intensidad en banda a  $795\text{ cm}^{-1}$  en espectros de infrarrojos para muestras de pumita tratadas con HCl (10 ml/g, 1 hora)

En estudios de caracterización de mordenita desaluminizada, se ha comprobado que se produce un desplazamiento del máximo correspondiente a la vibración del enlace T-O (T: Si o Al en las unidades tetraédricas que constituyen la estructura zeolítica) a medida que disminuye la cantidad de aluminio (Musa y cols., 1987) (van Niekerk y cols., 1992), encontrándose, en ambos casos, tendencias lineales.

En este trabajo se ha relacionado el desplazamiento del máximo correspondiente a la banda de frecuencia señalada anteriormente, con el grado de intercambio de Na y K en la pumita por protones, encontrándose una tendencia lineal, como se observa en la figura 3.32, la cual se puede comparar con el Si/Al según la relación encontrada en la figura 3.23.

### 3.1.3.5 Características texturales

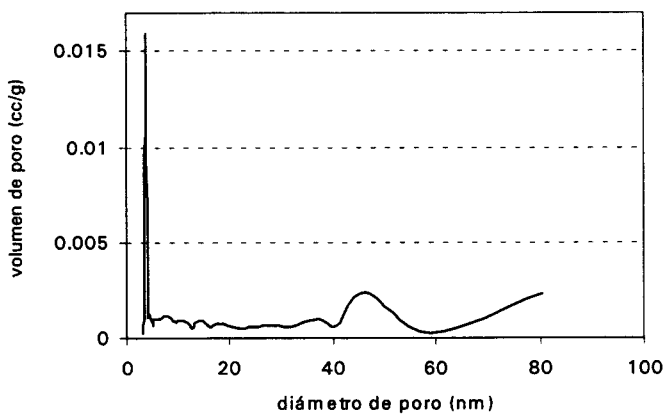
Se han determinado las características texturales de la pumita, tanto natural como modificada con distintos tratamientos, obteniéndose la distribución de tamaños de poros por adsorción de nitrógeno y por porosimetría de mercurio.



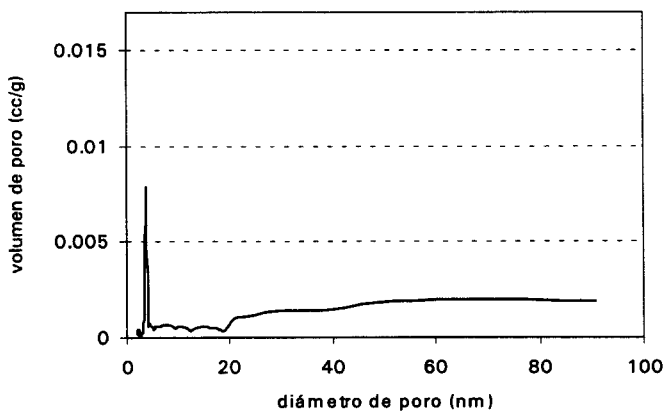
**Figura 3.32** Posición del máximo debido a la vibración del enlace T-O frente a los moles de Na y K extraídos

Así, en las figuras 3.33 a 3.36 se presentan, como casos representativos, las distribuciones de tamaños de mesoporos, obtenidas por adsorción de nitrógeno y las de meso y macroporos, por porosimetría de mercurio, para pumita natural y acidificada. De las curvas de distribución de poros se observa que la pumita natural presenta un volumen apreciable de macroporos entre 50 y 300 nm, y que el tratamiento ácido aumenta el volumen de poros en este rango. También se aprecia que se produce, en la zona de mesoporos, entre 3 y 4,5 nm un volumen máximo.

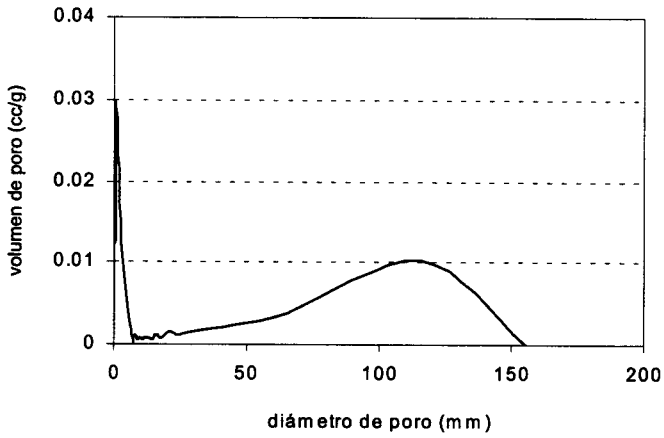
En la figura 3.37 se observa la influencia de la concentración de HCl, en la distribución de tamaños de mesoporos comprendidos entre 2 y 6 nm, encontrando que mantienen el máximo en el mismo intervalo (3-4 nm) que la pumita natural, pero se produce una disminución de la cantidad de poros correspondientes a este tamaño, que podría deberse al colapso de la estructura de la phillipsita. Además se encuentra una disminución en el número de poros superiores a 4,2 nm.



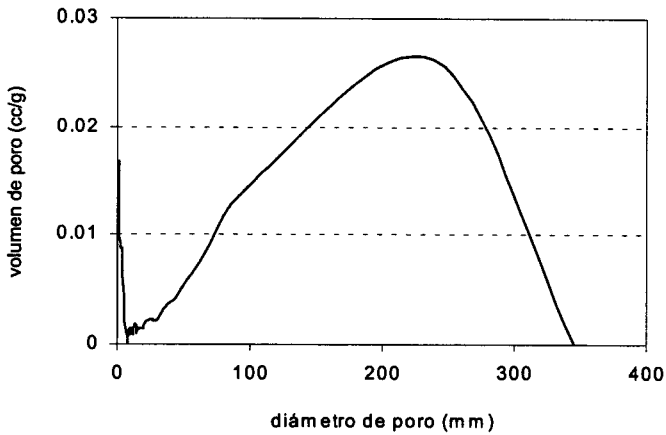
**Figura 3.33** Distribución de tamaños de poros para pumita sin acidificar (por adsorción de nitrógeno)



**Figura 3.34** Distribución de tamaños de poros para pumita tratada con HCl 1 M 3 h 10 ml/g (por adsorción de nitrógeno)

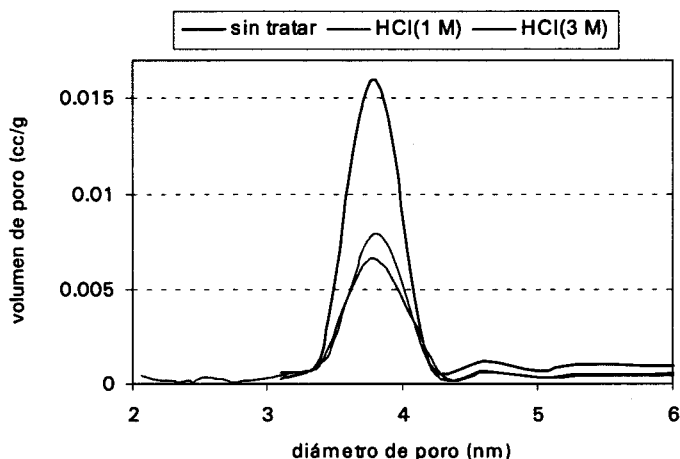


**Figura 3.35** Distribución de tamaños de poros para pumita sin acidificar ( $14,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (por porosimetría de Hg)



**Figura 3.36** Distribución de tamaños de poros para pumita tratada con HCl 0,5 M 1 h 2,5 ml/g ( $12,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (por porosimetría de Hg)





**Figura 3.37** Distribuciones de tamaños de poros para muestras de pumita sin tratar y tratadas con HCl (10 ml/g, 1 M 3 h y 3 M 1 h)

Se obtuvieron, además, las áreas superficiales BET de los distintos materiales, según se presenta en la tabla 3.15, las cuales se han correlacionado con las variables de extracción (tiempo, volumen y concentración de HCl), encontrándose la ecuación:

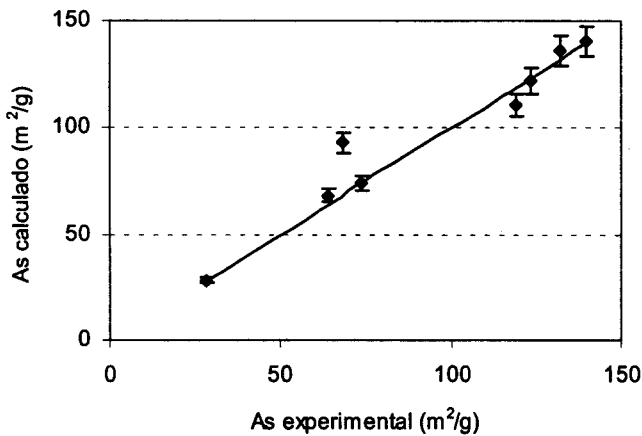
$$A_s = V^{0,92} \cdot (-0,57 \cdot t^{1,25} \cdot M^{1,97} + 5,4 \cdot t^{0,74} \cdot M + 3,4) \quad [3.3]$$

cuyos valores se presentan en la figura 3.38 frente a los experimentales, para diferentes condiciones. Cuando la correlación ajusta perfectamente el valor experimental, éste debería aparecer sobre la diagonal, observándose que, prácticamente, todos los puntos se encuentran en un intervalo de error de  $\pm 5\%$ .

El efecto de las variables de extracción (tiempo y molaridad) sobre el área superficial del material, se analiza por separado en las figura 3.39 y 3.40. En la primera se presenta la variación del área superficial, en materiales sometidos a tratamientos con HCl de la misma concentración, pero durante tiempos diferentes, observándose cómo ésta aumenta, con respecto al valor correspondiente a la pumita sin tratar ( $28,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, hasta  $139,9 \text{ m}^2/\text{g}$ .

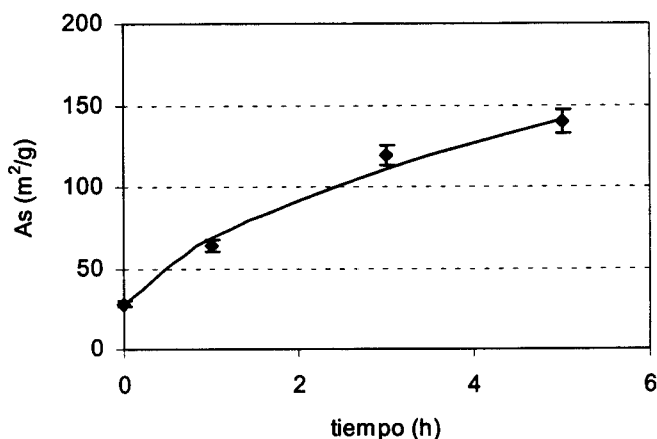
**Tabla 3.15** Área superficial BET para pumita natural y acidificada

Tratamiento HCl			Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Área microporos (m <sup>2</sup> /g)
molaridad	t (h)	ml/g		
sin tratar			28,2	6,9
0,5	5	10	68,4	---
1	1	10	63,8	---
1	3	10	119	87,9
1	5	10	139,9	---
1	5	5	73,8	---
3	1	10	123,4	91,1
6	1	10	132,1	---

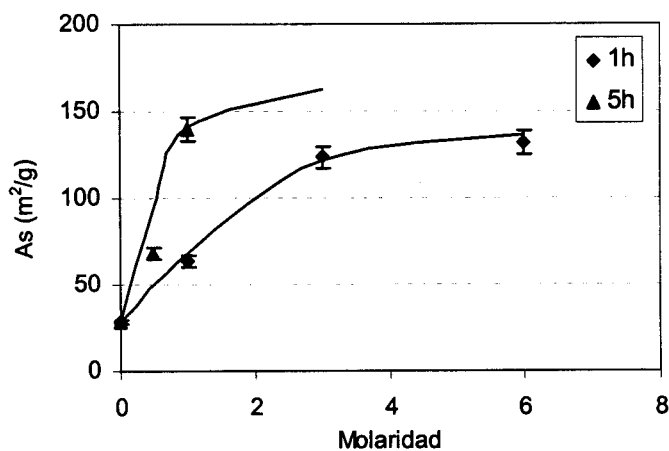


**Figura 3.38** Área superficial BET obtenida de la ecuación [3.3] frente a la obtenida por adsorción de N<sub>2</sub> (diagonal)

La variación con la concentración del ácido se presenta en la figura 3.40, para dos tiempos de tratamiento (1 y 5 horas). En general, al aumentar dicha concentración, aumenta el área superficial de una forma más acusada para tiempos de tratamiento largos, consiguiéndose un área superficial mayor con un tratamiento 1 M 5 horas que con uno 6 M 1 hora.



**Figura 3.39** Área superficial BET para distintos tiempos (HCl 1 M 10 ml/g) — correlación [3.3] ♦ valores experimentales



**Figura 3.40** Área superficial BET para distintas concentraciones (HCl 1 h 10 ml/g) — correlación [3.3] ♦ ▲ valores experimentales

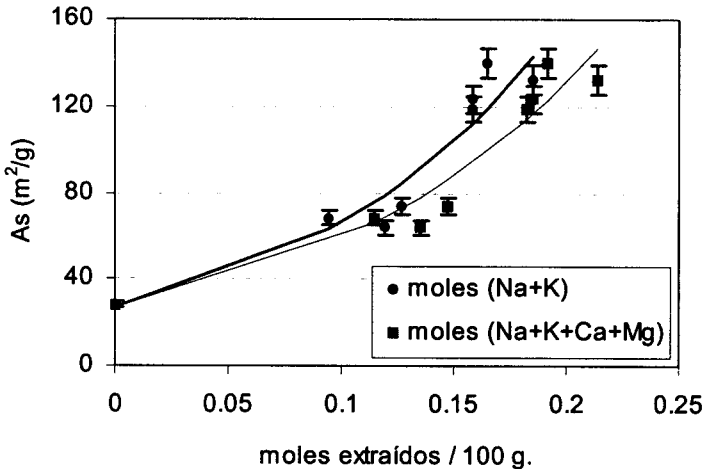
El área superficial obtenida en los diferentes materiales, después del tratamiento, debería de estar relacionada de alguna manera con el grado de extracción de cationes. Así, se ha intentado correlacionar esta variable, con los moles totales extraídos de todos los cationes que se encuentran en concentraciones apreciables (Na, K, Ca y Mg), obteniéndose al expresión:

$$As = 26,5 \cdot e^{8 \cdot m_i} \quad [3.4]$$

Teniendo en cuenta que los cationes que más se extraen de la pumita, son el Na y el K, y con objeto de facilitar el cálculo del área superficial, con el análisis de un menor número de cationes, se ha correlacionado esta variable con , sólo, los moles de sodio y potasio extraídos, obteniéndose:

$$As = 27 \cdot e^{9 \cdot m_{(Na, K)}} \quad [3.5]$$

Ambas correlaciones se encuentran representadas en la figura 3.41, junto con los valores experimentales, observándose que la correlación ajustan los datos experimentales dentro del margen de error del un  $\pm 5\%$ .



**Figura 3.41** Área superficial BET en función de los moles de cationes equilibradores de carga extraídos (valores experimentales: ● ■  $\pm 5\%$  error; — ecuaciones [3.4] y [3.5])

### 3.1.4 Selección del tratamiento para la obtención de soportes catalíticos

De los resultados obtenidos en los apartados anteriores se puede estimar qué tratamientos podrían ser los más adecuados para obtener, a partir de pumita, un soporte aceptable para introducir los centros metálicos del catalizador bifuncional.

Se ha comprobado experimentalmente que la actividad de un catalizador de isomerización depende de la relación Si/Al o del grado de acidez de éste, cuando la concentración de cationes equilibradores de carga es muy baja. Koradia y cols. (1980) la han optimizado para la reacción de isomerización de n-pentano y Guisnet y cols. (1991) lo han hecho para la de n-hexano.

En este trabajo se ha tenido en cuenta la elevada concentración de zeolita de la pumita, que le otorga una gran capacidad para intercambiar cationes, para obtener soportes con distintos grados de acidez. Esta propiedad no se ha analizado a través de la relación Si/Al, ya que este análisis nos podría llevar a estimar una concentración de centros ácidos Brønsted que no es la real, ya que pueden existir cationes equilibradores de carga de la pumita (Na, K, Ca, Mg, etc) neutralizando la carga negativa del aluminio.

Los protones que sí se encontrarán en la estructura del material son aquellos intercambiados por los cationes de la pumita antes mencionados (mayoritariamente Na y K) analizados en el líquido sobrenadante tras los tratamientos de acidificación, lo que parece indicar que los moles extraídos de Na y K puede ser la variable que cifre el grado de acidez de los soportes.

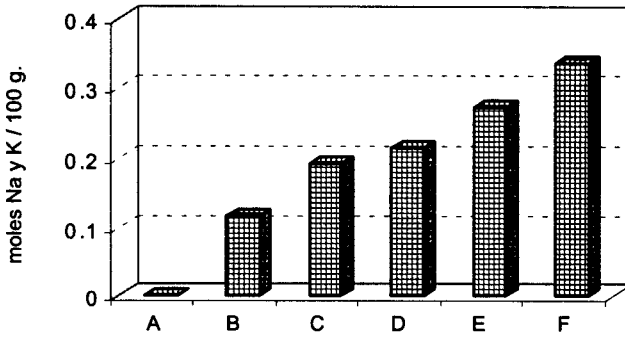
De los resultados de acidez y área superficial obtenidos en los apartados anteriores, se deduce que ambos aumentan cuando lo hace el grado de extracción de cationes, es decir, que puede tomarse esta última variable como criterio de selección de los soportes.

Sobre esta base, se han elegido los tratamientos a temperaturas superiores a la ambiente, al ser éstos los que dan lugar a un mayor grado de extracción. Además, sólo se considerarán los tratamientos de concentración inferior a 5 M y tiempo 5 horas, ya que, en condiciones más severas, no se mejora la extracción.

En la tabla 3.16<sup>15</sup> se presentan los tratamientos seleccionados para la obtención de soportes, que serán utilizados en el siguiente apartado, para la introducción de la fase metálica. En la figura 3.42 se indican los moles de sodio y potasio extraídos que, como se ha comentado, estarán directamente relacionados con el grado de acidez, para los tratamientos seleccionados.

**Tabla 3.16** Características de tratamientos de intercambio iónico para muestras de pumita elegidas como soporte

Muestra	HCl 10 ml/g 70 °C		
	M	t (h)	n°reposiciones
A	sin tratar		
B	0,5	5	0
C	1	5	0
D	3	5	0
E	3	5	1
F	3	10	3



**Figura 3.42** Moles de Na y K extraídos por 100 g para las muestras de pumita utilizadas como soporte

### **3.2 INTRODUCCIÓN DE FASE METÁLICA**

Para la obtención de un catalizador bifuncional, será necesario introducir una fase metálica en los soportes que se han seleccionado anteriormente (tabla 3.16). En esta investigación se ha utilizado principalmente platino como promotor de los centros metálicos, empleando diferentes técnicas comentadas en el Capítulo 2 de la memoria. Asimismo, se ha introducido el metal en la H-Mordenita y la H-ZSM-5, para poder comparar sus actividades con las de los materiales anteriores.

Boutonnet y cols. (1987) han estudiado el tamaño de las partículas de platino depositadas sobre pumita sin tratar, siguiendo los métodos de impregnación en agua, en etanol y por microemulsión. Los resultados obtenidos mostraron cómo se forman grandes aglomerados cuando se utiliza la impregnación en agua, así como la formación de partículas metálicas de tamaño inferior cuando la impregnación se realizó en etanol y aún menor cuando se utilizó la técnica de la microemulsión. Cuando se utilizan estas dos últimas técnicas, la reducción se realiza a baja temperatura con hidracina. Los catalizadores preparados por microemulsión mostraron una gran actividad hacia la isomerización según los resultados encontrados para la hidrogenación de 1-buteno.

Estos resultados nos han llevado a preparar catalizadores en los que el platino se ha introducido, además de por impregnación en agua, por impregnación en etanol y por microemulsión.

A continuación se presentan las características de los catalizadores obtenidos cuando se introduce platino por impregnación y por microemulsión.

Si se comparan ambos métodos de introducción de la fase metálica, desde un punto de vista experimental, la impregnación constituye un proceso más sencillo debido a que la disolución está en medio acuoso, los reactivos son más económicos y el proceso es más rápido; sin embargo, la técnica basada en la formación de una microemulsión de partículas metálicas, tiene la ventaja de producir partículas monodispersas de gran pureza.

Durante los experimentos de introducción de platino por impregnación en etanol, se pudo comprobar la formación de negro de platino -indicador de que se están formando partículas de platino finamente divididas- unos minutos después de añadir la hidracina. Esto se produjo con todas las muestras, excepto para la pumita sin tratar con ácido y para la tratada con ácido 0,5 M (muestra B), lo cual podría indicar que los centros ácidos del material participan en la reacción entre la hidracina y el ion hexacloroplatinato, aumentando la acidez del medio.

Cuando se utiliza el método de la microemulsión, los volúmenes utilizados de tetrahidrofurano, que se añaden para que reaccione con el surfactante y desestabilice la microemulsión, variaron entre 10 y 40 ml, para diferentes materiales de pumita, pero no de forma proporcional a la acidez.. Mientras que para la H-Mordenita y la H-ZSM-5(a), con una relación Si/Al similar, fueron suficientes unos 10 ml de tetrahidrofurano/6 gramos de microemulsión (20% en peso de surfactante); la H-ZSM-5(b), con una relación Si/Al muy superior, requirió unos 30 ml.

El lavado con etanol, para eliminar los restos orgánicos, disolvió gran parte del platino que se había depositado en las muestras, siendo difícil eliminar los restos orgánicos sin hacerlo también con el platino.

### 3.2.1 Determinación cuantitativa de la acidez de catalizadores

Se ha realizado un análisis cuantitativo de la acidez por desorción de amoníaco a temperatura programada en muestras de catalizadores de pumita con diverso grado de acidez, todas con 0,5% de platino depositado por impregnación en etanol o utilizando una microemulsión, a partir de los soportes seleccionados en la tabla 3.16.

Las especificaciones acerca de la preparación de cada muestra, tipo de soporte (según el tratamiento de acidificación) y método utilizado para introducir la fase metálica, se describen en la tabla 3.17. 16



Tabla 3.17 Preparación del catalizador bifuncional

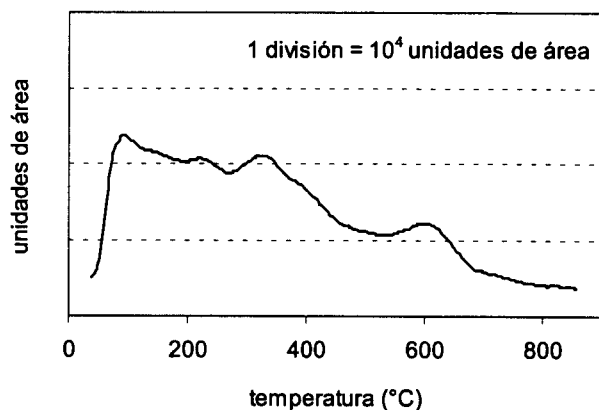
Catalizador *	Soporte	Deposición de Pt
A-e1	A	etanol
C-e1	C	etanol
D-e1	D	etanol
D-e2	D	etanol + HCl ( $\text{Cl}^-/\text{PtCl}_6^{2-}=95$ )
D-e3	D	etanol + HCl ( $\text{Cl}^-/\text{PtCl}_6^{2-}=190$ )
D-m	D	microemulsión
E-e1	E	etanol
F-e1	F	etanol
G-e1	G	etanol

\* código: X-Y

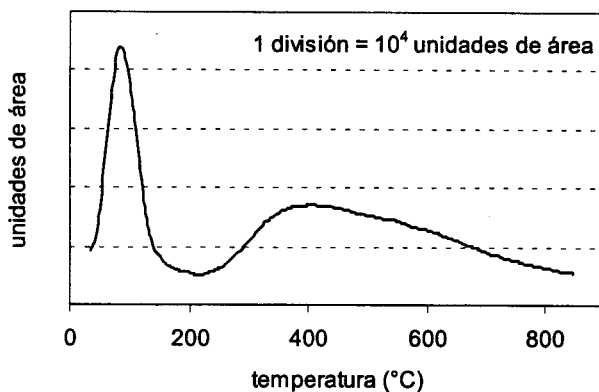
(X: tipo de soporte (tabla 3.16); Y: método de introducción de Pt)

En las figuras 3.43 a 3.45 se presentan, a modo de ejemplo, la masa del efluente (proporcional a las unidades de área) que abandona cada muestra analizada a medida que se incrementa la temperatura, cuando se utilizan soportes de pumita natural o acidificada, con platino introducido por impregnación en etanol o por microemulsión.

Para soportes de pumita natural, figura 3.43, se obtiene una curva de desorción que presenta un máximo inicial que va decayendo paulatinamente con la temperatura, mientras que cuando el soporte es una pumita acidificada, para cualquier método de introducción de metales y para todas las muestras utilizadas, se obtienen curvas del tipo de las figuras 3.44 y 3.45, con dos máximos claramente definidos, cuya posición y valor depende del tratamiento del soporte.



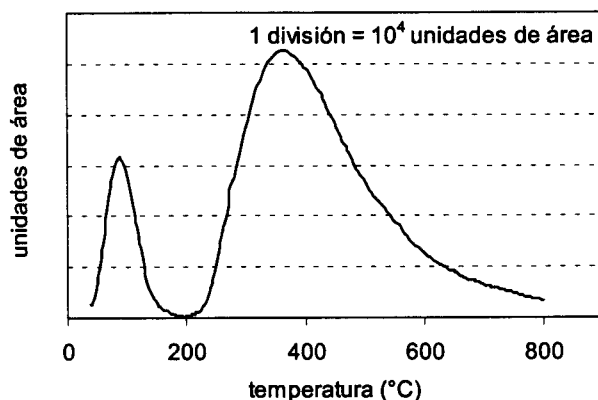
**Figura 3.43** Desorción de amoníaco a temperatura programada (catalizador A-e1)



**Figura 3.44** Desorción de amoníaco a temperatura programada (catalizador E-e1)

En el Anexo III se han relacionado, mediante un calibrado, las áreas de los picos con los moles de amoníaco adsorbidos por gramo de catalizador. Las áreas analizadas son las correspondientes al pico obtenido a mayor temperatura ( $a_2$ ), que es el que se forma cuando se desorbe el amoníaco quimisorbido de la muestra, mientras que el obtenido a menor temperatura se forma cuando se elimina el amoníaco fisisorbido. El tamaño y la temperatura

máxima, de este último pico, no es indicativa de la naturaleza ácida del catalizador (van Niekerk y cols., 1992). Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 3.18.  $\Delta$



**Figura 3.45** Desorción de amoníaco a temperatura programada (catalizador D-m)

$\Delta$  **Tabla 3.18** Concentración, fuerza y acidez global de centros ácidos

<b>catalizador</b>	<b>peso (mg)</b>	<b>FUERZA T (°C)</b>	<b><math>a_2 \cdot 10^7</math> (u.a.)</b>	<b>CONCENTRACIÓN mmoles NH<sub>3</sub>/g</b>	<b>ACIDEZ GLOBAL T-mmoles NH<sub>3</sub>/g</b>
C-e1	80,6	382	2,786	1,22	466,0
C-e1'	79,8	382	2,582	1,14	435,5
D-e1	80,5	449	2,898	1,27	570,2
D-e2	79,7	490	1,805	0,79	387,1
D-e3	80,7	644	1,481	0,63	405,7
E-e1	79,8	433	3,184	1,41	610,5
F-e1	80,1	490	3,096	1,36	666,4
G-e1	79,9	415	2,316	1,02	423,3
D-m	80,5	360	6,921	3,07	1105,2
D-m'	79,9	356	6,665	2,99	1064,4

La concentración de centros ácidos está directamente relacionada con los moles de amoníaco adsorbidos, por lo que esta variable se utiliza como medida de dicha concentración; mientras que la temperatura necesaria para que el amoníaco se comience a desorber está relacionada con la fuerza de

los centros ácidos, sobre los que, previamente, se ha adsorbido. Por tanto, estos dos parámetros nos dan una idea de la concentración y fuerza de los centros ácidos y, en algunos casos, la bibliografía representa la acidez global de un catalizador como el producto de ambos.

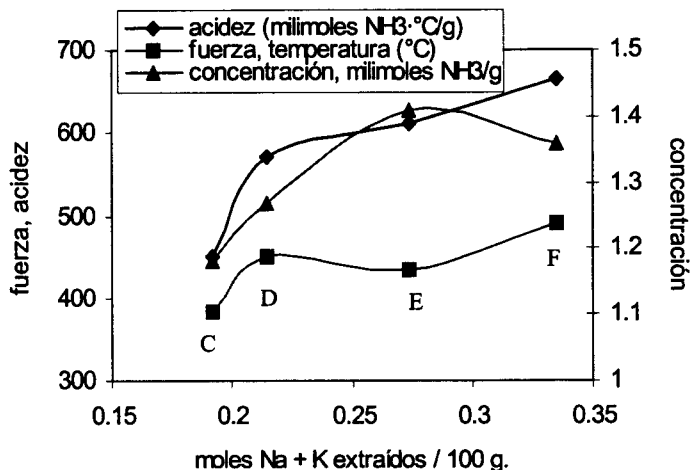
La influencia del tipo de soporte sobre la acidez se puede analizar a partir de los resultados obtenidos en las muestras C-e1, D-e1, E-e1, F-e1 y G-e1, que han sido todas obtenidas por impregnación en etanol, pero utilizando distintos soportes pumíticos.

Se observa que el soporte tratado con ácido de mayor concentración (G-e1, 5 M) da lugar a una concentración y fuerza de centros ácidos, inferior a la del D-e1(3 M), lo que está de acuerdo con el resultado obtenido en el apartado anterior, ya que el soporte G da lugar a una menor extracción de cationes que el D, por lo que se ha excluido del análisis posterior.

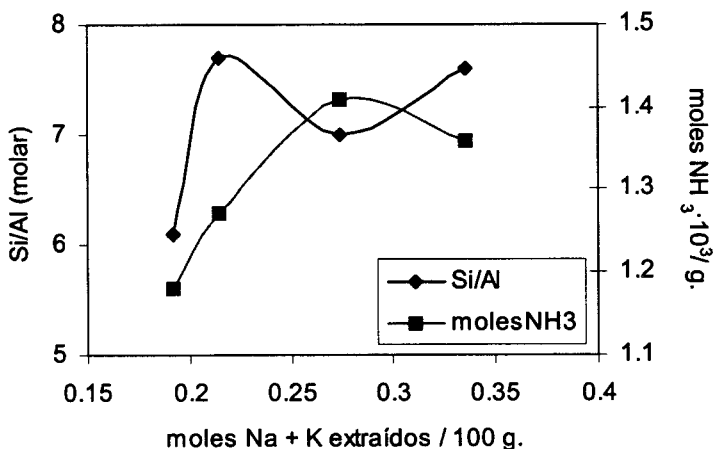
Se puede asociar la acidez de las muestras obtenidas con la extracción de cationes del material original, durante su acidificación; así en la figura 3.46 se han representado los moles de amoníaco adsorbidos por gramo de catalizador (concentración de centros ácidos), la temperatura de desorción (fuerza de dichos centros) y la acidez global, frente a los moles de Na y K extraídos en cada uno de los materiales.

En lo referente a la concentración de centros ácidos, se encuentra un valor máximo que corresponde con el catalizador E-e1, a pesar de que éste no proviene de un material con una extracción mayor de cationes. Esta aparente discrepancia podría deberse a una posible disolución de la estructura del material, constituida por sílice y alúmina.

Con objeto de analizar esta influencia, en la figura 3.47 se presenta la relación Si/Al (molar) y la concentración de centros ácidos frente al grado de extracción de cationes. En ella se observa un mínimo para el catalizador E-e1, es decir, habrá mayor cantidad de aluminio, donde se sitúan los centros ácidos, lo que justifica que este material presente un máximo en la concentración de centros ácidos.



**Figura 3.46** Concentración, fuerza y acidez global de los centros ácidos en función del grado de extracción de Na y K



**Figura 3.47** Moles de amoníaco adsorbidos y relación Si/Al en función de los diferentes grados de extracción de Na y K

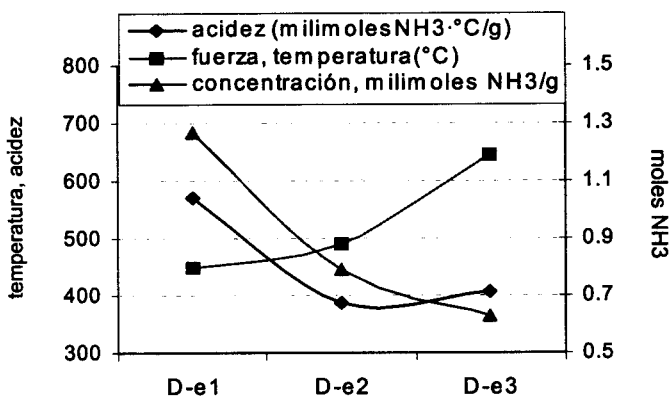
Cuando se va aumentando el número de reposiciones y el tiempo de tratamiento (10 h, 3 reposiciones), llega un momento en que la concentración de cationes estructurales que queda en la pumita es tan baja que comienza, de nuevo, a ser significativa la extracción de aluminio, aumentando así la relación Si/Al y disminuyendo con ella la concentración de centros ácidos del material.

Estudiando ahora la fuerza de los centros ácidos se observa cómo aumenta con el grado de extracción, presentando una pequeña disminución que corresponde con el máximo de su concentración. La fuerza aumenta nuevamente cuando el material muestra una mayor desaluminización, probablemente, por encontrarse los iones aluminio más separados y haber menor interacción entre ellos, lo que está de acuerdo con los resultados de Hong y cols. (1996) y Sawa y cols. (1990), que encuentran que los centros ácidos en las zeolitas son generados por los átomos de aluminio estructurales aislados, es decir, por aquellos que no tienen otros en la vecindad, los que tienen otros átomos de aluminio en la proximidad pierden fuerza ácida debido a la fuerte interacción entre ellos.

En la bibliografía se utiliza, en algunos casos, un agente competidor del ion hexacloroplatinato, con el fin de mejorar la dispersión de la fase metálica en los métodos de impregnación. Para comprobar este efecto, se prepararon muestras con 0,5% de platino sobre un soporte de pumita D por impregnación en etanol, utilizando como agente competidor de los iones hexacloroplatinato, iones cloruro, que se introducen con ácido clorhídrico. En la tabla 3.17 se indica la relación molar utilizada entre ambos iones para cada muestra, que corresponden con los catalizadores D-e1, D-e2 y D-e3.

En la figura 3.48 se presenta la concentración de centros ácidos y su fuerza para cada uno de los materiales, observándose una disminución de la cantidad de amoníaco adsorbida, a medida que aumenta la relación  $\text{Cl}^-/\text{PtCl}_6^{2-}$ , cuya causa puede ser debida a que los protones introducidos durante la acidificación del soporte, pueden estar asociados por fuerzas electrostáticas a los iones cloruro, de modo que las moléculas de amoníaco encuentran menos protones disponibles para adsorberse.

El aumento de la fuerza de los centros ácidos a medida que aumenta la concentración de iones cloruro, podría deberse a la mayor separación de los centros ácidos, al estar éstos en menor concentración y dar lugar, por tanto, a menos interacciones.

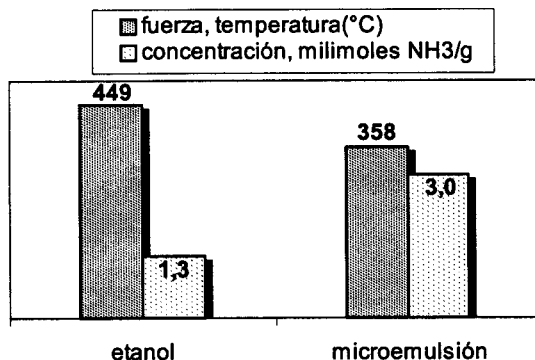


**Figura 3.48** Concentración, fuerza y acidez global de centros ácidos en función de la relación  $Cl/PtCl_6^{2-}$   
 e1:  $Cl/Pt=0$ , e2:  $Cl/Pt=95$ , e3:  $Cl/Pt=190$

La influencia del método de introducción del platino se puede estudiar comparando los catalizadores D-e1 y D-m (tabla 3.17), que provienen del mismo soporte y presentan la misma concentración de platino, introducido, en un caso, por impregnación etanólica y, en otro, por microemulsión.

En la figura 3.49 se representa la concentración y fuerza de centros ácidos, así como la acidez global para cada uno de los materiales y se observa como aumenta considerablemente la adsorción de amoníaco de la muestra de catalizador en que el platino ha sido introducido por la técnica de microemulsión, con respecto a la muestra preparada por impregnación etanólica. Este incremento supone más del doble y se podría atribuir a la adsorción de amoníaco, no sólo en los centros ácidos introducidos por intercambio iónico, sino también en restos de moléculas de reactivos utilizados durante la preparación, que hayan quedado retenidas.

En lo que respecta a la fuerza de dichos centros, se encuentra que la temperatura de desorción disminuye considerablemente cuando se utiliza la técnica de microemulsión lo que puede ser debido a una disminución de la energía de adsorción, por la diferencia entre la del amoníaco adsorbido sobre centros ácidos y sobre los reactivos utilizados en la preparación.



*Figura 3.49* Concentración y fuerza de centros ácidos para catalizadores D-e1 y D-m

### 3.2.2 Características texturales de los catalizadores

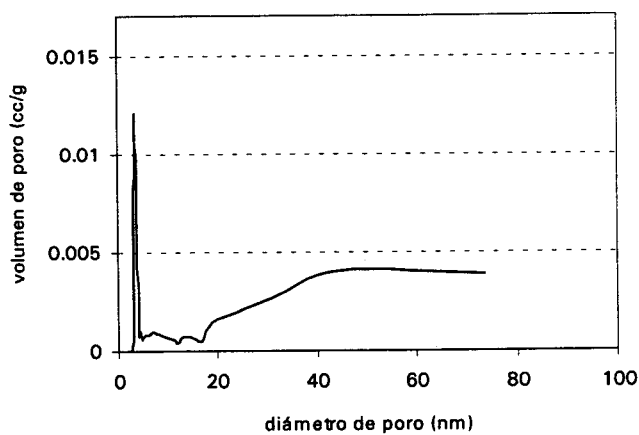
Se han estudiado las características texturales (distribución de tamaños de poros y área superficial BET) de los diferentes materiales, que se encuentran en la tabla 3.17, una vez que ha sido introducido el platino en la estructura del soporte.

#### 3.2.2.1 Distribución de tamaños de poros

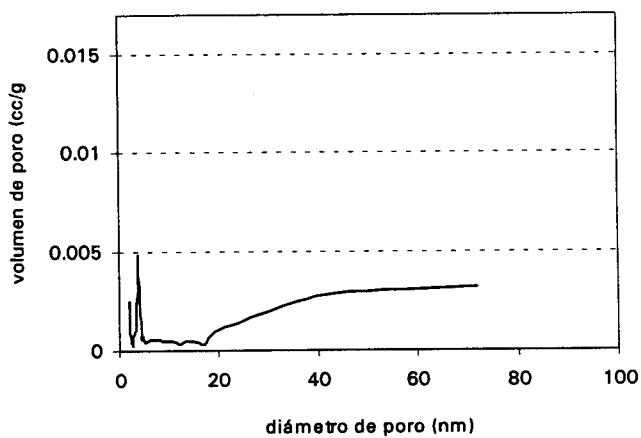
Se comienza con el análisis de la distribución de tamaños de poros y para ello se han obtenido las isotermas de adsorción de nitrógeno de todos los materiales, y en las figuras 3.50 a 3.52 se muestran, a modo de ejemplo, las correspondientes a los catalizadores A-e1, D-e1 y D-m. Estas curvas son representativas de las restantes, presentando todas un máximo volumen de poros sobre 3.4 nm, y un mínimo entre 5 y 20 nm; a partir de entonces se produce un ligero aumento, nunca superior a un volumen de poros de 0,005 cc/g.

El efecto de la introducción de la fase metálica sobre la distribución de tamaños de poros del soporte se observa en la figura 3.53, donde se puede comprobar cómo se produce un desplazamiento del tamaño de poros de volumen máximo, hacia valores menores, cuando se deposita platino en una muestra de pumita sin acidificar, además de una reducción en el volumen máximo de intrusión.

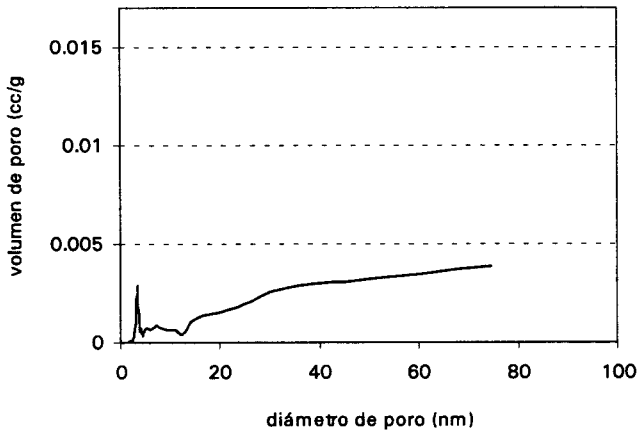




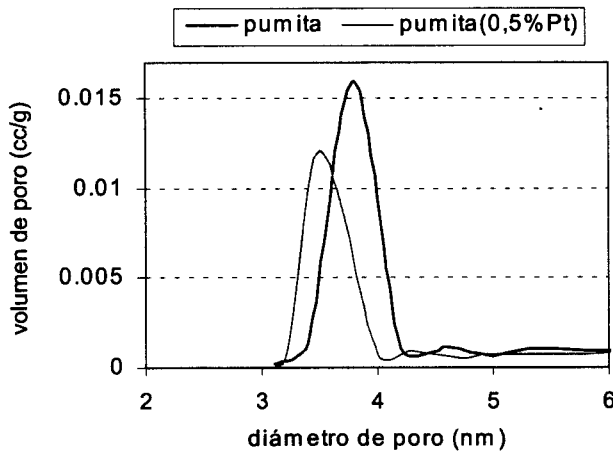
**Figura 3.50** Distribución de tamaños de poros para pumita sin acidificar (0,5% Pt, etanol)



**Figura 3.51** Distribución de tamaños de poros para pumita tratada con HCl 3 M 5 h (0,5% Pt, etanol)

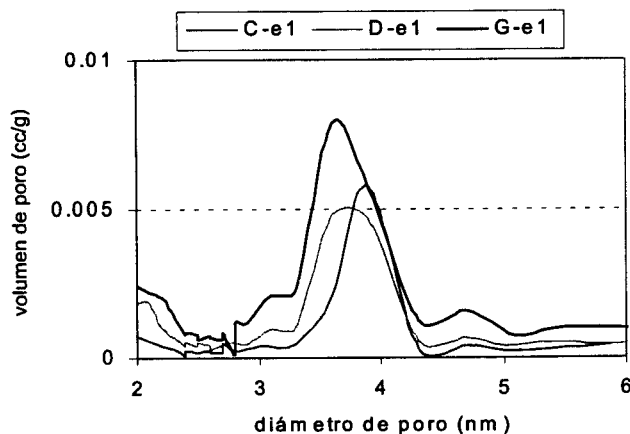


**Figura 3.52** Distribución de tamaños de poros para pumita tratada con HCl 3 M 5 h (0,5% Pt, microemulsión)



**Figura 3.53** Distribución de tamaños de poros para pumita A y para catalizador A-e1

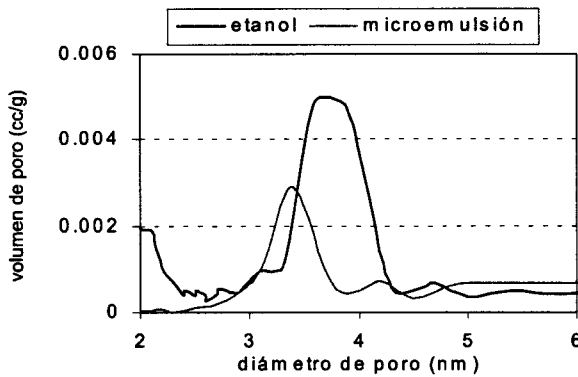
El efecto de la introducción de platino en soportes de diferente acidez, provenientes de distintos tratamientos ácidos, se puede observar en la figura 3.54, con los catalizadores C-e1, D-e1 y G-e1.



**Figura 3.54** Distribución de tamaños de poros en función de la molaridad de HCl utilizado en el tratamiento ácido (catalizadores: 0,5% Pt, etanol)

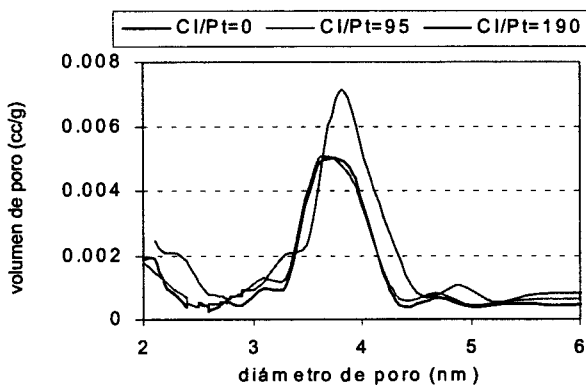
Se observa un desplazamiento del diámetro correspondiente al volumen máximo, hacia diámetros de poros más pequeños (3,5 nm) cuando aumenta la acidez del tratamiento del soporte, lo que no se atribuye a dicho tratamiento ácido, ya que, en la figura 3.4, se encontró que éste no afecta a la localización del máximo, sino al volumen de poros en ese máximo. Además se observa cómo aumenta el volumen de poros de tamaño inferior a 3,3 nm, aproximadamente, con el aumento de la concentración de ácido.

El efecto del método utilizado en la introducción del metal se presenta en la figura 3.55, donde se muestra la diferencia en las curvas de adsorción cuando el metal es introducido por impregnación en etanol o por microemulsión, encontrando que esta última produce una disminución del volumen de poros con diámetro inferior a 4,8 nm, con un pequeño desplazamiento del máximo hacia diámetros inferiores, lo que, probablemente, sea debido a la presencia de reactivos utilizados durante la preparación del catalizador.



**Figura 3.55** Distribución de tamaños de poros para pumita D-e1 y D-m

Ya se ha analizado la influencia de la presencia de un competidor de platino en la acidez del material resultante, cuando se utiliza la impregnación etanólica. En el caso de la distribución de tamaños de poros, al aumentar la dispersión metálica con la relación competidor/Pt, se forman partículas metálicas más finamente divididas que dificultan el acceso de las moléculas de nitrógeno hacia los poros y canales del soporte. La obstrucción de parte de la estructura porosa por las partículas metálicas debería producir una disminución del volumen de poros que no es claramente deducible de la curva de distribución de poros, pero sí del área de microporos que es de  $27,8 \text{ m}^2/\text{g}$  para el D-e3, inferior a la del catalizador D-e1, lo que puede deberse al bloqueo de los poros inferiores a 2 nm y algunos entre 3 y 4 nm.



**Figura 3.56** Distribución de tamaños de poros para catalizadores D-e1, D-e2 y D-e3

3.2.2.2 Área superficial BET y área de microporos

Se ha determinado el área superficial BET y el área de microporos, ambas en  $\text{m}^2/\text{g}$ , en los distintos catalizadores, y los resultados se muestran en la tabla 3.19. <sup>18</sup>

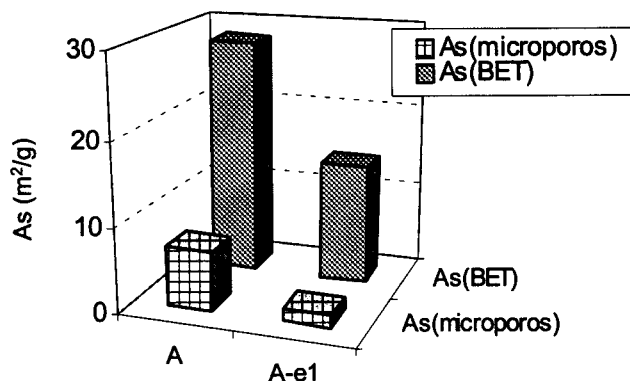
<sup>18</sup>  
**Tabla 3.19** Área superficial BET y área de microporos

Catalizador	Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área de microporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
A-e1	14,3	1,4
C-e1	119,8	89,8
D-e1	156,8	96,5
D-e2	142,6	85,4
D-e3	94,5	27,8
D-m	8,7	0
E-e1	94,5	27,8
F-e1	202,2	116,1
G-e1	152,3	66,6

Se comienza el estudio analizando el efecto de la introducción del platino sobre el soporte y así, en la figura 3.57, se encuentran las áreas BET y de microporos para un soporte de pumita natural y el mismo con un 0,5% Pt, introducido por impregnación en etanol.

Tal como se observa en la figura, se produce una disminución de área superficial BET así como en el área de microporos cuando introducimos el platino, lo que podría deberse a que las partículas metálicas ocupan parte de la estructura porosa impidiendo el paso a las moléculas de nitrógeno utilizadas en el análisis.

Idénticos resultados se obtienen cuando se compara una muestra de pumita tratada con ácido clorhídrico, sin platino, con los obtenidos para la misma muestra con 0,5% de Pt (tabla 3.20), observándose una disminución de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  debido a la introducción del metal. <sup>19</sup>



**Figura 3.57** Área superficial BET y área de microporos para soporte A y para catalizador A-e1

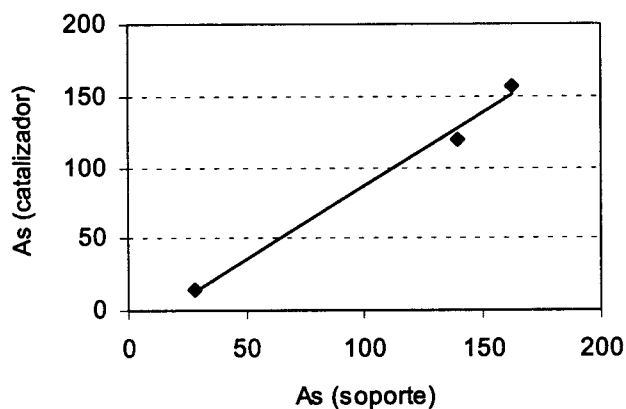
**Tabla 3.20** Efecto del platino sobre el área superficial BET en soporte ácido

Muestra	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)
pumita C	139,9
catalizador C-e1	119,8

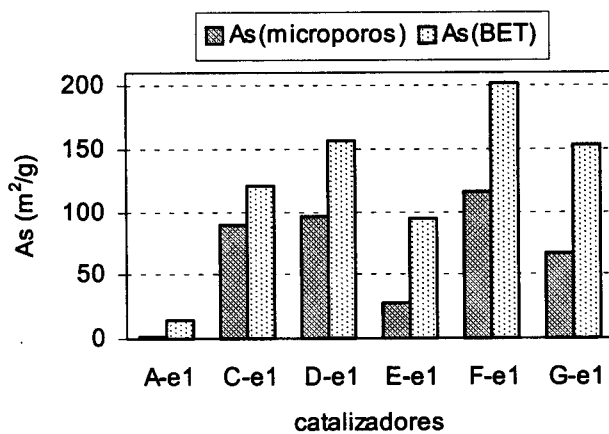
El efecto de la introducción de platino por impregnación etanólica en soportes de diferente acidez, provenientes de distintos tratamientos ácidos, se puede observar en la figura 3.58, donde se han representado las áreas superficiales BET del catalizador frente a la del soporte para los catalizadores A-e1, C-e1 y D-e1. Se ha encontrado una relación lineal entre ambas, para una misma concentración de platino, según la expresión:

$$As_{\text{catalizador}} = 1,0216 \cdot As_{\text{soporte}} - 15,767 \quad [3.6]$$

Cuando se analizan las áreas obtenidas para los diferentes catalizadores se observa, figura 3.59, un incremento máximo de área superficial BET para el catalizador F-e1, que presenta un valor de 202,2 m<sup>2</sup>/g con respecto a 14,3 del catalizador A-e1, con pumita sin acidificar como soporte.



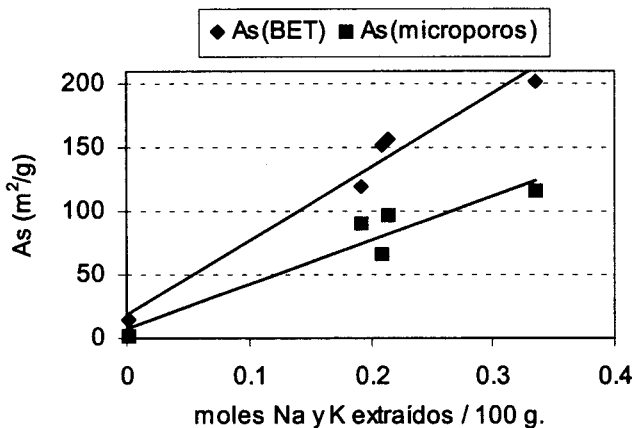
**Figura 3.58** Relación entre área superficial BET de soportes y catalizadores



**Figura 3.59** Área superficial BET y área de microporos para distintos catalizadores de pumita

Asimismo, el aumento de área de microporos indica cómo el incremento de área BET está motivado por la creación de una estructura microporosa debida al intercambio de los cationes estructurales de la pumita (Na y K, fundamentalmente) por protones, de menor tamaño.

Se puede comprobar la relación existente entre el grado de intercambio de éstos con el aumento de área BET y de microporos, que se representa en la figura 3.60, encontrando, prácticamente, una relación lineal entre ellos.

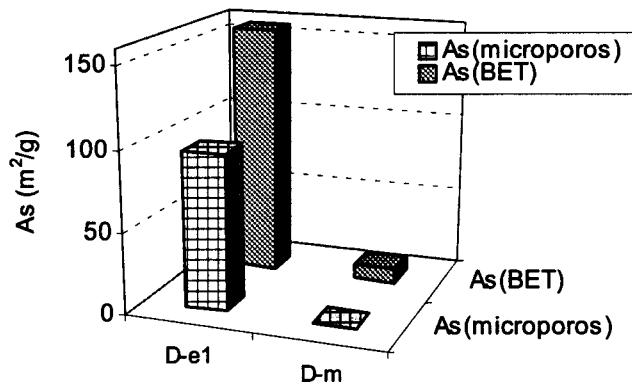


**Figura 3.60** Área superficial BET y de microporos en función del grado de eliminación de Na y K

El efecto de la técnica de introducción del metal se presenta en la figura 3.61, donde se observa que la técnica de microemulsión da lugar a muestras con un área superficial muy inferior a la que resulta al depositar la fase metálica utilizando la técnica de impregnación en etanol. Esto podría deberse a una mayor dispersión del metal y a que no han sido completamente eliminados los reactivos utilizados para introducir el platino por microemulsión (como PEGDE, tetrahidrofurano), ocupando gran parte de la estructura micro y mesoporosa creada durante la preparación del soporte por acidificación, lo que está de acuerdo con las curvas de distribución de tamaños de poros de la figura 3.55.

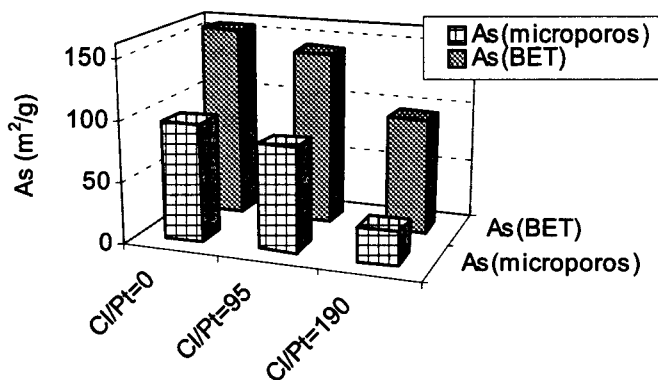
La influencia de utilización de competidor de platino sobre el área superficial se analiza en la figura 3.62, donde se comparan los resultados de área superficial BET y de área de microporos obtenidos para muestras de pumita acidificada con 0,5% Pt, en las que se ha variado la relación entre iones cloruro y  $\text{PtCl}_6^{2-}$ .





**Figura 3.61** Área superficial BET y área de microporos para catalizadores D-e1 y D-m

A medida que aumenta la relación  $\text{Cl}/\text{PtCl}_6^{2-}$ , disminuye el área BET y el área de microporos, probablemente de diámetros inferiores a 2 nm. Esta disminución del área se podría relacionar con un incremento de la dispersión metálica al aumentar la concentración de competidor, debido a la formación de partículas metálicas más finamente divididas que dificultan el acceso de las moléculas de nitrógeno hacia los poros del soporte.



**Figura 3.62** Área superficial BET y área de microporos para los catalizadores D-e1, D-e2 y D-e3

### 3.2.3 Caracterización de partículas metálicas

Se ha realizado una caracterización de la fase metálica (platino o paladio) introducida en soportes de pumita y zeolita mediante diferentes técnicas. Se ha utilizado la técnica de reducción a temperatura programada en catalizadores con platino o paladio soportados sobre pumita o zeolitas, con el objeto de determinar la temperatura a la que se va a realizar la reducción (etapa previa a la reacción).

Por otro lado se ha tratado de determinar el área superficial metálica de catalizadores con platino soportado sobre pumita, utilizando la quimisorción de hidrógeno. Asimismo se ha determinado el tamaño medio de las partículas de platino, depositadas sobre pumita o zeolita, por espectroscopía de difracción de rayos X, así como el tamaño y forma real de éstas por microscopía electrónica de transmisión.

#### 3.2.3.1 Determinación de temperatura de reducción

Las zeolitas con diferentes estructuras y distintos tamaños de poros, exhiben diversos perfiles de reducción para los mismos precursores metálicos y para las mismas condiciones de pretratamiento. Además, la reducibilidad de los iones metálicos en las zeolitas, depende de diversos factores: posición del ion en las celdas, accesibilidad, coordinación con los ligandos, efectos debidos a la coexistencia de otros iones que bloqueen al catión que va a ser reducido, o que exista un enlace entre ambos, estructura de la zeolita, concentración de protones y carga metálica (Sachtler y Zhang, 1993).

Por otro lado, la reducibilidad de los iones de transición también depende de la relación Si/Al. Los iones son menos reducibles cuando se hallan presentes en una zeolita más desaluminizada, debido a que la fuerza de los centros ácidos aumenta cuando lo hace la relación Si/Al. Esto requerirá una temperatura superior para formar protones adicionales, según la reacción de reducción:



Se han determinado los perfiles de reducción de distintos catalizadores con pumita o zeolita sintética (Mordenita y ZSM-5 (1)) como soporte, todos

ellos con 0,5% Pt o Pd, introducido según distintos procedimientos (tabla 3.21). Para ello se ha utilizado la técnica de reducción a temperatura programada, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado de Técnica Experimental.

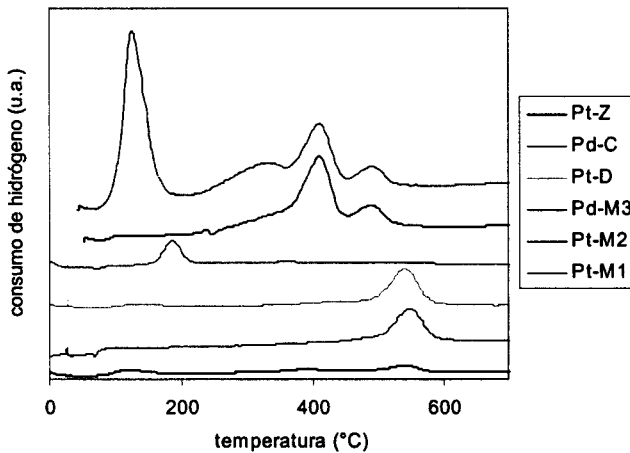
<sup>20</sup>  
**Tabla 3.21** Catalizadores analizados por reducción a temperatura programada

<b>catalizador</b>	<b>soporte</b>	<b>preparación</b>
Pt-Z	HZSM-5(1)	impregnación (agua)
Pd-C	pumita C	por organometálicos
Pt-D	pumita D	impregnación (agua)
Pd-M3	soporte ISOPAR	por organometálicos
Pt-M2	H-Mordenita	impregnación (agua) + calcinado
Pt-M1	H-Mordenita	impregnación (agua)

Los perfiles obtenidos para los distintos catalizadores se muestran en la figura 3.63, donde se observa como el perfil correspondiente a la zeolita ZSM-5 no muestra ningún pico de reducción, lo cual podría deberse a la baja capacidad para quimisorber hidrógeno de las pequeñas partículas de platino, que se forman cuando la temperatura de calcinado es de 200°C o inferior. Esta baja capacidad de quimisorción puede deberse a que las partículas se encuentren ocluidas en el interior de los canales y en sus intersecciones. También aquellas que se encuentren en la entrada de los poros, pueden bloquear el acceso del hidrógeno (Folefoc y Dwyer, 1992) y según Cañizares y cols. (1997) existe una relación entre la formación de partículas de platino extremadamente pequeñas, su difícil reducibilidad y su baja capacidad de quimisorción.

Lerner y cols. (1992) encuentran, para todos los sistemas con mordenita como soporte, que la reducción del platino se produce a temperaturas cercanas o inferiores a 200°C y se completa, como máximo, a 300°C. Asimismo, una fracción significativa de los átomos de Pt se encontrarán en las conexiones laterales de los canales principales. Estos se estabilizan por coordinación con iones oxígeno y por interacción con protones de la zeolita. La presencia de estos átomos de Pt aislados se detecta por la eliminación de

hidrógeno a temperaturas elevadas, debido a su oxidación por los protones. Por otro lado, las partículas metálicas, quimisorben hidrógeno, que se desorbe a temperaturas superiores. Según esto, el pico obtenido a unos 120°C para el catalizador Pt-M1 se debe a la reducción del platino y los obtenidos a 400 y 480°C pueden deberse a la quimisorción por parte de las partículas metálicas. Cuando los picos son anchos, esta desorción interfiere con el consumo de hidrógeno, lo que puede originar un perfil con dos picos aparentes.



**Figura 3.63** Perfiles de reducción a temperatura programada para catalizadores metálicos soportados sobre pumita o zeolita acidificadas

El catalizador Pt-M2 sólo se diferencia del anterior en que ha sufrido una etapa de calcinado previa a la reducción. El perfil de este catalizador es idéntico al del Pt-M1 pero sin el pico de reducción con máximo a 120°C. Es posible que la reducción de las especies calcinadas se produzca a una temperatura inferior a la que se comenzó a registrar el espectro, ya que, según Lerner y cols. (1992), la reducción de los catalizadores Pt/HMordenita se puede producir entre 40 y 250°C.

El perfil de reducción del catalizador Pd-M3 muestra un sólo pico situado a unos 180°C, con un tamaño muy inferior con respecto al catalizador Pt-M1, que podría deberse a que gran parte del paladio se encuentra reducido, ya

que la etapa de reducción se llevó a cabo durante la preparación del mismo. El pico se debería a que parte del paladio se ha oxidado en contacto con el oxígeno del aire. Homeyer y Sachtler (1989) encontraron un pico de reducción a unos 180°C que atribuyen a la reducción de los iones  $\text{Pd}^{2+}$  en el catalizador Pd/NaY.

Cuando los catalizadores han sido obtenidos a partir de pumita como soporte, se observa como se obtienen perfiles de reducción idénticos, independientemente del tipo de metal noble (Pt o Pd) y de la acidez del soporte (pumita C o D). En ambos casos se obtiene un máximo de consumo de hidrógeno situado en torno a 550°C. El pequeño tamaño del pico, debido a la baja adsorción de hidrógeno, podría reflejar la baja dispersión metálica y la formación de grandes aglomerados metálicos que dan lugar a una baja superficie expuesta.

### 3.2.3.2 Área superficial metálica (por quimisorción de hidrógeno)

Se ha intentado determinar el área superficial metálica utilizando la técnica de quimisorción volumétrica y por pulsos. Los catalizadores para los que se ha realizado el estudio fueron aquellos en que el platino se introdujo por impregnación en etanol y por microemulsión (reduciendo en ambos casos con hidracina). No se utilizaron los preparados por impregnación acuosa, en que el platino es reducido con hidrógeno a temperatura elevada, debido a las dificultades encontradas para determinar la superficie de platino, cuando éste es reducido con hidrógeno. Estas se atribuyen a la transformación de la superficie en planos de Pt(111) (Burch y Garla, 1982).

Cuando se utiliza la quimisorción volumétrica se obtienen resultados análogos para todas las muestras ensayadas, presentando en las tablas 3.22 a 3.24 los correspondientes a los catalizadores D-e1, G-e1 y C-m, con soportes y métodos de introducción de platino diferentes. Utilizando las expresiones comentadas en el capítulo de la Técnica Experimental, se pueden calcular los moles de hidrógeno adsorbidos, encontrando valores despreciables para todos los casos.

Los experimentos se han realizado manteniendo estos valores constantes:

Patm = 700 mm Hg

Vportamuestras (ml) = 9,16; V2 (ml) = 20,85; V3 (ml) = 30,01

<sup>21</sup>  
**Tabla 3.22** Quimisorción volumétrica de hidrógeno (catalizador D-e1)

n° pulso	PI (torr)	Peq (abierta)	Peq (cerrada)
T=27°C			
P1=5,32 P2=2,85 P3=1,98 (torr)			
1	4,26	2,97	2,97
2	4,49	4,03	4,03
3	5,48	5,01	5,03
4	8,23	7,24	7,26
5	9,45	8,76	8,78
6	10,69	10,08	10,1
7	11,35	10,9	10,96
8	11,75	11,36	11,51

<sup>22</sup>  
**Tabla 3.23** Quimisorción volumétrica de hidrógeno (catalizador C-e1)

n° pulso	PI (torr)	Peq (abierta)	Peq (cerrada)
T=26°C			
P1=11,26 P2=3,80 P3=1,21 (torr)			
1	5,28	4,92	4,92
2	14,6	10,44	10,49
3	26,04	18,33	18,49
4	37,37	27,95	28,19
5	45,8	36,9	36,9
6	60,28	43,79	49,11
7	69,33	59,08	59,53
8	86,33	72,57	72,34
9	95,11	83,78	84,56

23  
**Tabla 3.24** Quimisorción volumétrica de hidrógeno (catalizador C-m)

n° pulso	Pi (torr)	Peq (abierta)	Peq (cerrada)
T=26°C	P1=5,25	P2=2,81	P3=1,97 (torr)
1	4,26	2,97	2,97
2	4,49	4,03	4,03
3	5,48	5,01	5,03
4	8,23	7,24	7,26
5	9,45	8,76	8,78
6	10,69	10,08	10,1
7	11,35	10,9	10,96
8	11,75	11,36	11,51
9	27,67	24,93	25,12
10	34,56	29,68	30,02
11	42,56	36,13	36,54
12	51,4	43,82	44,3
13	58,65	51,16	51,79
14	61,85	56,33	57,05

El rango de temperatura usual para realizar los experimentos de quimisorción es de 0 a 20°C. Los análisis por quimisorción de hidrógeno por pulsos, se realizaron a 1°C y a 33°C para comprobar si el cambio en la temperatura de adsorción afecta a la capacidad de adsorción de las partículas metálicas. Por otro lado, se utilizó como gas de adsorción hidrógeno puro y un gas de mezcla constituido por hidrógeno (10%) y argón. Este último se utilizó con el fin de determinar la superficie metálica, en el caso en que ésta fuera demasiado pequeña y un solo pulso de hidrógeno puro fuera más que suficiente para adsorberse sobre todas las partículas metálicas.

24 - 3.25.  
 Cuando se utiliza la quimisorción por pulsos para diversos catalizadores, se encuentran las áreas y las alturas de los picos que se presentan en la tabla

No se observa, en ninguno de los análisis realizados que aumente el tamaño de los picos de hidrógeno, a medida que se van inyectando. Esto indica que las partículas de platino no están adsorbiendo este gas.

24  
**Tabla 3,25 Resultados de experimentos de quimisorción por pulsos**

<b>n° pulso</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>muestra</b>	<b>catalizador A-e1 T = 1°C</b>				
área·10 <sup>-6</sup>	1,005	1,01	1,001		
altura·10 <sup>-5</sup>	3,014	2,942	2,929		
<b>muestra</b>	<b>catalizador E-e1 T = 1°C</b>				
área·10 <sup>-6</sup>	1,045	1,048	0,991	1,076	1,019
altura·10 <sup>-5</sup>	4,355	4,276	4,133	3,367	3,368
<b>muestra</b>	<b>catalizador C-e1 T = 1°C</b>				
área·10 <sup>-6</sup>	1,263	1,241	1,239	---	---
altura·10 <sup>-5</sup>	4,576	4,563	4,019	---	---
<b>muestra</b>	<b>catalizador C-m T = 1°C</b>				
área·10 <sup>-6</sup>	1,087	1,094	1,09	1,084	1,096
altura·10 <sup>-5</sup>	3,228	3,235	3,3	3,2	3,313
<b>muestra</b>	<b>catalizador C-m T = 33°C</b>				
área·10 <sup>-6</sup>	1,04	1,061	1,059	1,078	1,058
altura·10 <sup>-5</sup>	3,421	3,262	3,363	3,271	3,313
<b>muestra</b>	<b>catalizador C-m T = 1°C (10% H<sub>2</sub>-90% Ar)</b>				
área·10 <sup>-6</sup>	1,04	1,061	1,059	1,078	1,058
altura·10 <sup>-5</sup>	3,421	3,262	3,363	3,271	3,313

Por tanto, ninguno de los métodos utilizados y ninguna de las condiciones permitieron llegar a resultados que indicaran un grado de adsorción no nulo. Diversos autores han encontrado una supresión de la capacidad de las partículas metálicas para adsorber hidrógeno, por interacción de éstas con los grupos hidroxilo del soporte (Zholobenko y cols., 1994). También se ha comprobado la influencia de los cationes Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup> del soporte sobre la supresión de la capacidad de quimisorción de hidrógeno (Wang y cols., 1984).



### 3.2.3.3 Tamaño de partículas metálicas

El tamaño de las partículas metálicas se ha determinado por espectroscopía de difracción de rayos X y por microscopía electrónica de transmisión. Se ha utilizado, con ambas técnicas, diferentes catalizadores con platino soportado sobre pumita y sobre zeolitas comerciales (Mordenita y ZSM-5), con y sin etapa de calcinación.

#### A) DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Cuando se analiza una muestra con platino por difracción de rayos X, se observa la presencia de un máximo ( $2\theta$  CuK $\alpha$  ~ 40°) cerca de la posición de la reflexión de platino más fuerte (111) (Benesi y cols., 1968). Según la ecuación de Debye-Scherrer -ya comentado en el capítulo de Técnica Experimental- se puede relacionar el ancho del pico a la altura media con el tamaño medio de las partículas de platino.

La técnica es aplicable a la determinación de partículas cristalinas menores de 50 nm. El límite inferior de aplicación de esta técnica es de unos 5 nm.

La posición y el tamaño de las partículas de metales nobles tras la reducción depende del programa de calcinado (Sachtler y Zhang, 1993). Las celdas, de tamaño regular, y la estructura en canales de las zeolitas, permite a éstas soportar aglomerados metálicos pequeños y casi uniformes (Lei y Sachtler, 1993). Las cristalitas que se encuentran en el interior de los poros tienen limitado su crecimiento durante el calcinado.

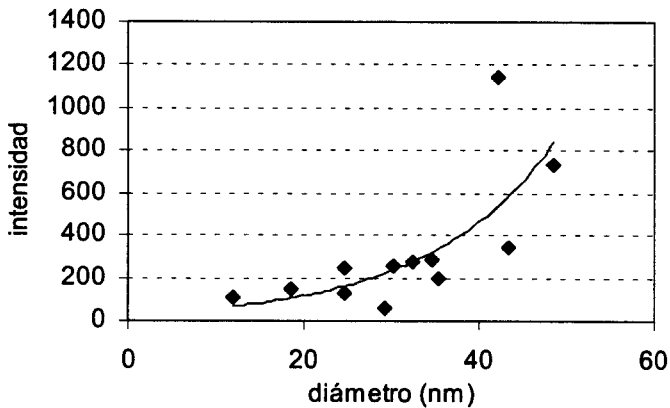
En la tabla 3.26 <sup>25</sup> se presentan los valores de intensidad de pico y los tamaños de las partículas encontradas en el análisis y en la figura 3.64 se observa como aumenta el número indicativo de la cristalinidad de las partículas metálicas, a medida que aumenta el tamaño de éstas, y correlacionando ambas variables se obtiene la expresión:

$$\text{intensidad (cuentas)} = 60,070 + 0,005 \cdot (\text{diámetro, nm})^{3,067}$$

que se encuentra reflejada en la figura en forma de línea continua.

**Tabla 3.26** Análisis del tamaño de las partículas de platino por difracción de rayos X

Muestra	Método	Calc	$2\cdot\theta$ (°)	Int.	FWHM (°)	$\beta 10^3$ (rad)	$t$ (nm)	$D$ (nm)
Mord	agua	si	39,598	250,95	0,579	9,7	15,04	30,3
Mord	etanol	si	39,55	272,05	0,597	10,04	14,53	32,4
Mord	me	si	39,604	1148,9	0,457	7,47	19,53	42,3
Mord	agua	no	39,706	284,05	0,586	9,83	14,85	34,7
Mord	etanol	no	39,553	240	0,729	12,42	11,75	24,6
Mord	me	no	39,545	192,75	0,518	8,59	16,98	35,3
ZSM-5 (1)	agua	si	39,634	61,1	0,653	11,05	13,21	29,2
ZSM-5 (1)	me	si	39,667	731,2	0,421	6,8	21,47	48,6
ZSM-5 (1)	agua	no	39,595	341,55	0,446	7,24	20,16	43,3
ZSM-5 (1)	me	no	39,63	126,1	0,766	13,07	11,16	24,6
pumita C	agua	no	39,621	109,4	1,535	26,65	5,48	12,0
pumita C	etanol	no	39,646	649,5	1,015	17,49	8,35	20,9
pumita C	me	no	39,581	147,9	0,867	14,88	9,81	18,6



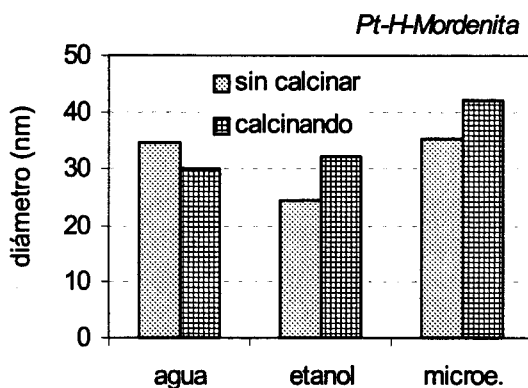
**Figura 3.64** Relación entre el diámetro medio de las partículas de platino y la intensidad de pico de difracción

Se debe remarcar que se obtienen unas partículas de platino de elevada cristalinidad, en los catalizadores con Mordenita o ZSM-5 como soporte, en los que el Pt se ha introducido por microemulsión y en los que se ha efectuado un calcinado previo a la reducción. Regali (1997) comprobó un

aumento de la cristalinidad al preparar partículas de óxido de zirconio por microemulsión, con respecto a las preparadas por impregnación-precitación. En ambos métodos se llevó a cabo una etapa de calcinado.

De los resultados parece adecuado realizar un estudio comparativo del tamaño de las partículas metálicas en función del método utilizado para introducir el platino y de si se ha llevado a cabo un calcinado previo a la reducción o no.

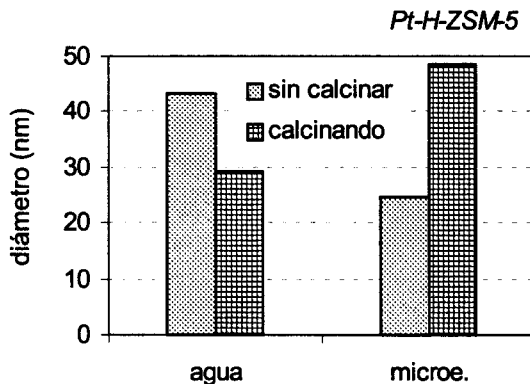
Así, cuando se utiliza Mordenita como soporte se obtienen los resultados que se muestran en la figura 3.65. En ella se puede apreciar como el tamaño medio de las partículas de platino para los catalizadores sin calcinar se encuentra en torno a 35 nm para aquellos preparados por impregnación en agua y por microemulsión. Los preparados por impregnación en etanol muestran un tamaño de partícula en torno a 25 nm. La etapa de calcinado conlleva a un aumento del tamaño para los preparados por impregnación en etanol o microemulsión; sin embargo, aquellos preparados por impregnación en agua muestran una disminución del tamaño de partícula cuando se calcinan, dando lugar a catalizadores con un tamaño medio de unos 30 nm.



**Figura 3.65** Diámetro medio de partículas de Pt para catalizadores Pt-H-Mordenita

Se ha realizado un estudio similar con catalizadores de platino con ZSM-5 como soporte (figura 3.66), obteniéndose partículas, cuando no se calcina, de unos 25 nm para los preparados por microemulsión y de unos 43 nm para

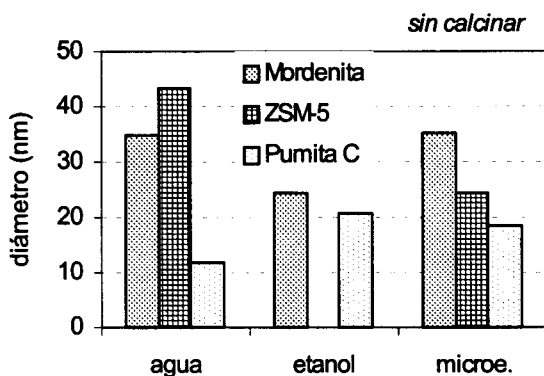
los preparados por impregnación en agua. Al igual que en el caso de la Mordenita, se produce un aumento del tamaño de las partículas de Pt cuando se efectúa un calcinado previo a la reducción, para los catalizadores preparados por microemulsión (hasta unos 49 nm) y una disminución (hasta unos 30 nm), para aquellos en los que el Pt se introduce por impregnación en agua.



**Figura 3.66** Diámetro medio de partículas de Pt para catalizadores Pt-H-Mordenita

Asimismo se ha realizado una comparación entre catalizadores preparados por impregnación en agua, en etanol y por microemulsión, sin calcinar, para catalizadores con Mordenita, ZSM-5 y pumita C como soportes. El diámetro medio de las partículas de Pt para cada caso, se muestran en la figura 3.67. En ella se puede observar cómo los catalizadores con pumita C como soporte muestra un tamaño de partícula medio inferior al que presentan los catalizadores con Mordenita o ZSM-5 como soporte, para cualquiera de los tres métodos utilizados para depositar el platino.

Según Guerin y cols. (1988), cuando el precursor de Pt se encuentra en la superficie externa de la zeolita, la calcinación y reducción producen cristalitas grandes. Las cristalitas de platino pequeñas, que también existen en los catalizadores zeolíticos, tienen limitado su crecimiento por encontrarse, probablemente, en el interior de los poros. Según esto, es probable que las partículas de platino introducidas por microemulsión se encuentren en el interior de los poros de los catalizadores, ya que existe una relación entre el tamaño de los poros y el tamaño medio de las cristalitas (tabla 3:27). 3.26



**Figura 3.67** Diámetro medio de partículas de platino para catalizadores sin calcinar

Para hacer esta afirmación, se supone que la estructura de los catalizadores no ha sufrido cambios importantes al sólo haber sido reducidos a temperatura moderada y no calcinados. También tenemos en cuenta que el elevado contenido de phillipsita en la pumita sólo ha sufrido una pequeña disminución con el tratamiento ácido al que ha sido sometido la pumita C, según los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

**Tabla 3.27** Relación entre tamaño medio de partículas de platino, relación Si/Al y tamaño de poros para distintas zeolitas

soporte	tamaño de poros	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	D <sub>m</sub> partículas Pt (nm)
pumita (Phillipsita)	4,3x3,0 3,6 3,3x3,2	12	19
ZSM-5	5,2x5,7 5,3x5,6	28	25
Mordenita	7,0x6,5 5,7x2,6	35	35

Rabo (1976) indica que las partículas de platino mayores están relacionadas con un aumento de la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la zeolita, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos para los catalizadores preparados por microemulsión y sin calcinar.

## B) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

También se puede determinar el tamaño de las partículas metálicas, así como su forma, por observación directa, utilizando la microscopía electrónica de transmisión. Esto se ha llevado a cabo con catalizadores (todos con 1% Pt en peso) soportados sobre pumita o zeolita (ZSM-5 y Mordenita). Se ha intentado determinar la influencia del tipo de soporte, la técnica de introducción del platino, y la existencia de una etapa de calcinado, previa a la reducción, sobre el tamaño de partícula. Las condiciones empleadas en la calcinación y reducción se indican en el capítulo de Técnica Experimental.

En la tabla 3.28 se muestran los catalizadores estudiados, especificando las características de preparación de cada uno.

*Tabla 3.28 Catalizadores analizados por Microscopía electrónica de transmisión*

<b>soporte</b>	<b>método de introducción de Pt</b>	<b>calcinad o</b>	<b>código</b>
pumita C	impregnación (agua)	no	C-a
pumita C	impregnación (etanol)	no	C-e
pumita C	por microemulsión	no	C-m
H-Mordenita	impregnación (agua)	no	HM-a
H-Mordenita	impregnación (agua)	sí	HM-a (c)
H-ZSM-5 (a)	impregnación (agua)	sí	H-Za (c)

En la figura 3.68 se presenta la fotografía obtenida para un catalizador con pumita C como soporte y platino introducido por impregnación en agua. La parte inferior muestra el tamaño al que equivalen 500 nm, lo que permite determinar el tamaño de las partículas de platino, observándose la escasa dispersión obtenida, con aglomerados de platino muy grandes, lo que origina un catalizador con un área superficial metálica muy baja.

Sin embargo, tal como muestra la figura 3.69, la utilización del método de impregnación en etanol, en el mismo soporte, hace disminuir considerablemente el tamaño de los aglomerados de platino, formándose partículas de un tamaño medio en torno a 200 nm.



**Figura 3.68** *Platino en catalizador C-a por Microscopía electrónica de transmisión*

Esta reducción se hace más evidente, cuando el método utilizado es el de microemulsión (figura 3.70), formándose partículas con un tamaño medio en torno a 100 nm. En esta última figura se observa la formación de cristales, lo que está de acuerdo con las medidas por difracción de rayos X, así como con el trabajo de Regali (1997).

Estos resultados están de acuerdo con el estudio acerca del tamaño de las partículas de platino con pumita como soporte, realizado por Boutonnet y cols. (1987), en el que comprobaron cómo la introducción de platino por impregnación en agua da lugar a grandes aglomerados. Estos disminuyen considerablemente cuando la impregnación se realiza en etanol, y cuando se utiliza la técnica de la microemulsión se consiguen partículas aún más pequeñas.

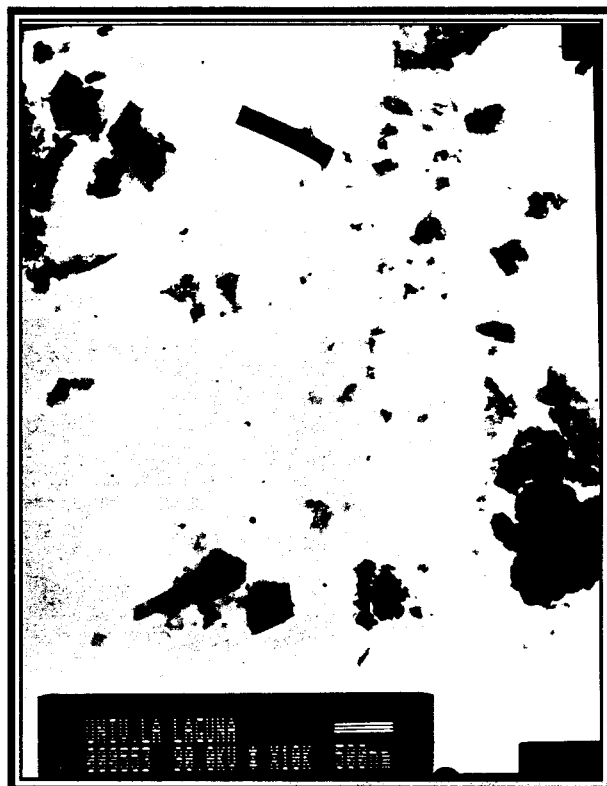


*Figura 3.69 Platino en catalizador C-e por Microscopía electrónica de transmisión*

Cuando se observa la fotografía correspondiente al catalizador con Mordenita sin calcinar, como soporte (figura 3.71), se comprueba como los aglomerados de mayor tamaño son algo inferiores a los obtenidos con los catalizadores que tienen pumita como soporte, con Pt introducido por impregnación en etanol y por microemulsión. También se aprecia mayor uniformidad en el tamaño de las partículas metálicas.

Cuando comparamos esta figura con la correspondiente al mismo catalizador pero calcinando (figura 3.72), se observa como el tamaño de las partículas disminuye notablemente, por debajo de 50 nm, y aumenta la uniformidad de éstas. Un resultado similar se observa en la figura, que corresponde al catalizador con H-ZSM-5 como soporte. En esta última no se observan aglomerados grandes, tal como el que se aprecia en la parte superior de la figura, para la Mordenita.





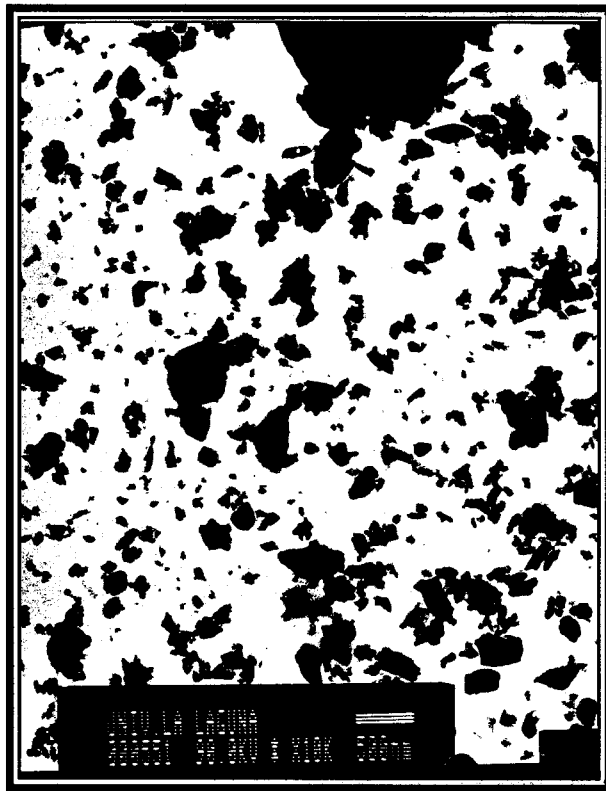
*Figura 3.70 Platino en catalizador C-m por Microscopía electrónica de transmisión*

Esta diferencia de dispersión metálica entre los catalizadores con pumita y zeolita sintética como soporte, podría deberse a que las zeolitas sintéticas (Mordenita y ZSM-5) son estables a las temperaturas utilizadas durante la reducción y el calcinado. Por el contrario, la pumita sufre una sinterización - comprobada por adsorción de nitrógeno- y un colapso de la phillipsita que contiene -comprobado por difracción de rayos X- lo que daría lugar a una sinterización de las partículas metálicas.

Las cristalitas de platino pequeñas que existen en los catalizadores zeolíticos, tienen limitado su crecimiento por encontrarse, probablemente en el interior de los poros (Guerin y cols., 1988). Las celdas de igual tamaño y la estructura en canales de las zeolitas, permite a éstas, soportar aglomerados metálicos muy pequeños y casi uniformes (Lei y Sachtler, 1993).



*Figura 3.71 Platino en catalizador HM-a por Microscopía electrónica de transmisión*



*Figura 3.72 Platino en catalizador HM-a (c) por Microscopía electrónica de transmisión*



*Figura 3.73 Platino en catalizador Hza-a (c) por Microscopía electrónica de transmisión*

## *Capítulo 4*

# ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

### **4.1 ACTIVIDAD DE ZEOLITAS COMERCIALES**

4.1.1 Mordenita como soporte

4.1.2 ZSM-5 como soporte

4.1.3 Comparación entre Mordenita y ZSM-5

4.1.4 Influencia de etapa de calcinado

*4.1.4.1 Mordenita como soporte*

*4.1.4.2 ZSM-5 como soporte*

### **4.2 ACTIVIDAD DE PUMITA COMO SOPORTE DE CENTROS ÁCIDOS Y METÁLICOS**

### **4.3 PUMITA COMO SOPORTE DE CENTROS ÁCIDOS Y ZEOLITA COMO SOPORTE DE CENTROS METÁLICOS**

4.3.1 Mezclas pumita-Mordenita

4.3.2 Mezclas pumita-ZSM-5

### **4.4 PUMITA COMO SOPORTE DE CENTROS METÁLICOS Y ÁCIDOS Y ZEOLITA COMO SOPORTE DE CENTROS ÁCIDOS**

4.4.1 Mezclas pumita-Mordenita

4.4.2 Mezclas pumita-ZSM-5

4.4.3 Influencia de acidez de la pumita sobre el rendimiento

4.4.4 Influencia de la relación Si/Al y %Na sobre actividad



Una vez se han preparado y caracterizado una serie de catalizadores a partir de la pumita se pretende comprobar su actividad en la reacción de hidro-isomerización de n-pentano, ya sean solos o con mezclas con zeolitas comerciales.

La clave en el diseño de un catalizador bifuncional metal/soporte está en efectuar un sinergismo entre el metal noble, con su actividad hidro/deshidrogenante, y los centros ácidos del soporte, que catalizan las reacciones de isomerización y craqueo (Campelo y cols., 1995).

Con objeto de comprobar si hay mejoras en la actividad, se han preparado también catalizadores donde los centros ácidos provienen de la pumita y los centros metálicos de zeolitas comerciales (ZSM-5 y Mordenita) y al contrario, los centros ácidos de zeolitas comerciales y los metálicos de la pumita.

Previamente a la utilización de estos catalizadores se ha comprobado la actividad de las zeolitas comerciales citadas anteriormente, en el sistema de reacción utilizado en este trabajo, para poder comparar con los resultados obtenidos en los nuevos materiales.

En los catalizadores bifuncionales preparados, los centros metálicos provienen de un metal noble del grupo del platino.

En todos los experimentos se utilizaron las siguientes condiciones de operación: Tras la etapa de reducción, realizada con hidrógeno (30 ml/min, 60 minutos, 275°C), se hace pasar una mezcla gaseosa hidrógeno/n-pentano con una relación molar 5:1, velocidad espacial= 1 g n-pentano/g catalizador-hora. Se tomaron muestras de 0,25 ml, correspondientes al efluente que abandona el reactor, tras 10 minutos de reacción. La temperatura de reacción se varió entre 200 y 550°C, analizando el producto cada 50°C.

La actividad de los materiales se puede medir a partir de los resultados de conversión, selectividad y rendimiento que se definen según las siguientes expresiones:

$$\text{Conversión(total)}(\%) = \frac{\text{moles}(n\text{-pentano})(\text{entrada}) - \text{moles}(n\text{-pentano})(\text{salida})}{\text{moles}(n\text{-pentano})(\text{entrada})} \cdot 100$$

$$\text{Selectividad(isopentano)}(\%) = \frac{\text{moles}(isopentano)(\text{salida})}{\text{moles}(n\text{-pentano})(\text{entrada}) - \text{moles}(n\text{-pentano})(\text{salida})} \cdot 100$$

$$\text{Rendimiento(isopentano)}(\%) = \frac{\text{moles}(isopentano)(\text{salida})}{\text{moles}(n\text{-pentano})(\text{entrada})} \cdot 100$$

El análisis de los productos se ha realizado tras 10 minutos de reacción a temperaturas, que se han variado cada 50°C, entre 200 y 550°C, para barrer todo el rango en que se suelen presentar rendimientos máximos, para los catalizadores zeolíticos (unos 250°C) y en los de sílice-alúmina amorfos (unos 400°C). Tal como se comentó en el capítulo 3, la phillipsita presente en la pumita, pierde su estructura cristalina cuando las condiciones del tratamiento con ácido clorhídrico son muy severas, lo que justificaría la necesidad de aumentar la temperatura de reacción.

El metal noble elegido para realizar el estudio ha sido el platino, porque es el más utilizado en los catalizadores de hidro-isomerización, y por su mayor resistencia al envenenamiento por azufre (Campelo y cols., 1995), siendo el utilizado en casi todas las patentes (Lázaro y cols., 1990). Aún así se han preparado catalizadores de paladio con pumita o zeolita como soporte, con el fin de comparar su actividad frente a los de platino.



Apoyado en datos bibliográficos de Weisz (1963), Guisnet y Pérot (1984), Lucas y cols. (1995) y Zhang y cols. (1995), el porcentaje de platino utilizado para realizar este estudio se ha variado entre 0,5% y 3% (en peso), en los casos en los que se ha estudiado la influencia de la concentración de platino sobre la actividad.

El método de impregnación acuosa parece el más indicado al presentar mayor facilidad para predecir la concentración final de metal en el catalizador y por dar lugar a partículas metálicas que necesitan una temperatura de reducción inferior.

El método de intercambio iónico, fue descartado por la dificultad para determinar la concentración de platino en el catalizador obtenido y por la necesidad de una etapa de calcinado, previa a la reducción, que se pretende evitar para minimizar la sinterización de los catalizadores con pumita como soporte. Este método tiende a formar partículas metálicas que requieren una temperatura de reducción superior.

Se comenzará el estudio por la actividad de las zeolitas comerciales, pasando a estudiar, a continuación, la pumita y las mezclas entre éstas y los materiales comerciales.

#### **4.1 ACTIVIDAD DE ZEOLITAS COMERCIALES**

Se ha comprobado la actividad de las zeolitas Mordenita y ZSM-5, previamente acidificadas y con platino o paladio soportado para la hidroisomerización de n-pentano, para poder comparar con obtenidos con los materiales pumíticos en el mismo sistema de reacción.

##### **4.1.1 Mordenita como soporte**

En lo que respecta a la Mordenita se han preparado catalizadores en las condiciones que se presentan en la tabla 4.1.

Los resultados de conversión, selectividad y rendimiento de los distintos catalizadores para diferentes temperaturas se encuentran en la tabla 4.2.

**Tabla 4.1** *Catalizadores estudiados con Mordenita como soporte*

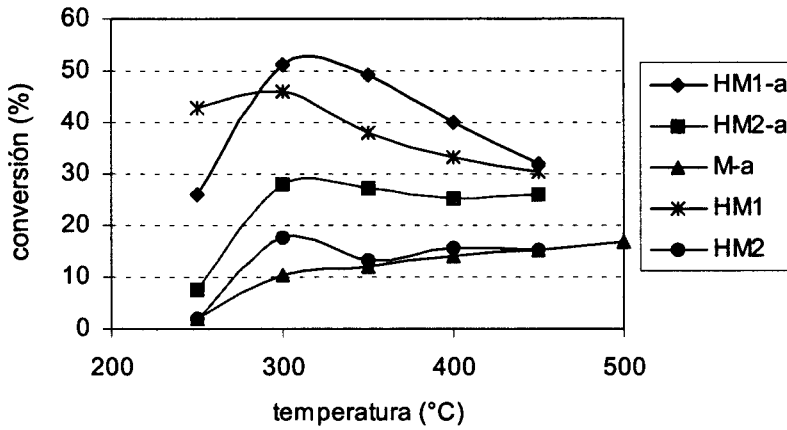
Catalizador	tratamiento ácido (HCl)	Introducción de metal		código
		%	técnica	
<i>Mordenita como soporte de centros metálicos</i>				
Pt-Mordenita	—	0,5	impr. ac.	M-a
<i>Mordenita como soporte de centros ácidos</i>				
H-Mordenita	patente(★)	—	—	HM1
H-Mordenita	3 M 5 h 10 ml/g 70°C	—	—	HM2
<i>Mordenita como soporte de centros ácidos y metálicos</i>				
Pt-H-Mordenita	patente(★)	patente (★)		isopar
Pt-H-Mordenita	patente(★)	0,5	impr. ac.	HM1-a
Pt-H-Mordenita	patente(★)	0,5	impr. et.	HM1-e
Pt-H-Mordenita	patente(★)	0,5	microem.	HM1-m
Pt-H-Mordenita	patente(★)	1	impr. ac.	HM1-a1
Pd-H-Mordenita	patente(★)	0,5	organomet.	HM1-o
Pt-H-Mordenita	3 M 5 h 10 ml/g 70°C	0,5	impr. ac.	HM2-a

★ (Lázaro y cols., 1990)

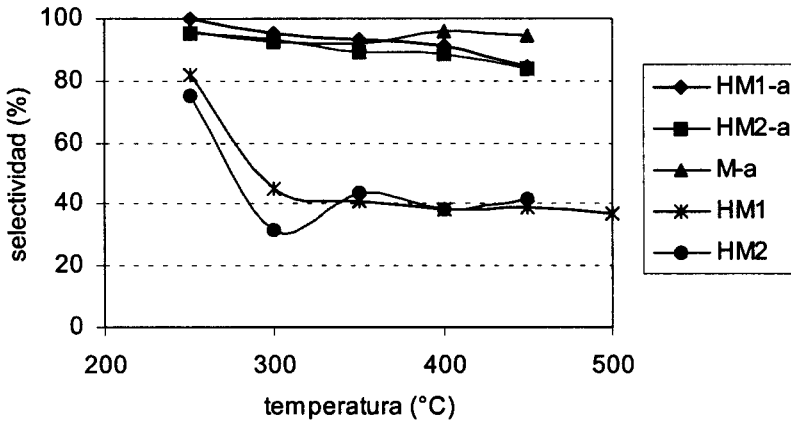
Tal como se comentó anteriormente, la isomerización puede tener lugar en catalizadores ácidos, en metálicos, así como en catalizadores bifuncionales (con centros ácidos y metálicos) y una primera comparación sería estudiar cuál de las tres opciones da lugar a una mayor actividad. Así, en la figura 4.1 y 4.2 se presentan la conversión y selectividad para cuatro catalizadores donde la Mordenita se usa como soporte sólo de centros metálicos, sólo de centros ácidos y como soporte de ambos. En este último caso, con dos tipos de acidificación, la dada por la patente (Lázaro y cols., 1990) y otra utilizada en uno de los soportes seleccionados de pumita, con objeto de poder comparar posteriormente. El método utilizado para introducir la fase metálica, platino, ha sido el de impregnación acuosa, por ser el que, según la bibliografía, da lugar a catalizadores con mayor actividad.

**Tabla 4.2** Conversión, selectividad y rendimiento para catalizadores con Mordenita como soporte

T (°C)	C %	S %	R %	C %	S %	R %
	<i>M-a</i>			<i>HM1-e</i>		
250	7,8	96,0	7,5	2,5	100,0	2,5
300	28,1	92,5	26,0	8,9	100,0	8,9
350	27,2	91,7	24,9	8,4	100,0	8,4
400	25,0	96,0	24,0	8,7	100,0	8,7
450	26,0	94,9	24,7	7,9	93,5	7,4
	<i>HM1</i>			<i>HM1-m</i>		
250	2,2	82,0	1,8	0,2	100,0	0,2
300	10,5	44,8	4,7	0,5	100,0	0,5
350	11,9	41,1	4,9	0,9	73,8	0,7
400	14,0	38,5	5,4	2,8	42,7	1,2
450	15,0	38,7	5,8	4,5	37,3	1,7
500	16,6	36,8	6,1	5,5	33,5	1,9
	<i>HM2</i>			<i>HM1-a1</i>		
250	2,0	75,4	1,5	28,2	100,0	28,2
300	17,7	31,3	5,5	53,4	95,3	50,8
350	13,3	43,5	5,8	52,3	94,1	49,2
400	15,5	38,4	5,9	41,7	92,1	38,4
450	15,0	41,6	6,2	—	—	—
	<i>isopar</i>			<i>HM1-o</i>		
200	8,1	100,0	8,1	—	—	—
250	62,5	93,1	58,1	—	—	—
300	74,5	62,6	46,6	11,3	61,1	6,9
350	78,1	54,5	42,6	10,8	71,9	7,8
400	72,5	57,1	41,4	14,3	62,0	8,9
450	58,6	56,5	33,1	15,9	62,5	9,9
500	48,2	51,5	24,8	16,4	54,6	9,0
	<i>HM1-a</i>			<i>HM2-a</i>		
250	25,9	100,0	25,9	42,6	95,5	40,7
300	51,1	95,4	48,8	46,2	93,1	43,0
350	49,2	93,4	46,0	37,9	89,3	33,8
400	40,1	91,1	36,5	33,2	88,5	29,4
450	31,9	84,9	27,0	30,5	84,1	25,6



*Figura 4.1* Conversión para catalizadores con Mordenita



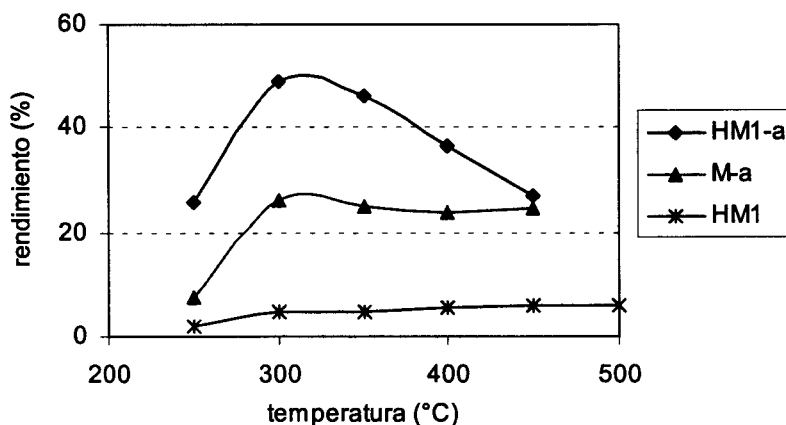
*Figura 4.2* Selectividad para catalizadores con Mordenita

Los catalizadores donde la zeolita actúa sólo como soporte de centros ácidos, presentan una conversión que como máximo es del 18%, independientemente del método de acidificación, con selectividades que sólo son aceptables para temperaturas que rondan los 250°C.

Ambas variables aumentan considerablemente cuando la zeolita se utiliza como soporte sólo de centros metálicos, pero aunque la selectividad se encuentra entre el 90 y el 100%, la conversión alcanza un máximo a 300°C de sólo un 28%.

Por otro lado, cuando la Mordenita actúa como soporte tanto de centros ácidos como de metálicos, la conversión aumenta hasta un 50%, en el caso del catalizador acidificado según Lázaro y cols. (1990) y, prácticamente, hasta el mismo valor para el acidificado con HCl 3 M 5 h 10 ml/g 70°C; aunque, en este último caso, la conversión es superior a temperaturas por debajo de 300°C e inferior a temperaturas superiores. Los valores de selectividad son ligeramente superiores en el catalizador acidificado bajo patente.

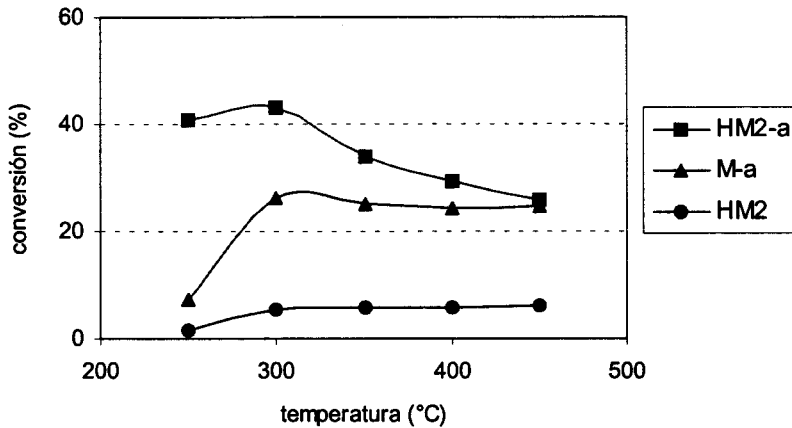
El efecto combinado de estas dos variables da lugar a valores de rendimiento que se presentan en las figuras 4.3 y 4.4.



**Figura 4.3** Rendimiento de catalizadores con Mordenita y Mordenita (HM1) como soporte

En ellas se observa, como era de esperar, un mayor rendimiento para los catalizadores bifuncionales, con un máximo para temperaturas en torno a 300°C, estando para ambos catalizadores, HM1-a y HM2-a, en 49 y 43%, respectivamente. Para los catalizadores obtenidos con el soporte acidificado con HCl bajo patente (HM1), la influencia de la temperatura es más acusada, probablemente debido a la disminución de conversión observada en la figura 4.1.

La diferencia fundamental entre ambos consiste en que el soporte preparado según Lázaro y cols. (1990) ha sufrido un tratamiento hidrotérmico posterior al tratamiento con ácido, que origina nuevos centros ácidos de Lewis.



*Figura 4.4 Rendimiento de catalizadores con Mordenita y Mordenita (HM2) como soporte*

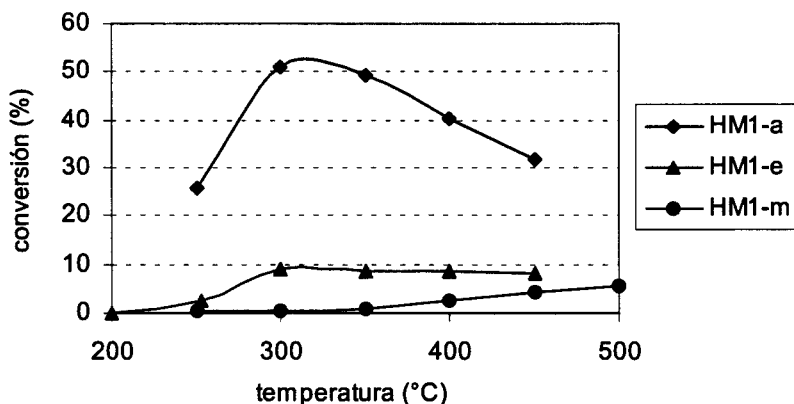
Este proceso de acidificación produce desaluminización, pero origina una proporción adecuada entre centros ácidos de Brönsted y de Lewis. Numerosos autores han comprobado un aumento sinérgico de la acidez por interacción entre los centros ácidos de Brönsted y de Lewis, cuando estos se encuentran en una proporción determinada (Fajula y cols., 1993) (Hong y cols., 1994) (Gruver y cols., 1996).

Lázaro y cols. (1991) encontraron el máximo rendimiento hacia isopentano, utilizando Pt-H-Mordenita, cuando la zeolita se trató primero con ácido y después con vapor. El tratamiento directo con ácido, desaluminiza la zeolita, pero elimina el aluminio extra-estructural, relacionado con los centros ácidos de Lewis. El tratamiento con vapor produce, normalmente, una cantidad excesiva de aluminio extra-estructural que puede bloquear los canales de la zeolita. Un lavado con ácido, posterior al tratamiento con vapor, puede "limpiar" los canales del exceso de aluminio extra-estructural.

De esta forma se consigue controlar la cantidad de este tipo de aluminio y conseguir un efecto sinérgico de éstos sobre los centros ácidos de Brönsted (aluminios estructurales), tal como se ha descrito para la Mordenita (Mirodatos y Barthomeuf, 1981), Faujasita (Corma y cols., 1988) y ZSM-5 (Lázaro y cols., 1990) (Corma y cols., 1995). Este efecto sinérgico puede explicar la actividad superior de las muestras desaluminadas por tratamiento con ácido y posterior

tratamiento con vapor. El óptimo se encontró para una relación entre aluminio estructural/aluminio extra-estructural igual a 3 (Lázaro y cols, 1991).

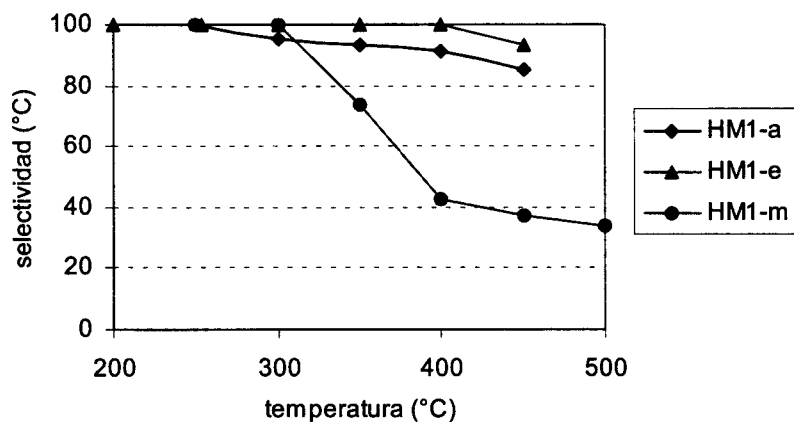
Estos resultados han sido obtenidos sólo con catalizadores en que el platino se ha introducido por impregnación acuosa, por lo que sería interesante comparar con los obtenidos cuando se utiliza otro método de introducción del metal. Así, en las figuras 4.5 y 4.6 se presentan las conversiones y selectividades cuando se utilizan tres métodos de introducción de platino: impregnación acuosa, impregnación etanólica y microemulsión en Mordenita acidificada bajo condiciones dadas por Lázaro y cols. (1990).



**Figura 4.5** Conversión de Mordenita en función del método de introducción de platino

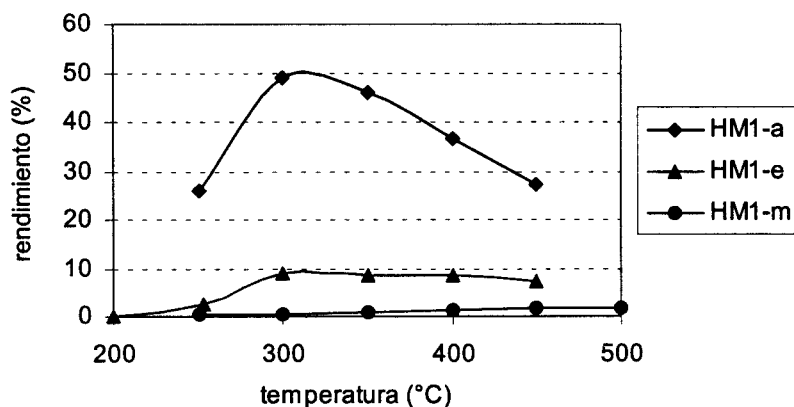
Se observa que la conversión más baja se obtiene para el catalizador preparado por microemulsión que, además, sólo da selectividades apreciables a baja temperatura, aumentando el cracking rápidamente cuando ésta pasa de 300°C.

Cuando se utiliza la impregnación en etanol, la selectividad mejora considerablemente pero la conversión sigue siendo baja, mientras que para la impregnación acuosa, la selectividad es prácticamente la misma pero la conversión aumenta, dando un valor máximo para una temperatura próxima a 300°C.



**Figura 4.6** Selectividad de Mordenita en función del método de introducción de platino

En lo que respecta al rendimiento, los resultados se presentan en la figura 4.7, donde se observa cómo éstos son claramente superiores para el catalizador preparado por impregnación acuosa, con un máximo de 49% a 300°C, que disminuye hasta el 27% a 450°C.



**Figura 4.7** Rendimiento de Mordenita en función del método de introducción de platino

Según Boutonnet y cols. (1987), la introducción de surfactante, cuando se utiliza la técnica basada en la formación de una microemulsión, no disminuye la actividad de los catalizadores estudiados para hidrogenación de



1-buteno. Aunque se podría pensar que estas grandes moléculas pudieran actuar como veneno, los tratamientos posteriores (lavado con alcohol y secado a 120°C), son suficientes para eliminar el efecto que estas sustancias pudieran producir. Sin embargo, los resultados obtenidos en nuestro trabajo, parecen indicar que estos tratamientos posteriores no son suficientes para eliminar el surfactante y otros reactivos utilizados durante la preparación.

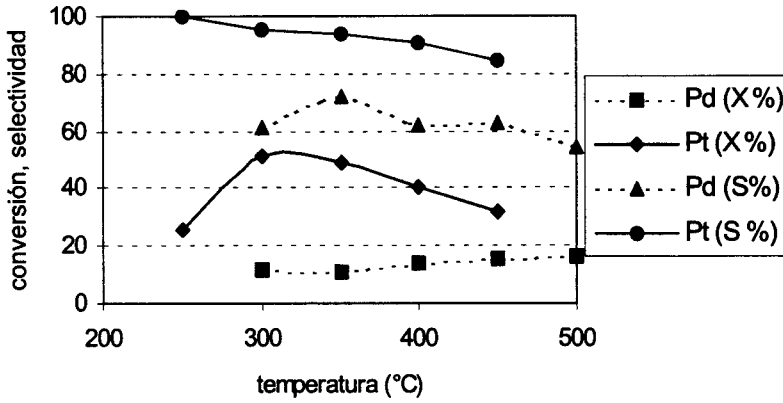
El que los catalizadores preparados por impregnación en etanol ofrezcan un rendimiento tan inferior con respecto a los preparados por impregnación acuosa, podría deberse al hecho de que la mayor dispersión (según Boutonnet y cols, 1987) obtenida con una impregnación no acuosa, podría necesitar temperaturas de reducción superiores. Además, Regali (1997) preparó catalizadores de platino sobre  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  utilizando microemulsiones y comprobó la necesidad de un tratamiento térmico posterior a la deposición de platino, para poder descomponer y eliminar todo el surfactante retenido en el catalizador, ya que el lavado con etanol y el secado, no eran suficientes para conseguirlo. Este tratamiento consistió en un calcinado con aire a 600°C durante 6 horas.

Con objeto de comprobar si el cambio de metal mejora el rendimiento de la reacción, se ha utilizado paladio como soporte de centros metálicos, y en la figura 4.8 se presenta la conversión y selectividad cuando se utiliza este metal así como platino.

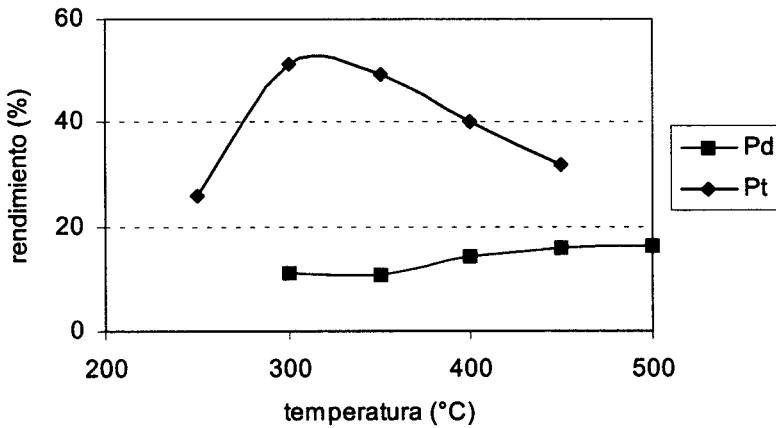
Los catalizadores con platino presentan una mayor conversión y selectividad que los de paladio para la reacción en estudio, lo que da lugar a un rendimiento superior, como se observa en la figura 4.9, de acuerdo con los resultados de Zhang y cols. (1995) para ZSM-5.

Así, el máximo rendimiento cuando se utiliza paladio es de un 10%, mientras que para el platino se obtiene un valor de 49% para 300°C, a pesar de que, a partir de ese momento, disminuye rápidamente con la temperatura.

El bajo rendimiento cuando se utiliza un catalizador bifuncional de paladio, puede explicarse por la influencia de la etapa de reducción previa a la reacción.



**Figura 4.8** Conversión y selectividad en función del tipo de metal noble: catalizadores HMI-a (platino: -) y HMI-o (paladio: ...)



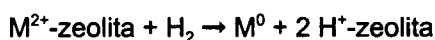
**Figura 4.9** Rendimiento en función del tipo de metal noble catalizadores HMI-a (platino) y HMI-o (paladio)

Koradia y cols. (1980) han señalado la importancia de la temperatura de reducción sobre la actividad de los catalizadores Pd-H-Mordenita, encontrando los resultados que se muestran en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3** Efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad

<b>T reducción (°C)</b>	<b>i-C5/C5</b>	<b>Selectividad a i-C5 (%)</b>
0,6% Pd; 260°C; 31,67 kg/cm <sup>2</sup> ; H <sub>2</sub> /C5 = 1,81; 1 cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ·h; 20 cm <sup>3</sup> cat.		
227	0,524	97,7
308	0,640	97,8
354	0,656	97,9

Si la temperatura de reducción no es suficientemente alta, el equilibrio redox del sistema:

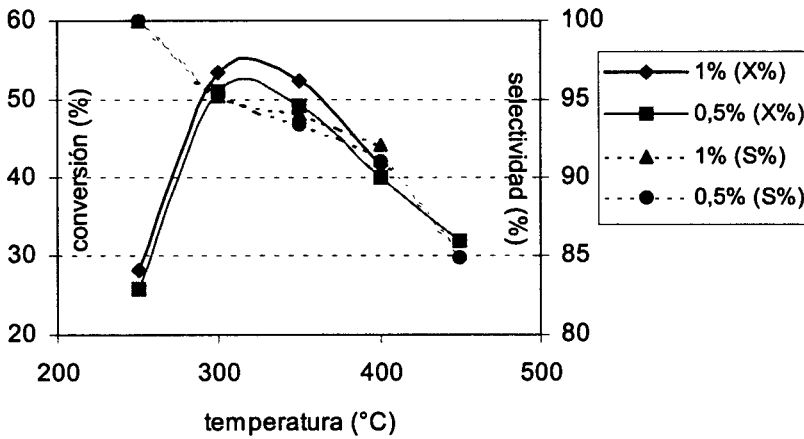


será reversible. Los resultados de la tabla 4.3 sugieren que, con una temperatura de reducción inferior a 354°C, los iones paladio no están suficientemente reducidos. Si la temperatura de reducción aumentara en exceso, por encima de este valor, los átomos metálicos (M<sup>0</sup>), migrarían a la superficie externa de los cristales de zeolita formando agregados (Minachev e Isakov, 1967). Esto podría explicar el bajo rendimiento encontrando en este trabajo para el mismo soporte, ya que la reducción ha tenido lugar a 275°C.

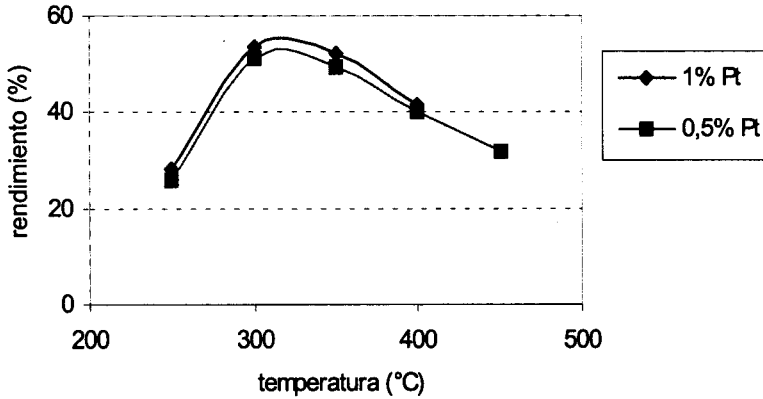
La relación entre los centros ácidos y metálicos es importante para obtener una actividad hacia la isomerización óptima. Este parámetro se puede variar mediante la introducción de diferentes concentraciones de metal sobre soportes con la misma acidez. Con este objetivo se ha estudiado la actividad de un catalizador al que se ha introducido un 1% de platino en Mordenita acidificada según las condiciones de la patente (HM1). En la figura 4.10 se presentan los valores de conversión y selectividad encontrados cuando se utiliza este material, junto con los relativos al mismo catalizador pero con 0,5% de platino.

Se observa que existe muy poca diferencia entre ambos catalizadores, con máximos de conversión sobre los 300°C y una pérdida acusada de selectividad debido a una mayor incidencia de las reacciones de craqueo a medida que aumenta la temperatura.

En lo que respecta al rendimiento, figura 4.11, sólo se observa un ligero aumento de, aproximadamente, un 2%, al duplicar la concentración de platino, por lo que la concentración óptima se puede tomar sobre un 0,5%, ya que esta escasa mejoría no justifica el exceso del metal.



**Figura 4.10** Conversión y selectividad en función de la concentración de platino. Catalizadores HM1-a (0,5% platino) y HM1-a1 (1% platino)



**Figura 4.11** Rendimiento en función de la concentración de platino catalizadores HM1-a (0,5 % platino) y HM1-a1 (1% platino)

Por tanto, el rendimiento máximo obtenido ha sido para el catalizador H-M1-a1 (51%) que contiene un 1% de platino, muy cercano al 49% que se obtiene para un 0,5% y ligeramente inferior al resultado que ofrece el catalizador comercial isopar, del 58%; aunque este último se obtiene a 250°C y los anteriores a 300°C.

#### 4.1.2 ZSM-5 como soporte

Análogamente al estudio realizado para la Mordenita, se realizó otro para la zeolita comercial ZSM-5, utilizando dos relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  diferentes, ZSM-5(a) con una relación de 25 y ZSM-5(b) cuya relación era de 98. En ambos casos se determinaron la selectividad, conversión y rendimiento para el estudio del material como soporte de centros metálicos, ácidos o ambos y en la tabla 4.4 se presentan las especificaciones de los catalizadores estudiados.

*Tabla 4.4 Catalizadores estudiados con ZSM-5 como soporte*

Catalizador	tratamiento ácido (HCl)	Introducción de Pt		código
		%	técnica	
<i>ZSM-5 como soporte de centros metálicos</i>				
Pt-ZSM-5 (a)	—	0,5	impr. ac.	Za-a
Pt-ZSM-5 (b)	—	0,5	impr. ac.	Zb-a
<i>ZSM-5 como soporte de centros ácidos</i>				
H-ZSM-5 (a)	0,6 M 4,5 h 10 ml/g Tamb	—	—	HZa1
H-ZSM-5 (a)	3 M 5 h 10 ml/g 70°C	—	—	HZa2
H-ZSM-5 (b)	0,6 M 4,5 h 10 ml/g Tamb	—	—	HZb1
<i>ZSM-5 como soporte de centros ácidos y metálicos</i>				
Pt-H-ZSM-5 (a)	0,6 M 4,5 h 10 ml/g Tamb.	0,5	impr. ac.	HZa1-a
Pt-H-ZSM-5 (a)	0,6 M 4,5 h 10 ml/g Tamb.	1,0	impr. ac.	HZa1-a1
Pt-H-ZSM-5 (a)	0,6 M 4,5 h 10 ml/g Tamb.	1,0	microem..	HZa1-m1
Pt-H-ZSM-5 (a)	3 M 5 h 10 ml/g 70°C	0,5	impr. ac.	HZa2-a
Pt-H-ZSM-5 (b)	0,6 M 4,5 h 10 ml/g Tamb.	0,5	impr. ac.	HZb1-a

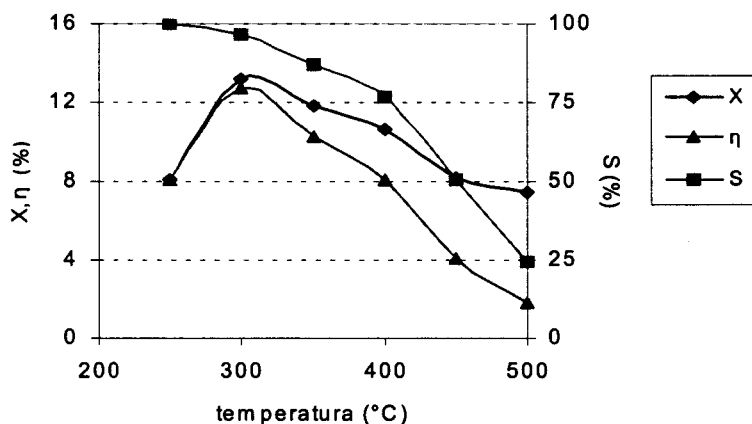
Los valores de conversión, selectividad y rendimiento obtenidos se presentan en la tabla 4.5

Dadas las características estructurales del material, con diámetro de poros inferior a 5 Å, se produce una restricción de la difusión de las moléculas de iso-pentano, provocando que puedan ser transformadas y aumentando así la selectividad hacia el cracking en lugar de hacia la isomerización.

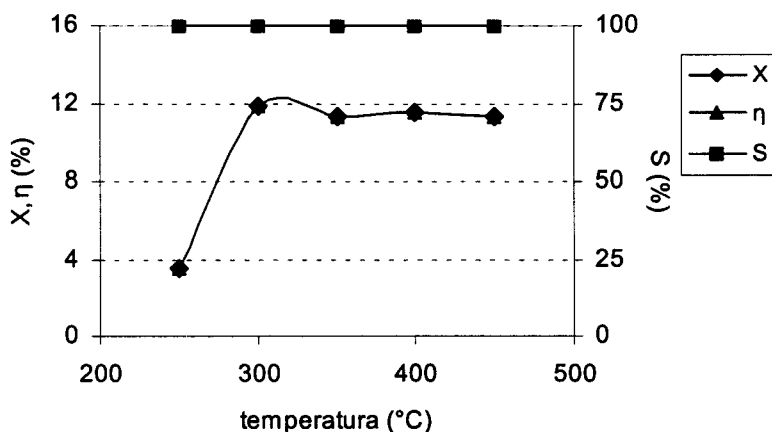
**Tabla 4.5** *Conversión, selectividad y rendimiento para catalizadores con ZSM-5 como soporte*

<i>T (°C)</i>	<i>C %</i>	<i>S %</i>	<i>R %</i>	<i>C %</i>	<i>S %</i>	<i>R %</i>
	<i>Za-a</i>			<i>Zb-a</i>		
250	8,1	100,0	8,1	3,5	100,0	3,5
300	13,2	96,5	12,8	11,8	100,0	11,8
350	11,8	87,0	10,3	11,3	100,0	11,3
400	10,6	76,5	8,1	11,6	100,0	11,6
450	8,1	50,7	4,1	11,3	100,0	11,3
500	7,5	24,5	1,8	—	—	—
	<i>HZa1</i>			<i>HZa2</i>		
250	7,9	25,6	2,0	66,1	7,7	5,1
300	60,9	8,8	5,3	65,1	8,1	5,3
350	52,4	9,3	4,9	62,1	8,6	5,3
400	49,8	9,3	4,6	62,5	8,3	5,2
450	49,6	9,6	4,8	61,3	8,6	5,3
500	50,7	9,4	4,8	—	—	—
	<i>HZb1</i>			<i>HZb1-a</i>		
250	0,2	100,0	0,2	1,8	100,0	1,8
300	0,1	100,0	0,1	5,1	100,0	5,1
350	0,3	100,0	0,3	6,1	100,0	6,1
400	—	—	—	5,5	100,0	5,5
450	—	—	—	—	—	—
	<i>HZa2-a</i>			<i>HZa1-a</i>		
250	15,9	96,5	15,3	67,9	98,6	67,0
300	46,0	75,7	34,8	66,6	91,6	60,7
350	65,1	75,0	48,8	60,2	89,2	53,7
400	71,3	69,2	49,4	51,7	84,9	43,9
450	66,9	64,5	43,1	37,3	73,0	27,2
500	—	—	—	27,1	63,4	17,2
	<i>HZa1-a1</i>			<i>HZa1-m1</i>		
250	70,5	93,9	66,2	0,6	28,3	0,2
300	75,6	59,2	44,7	1,1	32,9	0,4
350	78,7	49,0	38,6	1,0	33,8	0,3
400	73,1	70,8	51,8	0,6	70,8	0,4

En las figuras 4.12 y 4.13 se han representado los valores de conversión, rendimiento y selectividad para ambas zeolitas, ZSM-5(a) y ZSM-5(b) (códigos Za-a y Zb-a), cuando éstas actúan como soporte de centros metálicos.



**Figura 4.12** Rendimiento, conversión y selectividad catalizador Za-a

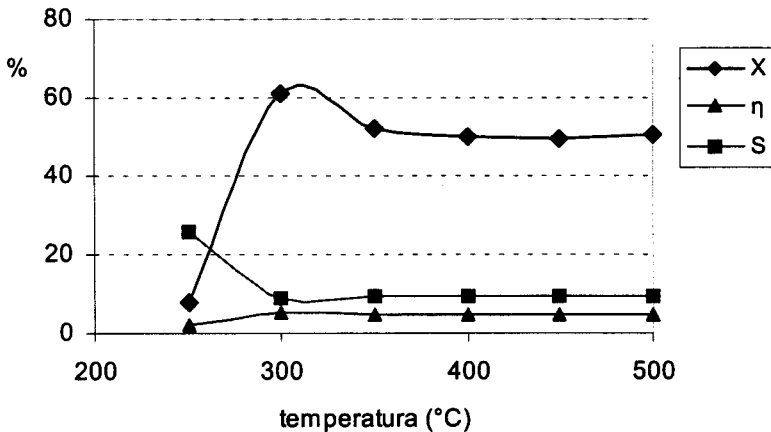


**Figura 4.13** Rendimiento, conversión y selectividad catalizador Zb-a

Como se puede observar en la figura 4.12, la conversión de la reacción pasa por un máximo (aproximadamente a 300°C) para posteriormente disminuir, en el caso del soporte ZSM-5(a), y mantenerse constante para el ZSM-5(b).

En lo que respecta al rendimiento hacia iso-pentano, se observa que para el soporte con menor relación Si/Al, éste pasa por un máximo, en torno a 300°C, dando un valor de, aproximadamente 13%, para luego disminuir, progresivamente, a temperaturas superiores. Por el contrario, el soporte con mayor relación Si/Al llega a 12% de rendimiento a unos 300°C y se mantiene en este valor con el aumento de temperatura. Esto podría deberse a que la zeolita ZSM-5(a), con relación Si/Al menor y, por tanto, mayor concentración de aluminio y por ello, de centros ácidos, provoque la transformación del iso-pentano formado hacia productos de cracking, disminuyendo, como se puede ver en la figura 4.12, la selectividad hacia iso-pentano.

Cuando estas zeolitas son utilizadas, solamente, como soporte de centros ácidos, se presenta en la figura 4.14, los resultados obtenidos del estudio propuesto en la tabla 4.4 para el catalizador ZSM-5(a), ya que con el soporte ZSM-5(b) no se ha obtenido, prácticamente, conversión.

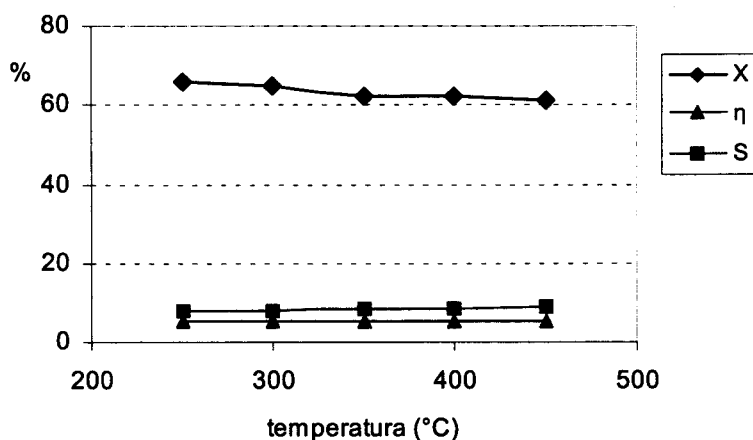


**Figura 4.14** Rendimiento, conversión y selectividad catalizador HZa1

El bajo rendimiento alcanzado por el catalizador anterior, a pesar de presentar una conversión de hasta un 60%, parece indicar que, o bien el grado de acidez del soporte no es suficiente para catalizar la reacción de isomerización o potencia las reacciones de craqueo frente a la isomerización. Esta baja actividad también se pone de manifiesto para el soporte HZSM-5(b), cuya concentración de centros ácidos es menor, mostrándose totalmente inactivo, tanto para el craqueo como para la isomerización.

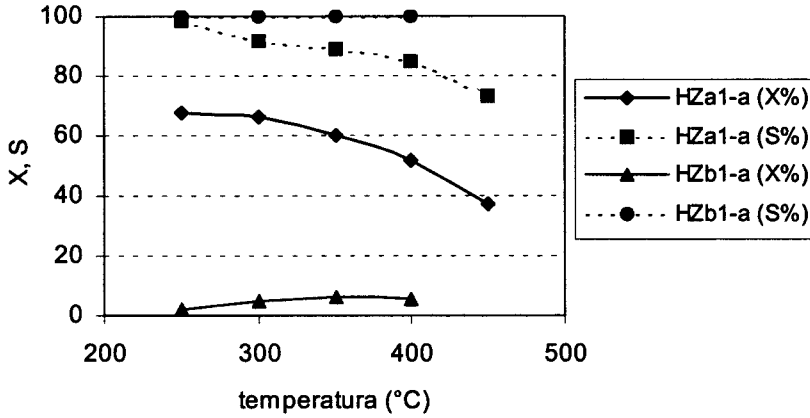


La misma zeolita puede ser sometida a tratamientos ácidos diferentes, lo que podría dar lugar a diferente actividad. Así, cuando se comparan los resultados de las figuras 4.14 y 4.15, correspondientes a catalizadores con el mismo soporte ZSM-5(a) sometida a tratamientos de acidificación diferentes, más suave y más severo, respectivamente, se observa como el catalizador que ha sido acidificado bajo condiciones más severas, da lugar a conversiones más altas pero presenta valores de selectividad inferiores, debido a que su mayor concentración de centros ácidos está catalizando las reacciones de craqueo.



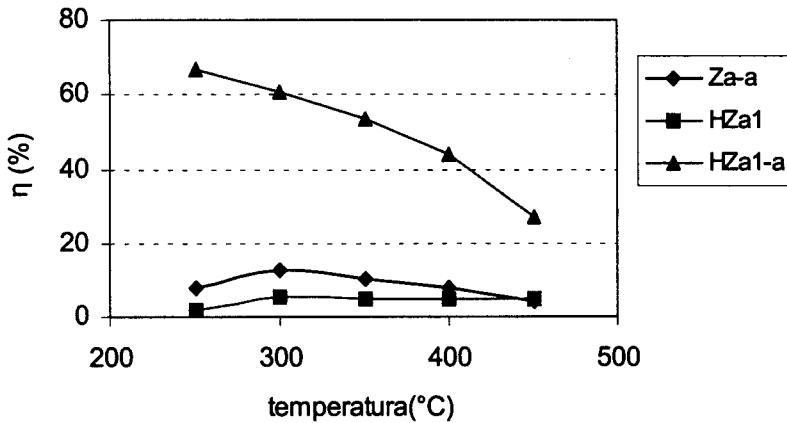
*Figura 4.15 Rendimiento, conversión y selectividad catalizador HZa2*

También se han utilizado las dos zeolitas ZSM-5(a) y ZSM-5(b) como catalizadores bifuncionales, actuando como soporte de centros ácidos y metálicos. En primer lugar se puede comprobar su comportamiento cuando se han acidificado según el mismo tratamiento y con 0,5% de platino, introducido por impregnación acuosa. En la figura 4.16 se presentan la conversión y la selectividad obtenidas con ambos catalizadores, observándose como para el ZSM-5(b), la selectividad es del 100%, lo que indica que no se están formando productos de cracking, debido a su baja concentración de centros ácidos, mientras que para el soporte ZSM-5(a), con mayor concentración de centros ácidos, presenta una selectividad que disminuye con la temperatura al aumentar los productos de cracking. La conversión para el catalizador con ZSM-5(b) es muy baja y para aquel con ZSM-5(a) presenta un máximo a 250°C, disminuyendo con la temperatura.

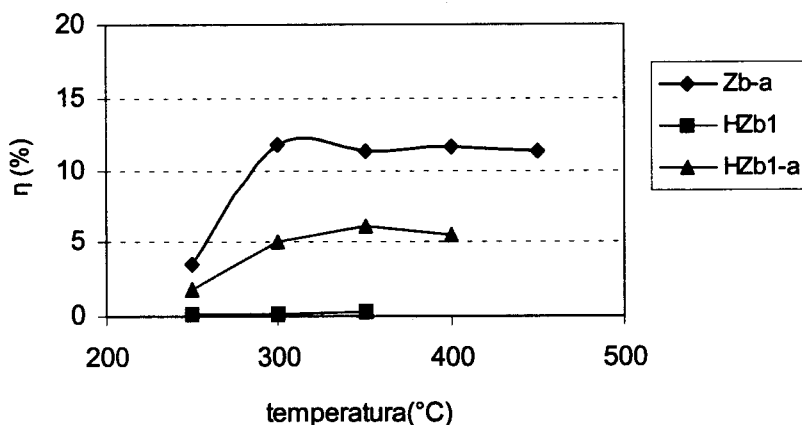


**Figura 4.16** Conversión y selectividad para catalizadores bifuncionales Pt-H-ZSM-5(a) y Pt-HZSM-5(b)

En las figura 4.17 y 4.18 se presentan los valores de rendimiento obtenidos con las zeolitas ZSM-5(a) y ZSM-5(b) como soporte de centros metálicos o como soporte de centros ácidos o como soporte de ambos.



**Figura 4.17** Rendimiento para zeolita ZSM-5(a) como soporte

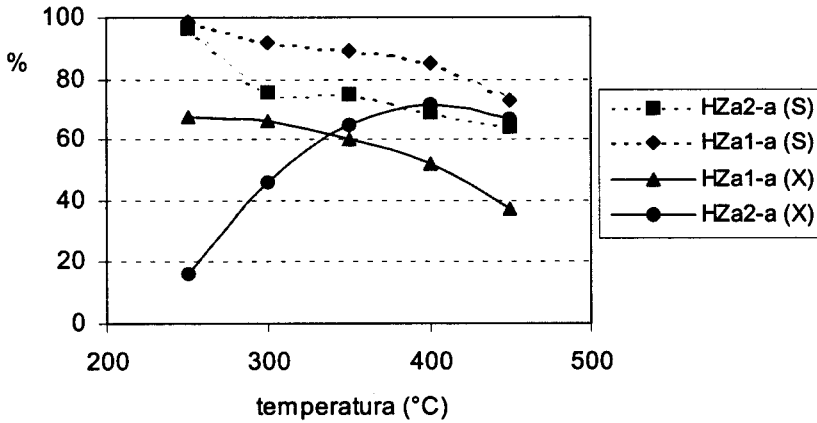


**Figura 4.18** Rendimiento para zeolita ZSM-5(b) como soporte

Se observa como, para la ZSM-5(a), los rendimientos son muy superiores cuando ésta actúa como catalizador bifuncional, es decir, como soporte de centros ácidos y metálicos al mismo tiempo, alcanzando un valor de 61%.

Por el contrario, el análisis del rendimiento obtenido para los catalizadores con ZSM-5(b) como soporte, muestra con los mejores resultados se obtienen con el catalizador sólo con centros metálicos (12% a 300°C). Esto indicaría que la baja concentración de centros ácidos en el catalizador bifuncional, relacionada con la baja concentración de aluminio, después de la acidificación, no es suficiente para que la reacción transcurra por un mecanismo bifuncional. Por tanto, la zeolita con un mayor porcentaje en aluminio es la más indicada para la reacción.

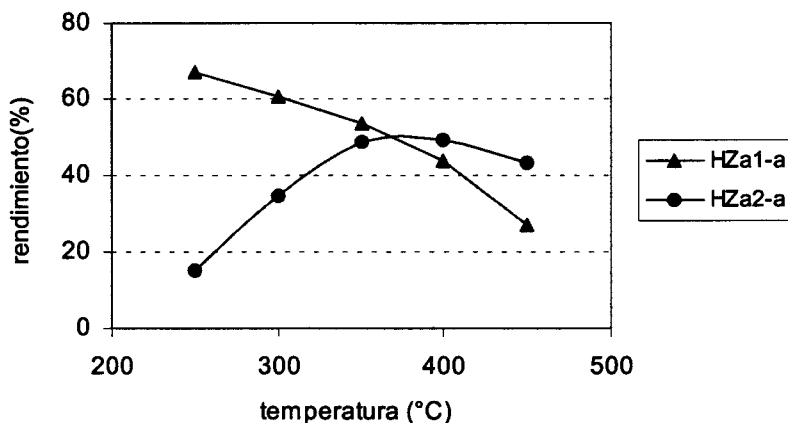
Una vez comprobado cuál es el mejor soporte se puede estudiar la influencia del tratamiento ácido y así, en la figura 4.19, se presenta la conversión y selectividad obtenida para el catalizador Pt-H-ZSM-5(a), con un soporte acidificado con dos tratamientos de diferente severidad, observándose como la conversión depende de la temperatura de reacción.



**Figura 4.19** Conversión y selectividad en función del grado de acidez del catalizador Pt-H-ZSM-5(a)

Así a temperaturas inferiores a 350°C, la zeolita acidificada bajo condiciones más suaves presenta una mayor conversión, mientras que a partir de esa temperatura, es la tratada bajo condiciones más severas la que da lugar a mayor conversión. La selectividad de los catalizadores es inferior al 100% y va disminuyendo con el aumento de temperatura, debido a una mayor incidencia de las reacciones de craqueo, y en cualquier caso, es inferior para el material más ácido, como era de esperar.

En la figura 4.20 se analiza cómo varía el rendimiento y se observa el mismo efecto que para la conversión, presentando la zeolita acidificada con menos severidad rendimientos superiores. El que el catalizador tratado con ácido de mayor concentración y a temperatura superior a la ambiente (HZa2-a) muestre rendimientos inferiores puede deberse a que se está produciendo un aumento de las reacciones de cracking, debido a un aumento de la fuerza de los centros ácidos, ya que éste catalizador se encuentra más desaluminizado (según los resultados del Capítulo 3) y por tanto los centros ácidos se encuentran más alejados unos de otros, lo que aumenta la fuerza ácida de éstos. Esto está de acuerdo con los resultados encontrados por Ribeiro y cols. (1982b).



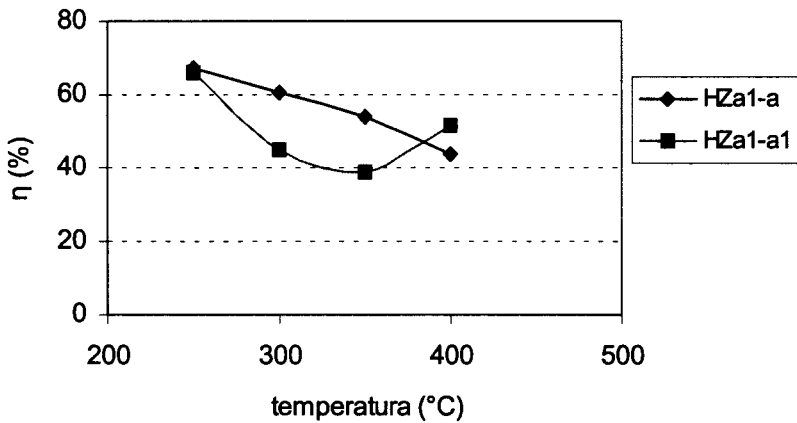
**Figura 4.20** Rendimiento en función del grado de acidez del catalizador Pt-H- ZSM-5(a)

También se ha estudiado la actividad del catalizador Pt-H-ZSM-5(a), con soporte acidificado bajo las condiciones menos severas, introduciendo un 1% de platino por impregnación por microemulsión (HZa1-m), encontrándose una actividad inapreciable, en torno al 1% a temperaturas de 300-350°C.

También se ha analizado la influencia de la concentración de platino, comparando el rendimiento obtenido con 0,5 y 1%, en catalizadores bifuncionales con ZSM-5(a), acidificados bajo las condiciones menos severas, códigos HZa1-a y HZa1-a1, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.21, e indican que con un 1% de platino obtenemos un catalizador menos activo hacia la isomerización, excepto para temperaturas superiores a 400°C, que serían desfavorables termodinámicamente y para mantener la estabilidad del catalizador. Por tanto está justificado trabajar a concentraciones de 0,5%.

#### 4.1.3 Comparación entre Mordenita y ZSM-5

Se puede ahora establecer una comparación entre las dos zeolitas comerciales, lo que se ha llevado a cabo con los catalizadores bifuncionales de Mordenita, HM2-a, y ZSM-5, HZa1, ambos con 0,5%, introducido por impregnación en agua sobre las respectivas zeolitas, acidificadas según los tratamientos indicados en la tablas 4.1 y 4.4.



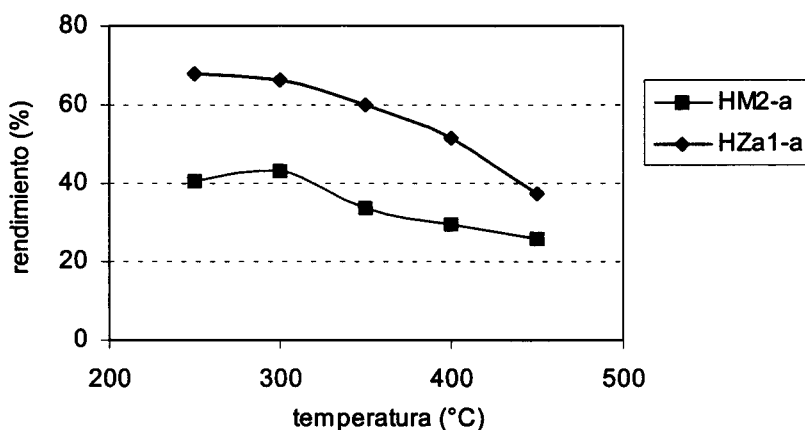
**Figura 4.21** Rendimiento en función del porcentaje de platino  
0,5% →HZa1-a 1% →HZa1-a1

En la figura 4.22 se presentan los rendimientos hacia iso-pentano, encontrando que el catalizador con ZSM-5 da lugar a valores hasta un 5% superiores a temperaturas bajas. Esta diferencia en los rendimientos podría deberse a la distinta estructura porosa y dimensiones de poros de ambas zeolitas, cuyos valores se presentan en la tabla 4.6.

**Tabla 4.6** Sistema poroso de la Mordenita y ZSM-5

zeolita	estructura	dimensiones (Å)
Mordenita	bidimensional	6,5 x 7,0 2,6 x 5,7
ZSM-5	tridimensional	5,3 x 5,6 5,1 x 5,5

Así, el tamaño más pequeño de los poros de la ZSM-5 es de 5,1 Å, que comparado con el diámetro de la molécula de n-pentano (5 Å), hace que ésta presente una difusión restringida, teniendo así tiempo suficiente para ser transformada.

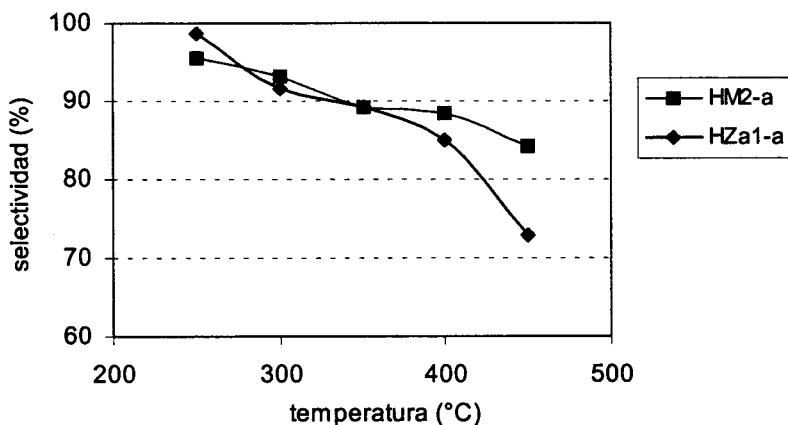


**Figura 4.22** Rendimiento para catalizadores bifuncionales con Mordenita o ZSM-5

Por el contrario, los catalizadores con H-Mordenita como soporte, presentan un tamaño de poros superior. Los canales en los que puede entrar la molécula de n-pentano tienen unas dimensiones de  $7 \times 6,5 \text{ \AA}$  (como ejes mayor y menor de una elipse), que permiten una difusión con menos restricciones, lo que disminuye la actividad del catalizador. En la tabla 4.6 se indican las dimensiones de los poros en la Mordenita y en la ZSM-5.

Por otro lado, la estructura monodimensional de la Mordenita produce una rápida desactivación. Incluso una sola molécula de coque puede bloquear el acceso de las moléculas de reactivo a los centros ácidos de un canal. Esto no se produce cuando la difusión se produce tridimensionalmente, como en el caso de la ZSM-5 (Giannetto y cols, 1990).

Estos efectos se reflejan en la selectividad hacia iso-pentano, con valores que se encuentran en la figura 4.23, donde se observa como para temperaturas superiores a  $350^\circ\text{C}$ , la selectividad hacia la isomerización es menor para el catalizador con ZSM-5 como soporte. Las limitaciones difusionales del iso-pentano en la estructura porosa de esta zeolita, pueden favorecer su craqueo. El mayor rendimiento obtenido con este catalizador se debe a que ofrece mayor conversión.



**Figura 4.23** Selectividad para catalizadores bifuncionales con Mordenita o ZSM-5

#### 4.1.4 Influencia de etapa de calcinado

El propósito de calcinar soportes impregnados consiste en fijar la estructura química del precursor antes de realizar la activación final (como reducción), a la que sucederá la reacción. Asimismo, la calcinación puede ser útil para ajustar las características superficiales de la sustancia depositada y obtener así unas propiedades catalíticas óptimas (Le Page, 1987).

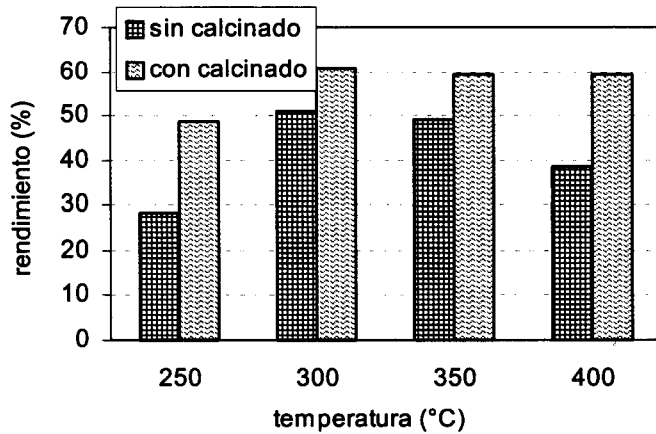
La etapa de calcinado ejerce una gran influencia sobre la actividad de los catalizadores de isomerización, así Gray y Cobb (1975) estudiaron la influencia de la temperatura de calcinado sobre la actividad de un catalizador con Mordenita como soporte para la hidroisomerización de n-pentano. Los resultados obtenidos mostraron una conversión máxima para temperaturas de calcinado comprendidas entre 450 y 550°C; así como una disminución brusca de actividad para temperaturas comprendidas fuera del rango anterior.

En este trabajo hemos estudiado la influencia de una etapa de calcinado, previa a la reducción, sobre la actividad de catalizadores con Mordenita y ZSM-5 como soporte. El estudio se ha realizado sobre catalizadores con 1% de platino, introducido por tres técnicas distintas: impregnación en agua, en etanol y por microemulsión.

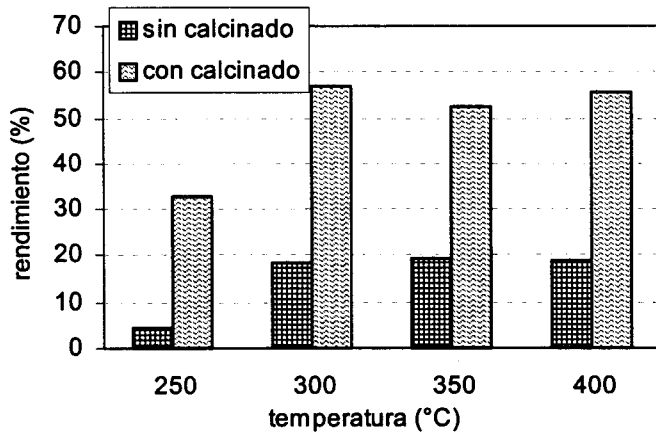


4.1.4.1 Mordenita como soporte

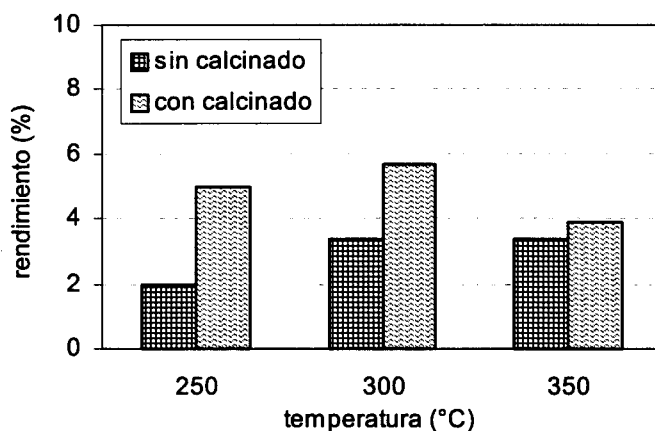
La etapa de calcinado se realizó a 550°C durante 4 horas, previamente a la reducción del catalizador. En las figuras 4.24 a 4.26 se comparan los resultados de rendimiento hacia iso-pentano a distintas temperaturas de reacción, para catalizadores Pt-H-Mordenita, en los que el platino se ha introducido por impregnación en agua, en etanol y por microemulsión, respectivamente.



**Figura 4.24** Rendimiento con catalizadores Pt-H-Mordenita (1% Pt, agua)(acidificación: patente ★)



**Figura 4.25** Rendimiento con catalizadores Pt-H-Mordenita (1% Pt, etanol)(acidificación: patente ★)

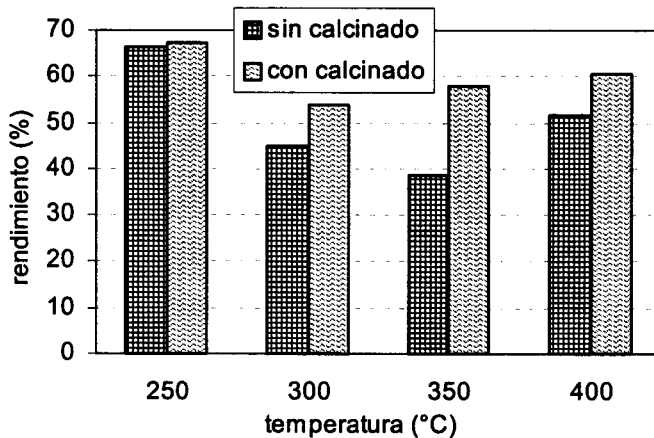


**Figura 4.26** Rendimiento con catalizadores Pt-H-Mordenita (1% Pt, microemulsión)(acidificación: patente ★)

En todas ellas, y para todas las temperaturas de reacción estudiadas, se observa un incremento del rendimiento cuando se lleva a cabo la etapa de calcinado. Este incremento es muy elevado en el catalizador en que el platino se ha depositado por impregnación en etanol. El rendimiento máximo se obtiene con el catalizador en que el platino se ha introducido por impregnación en agua, a 300°C. Pero el mayor incremento se observa para la impregnación en etanol que pasa, al calcinar, de un 19% a un 58%, llegando a triplicar el obtenido sin calcinar, y a prácticamente igualar al resultado por Impregnación acuosa, que sigue siendo el método que da lugar a un catalizador con mayor rendimiento. Cuando se utiliza la microemulsión, los rendimientos siguen siendo bajos, como máximo un 6%, pero el calcinado duplica el valor a temperaturas de reacción de 250°C.

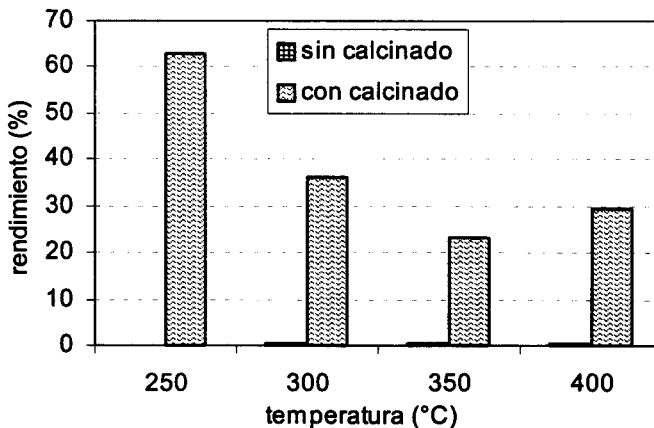
#### 4.1.4.2 Catalizadores con ZSM-5 como soporte

Las figuras 4.27 y 4.28 muestran el cambio en el rendimiento hacia isopentano, debido la calcinación, a distintas temperaturas, con catalizadores Pt-H-ZSM-5(a) (1% Pt) en los que el platino se ha introducido por impregnación en agua o por microemulsión, respectivamente. En ambas se observa un incremento del rendimiento con el calcinado, para todas las temperaturas de reacción estudiadas, aunque sólo muy ligero para el caso de impregnación acuosa.



**Figura 4.27** Rendimiento con catalizadores Pt-H-ZSM5(1) (1% Pt, agua)

El rendimiento pasa de ser prácticamente nulo a presentar un valor superior a 60% cuando se calcina el catalizador Pt-H-ZSM-5(a) con platino introducido por microemulsión. Esto está de acuerdo con los resultados de Regali (1997) que al preparar un catalizador de óxido de zirconio por microemulsión encontró que era necesaria una etapa de calcinación a 600°C durante 6 horas para que fuese activo, ya que este proceso elimina parte del surfactante que permanecía después del lavado con etanol.



**Figura 4.28** Rendimiento con catalizador Pt-H-ZSM-5(a-1) (1% Pt, microemulsión)

El que el catalizador con Mordenita como soporte, no presente un incremento tan elevado cuando se calcina, podría estar motivado por las limitaciones difusionales de las moléculas de surfactante, debidas a la estructura bidimensional de los poros de la Mordenita. La ZSM-5 está formada por una estructura tridimensional con poros de mayor sección, lo cual puede favorecer la eliminación de las moléculas de surfactante durante el calcinado.

## 4.2 ACTIVIDAD DE PUMITA COMO SOPORTE DE CENTROS ÁCIDOS Y METÁLICOS

Se han utilizado los materiales pumíticos seleccionados en el Capítulo 3, como soporte de centros tanto ácidos como metálicos, para obtener un catalizador bifuncional utilizado en la reacción de hidro-isomerización de n-pentano.

Se ha analizado, en primer lugar, la influencia de la acidez del soporte en la actividad de los materiales, utilizando condiciones de reacción análogas a las del estudio de las zeolitas sintéticas: tras la etapa de reducción, realizada con hidrógeno (30 ml/min, 60 minutos, 275°C), se hace pasar una mezcla gaseosa hidrógeno/n-pentano con una relación molar 5:1, velocidad espacial= 1 g n-pentano/g catalizador-hora. Se tomaron muestras de 0,25 ml, correspondientes al efluente que abandona el reactor, tras 10 minutos de reacción, y la temperatura de reacción se varió entre 300 y 550°C, analizando el producto cada 50°C.

El estudio se llevó a cabo introduciendo el metal por impregnación acuosa y los resultados de conversión, selectividad y rendimiento obtenidos se presentan en la tabla 4.7, para concentraciones de platino de 0,5% y 1%.

En general, la conversión de las reacciones es baja, aumentando ligeramente con la temperatura hasta valores máximos comprendidos entre 4 y 8%, cuando se introduce un 0,5% de platino (figura 4.29). Cuando la concentración de platino es mayor, figura 4.30, se produce el mismo comportamiento para los soporte con acidez baja, pero se invierte éste para el más ácido, dando conversiones del 30% que disminuyen al aumentar la

temperatura hasta un valor en torno al 6% a 500°C. Esto podría deberse a que este catalizador presenta una relación entre centros metálicos y ácidos alejada del óptimo para que se produzca la reacción de isomerización.

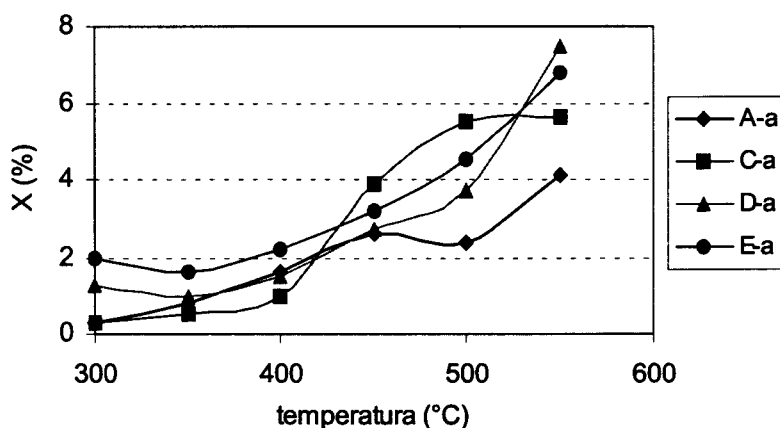


Figura 4.29 Conversión de catalizadores pumíticos en función de la acidez del soporte (0,5% platino)

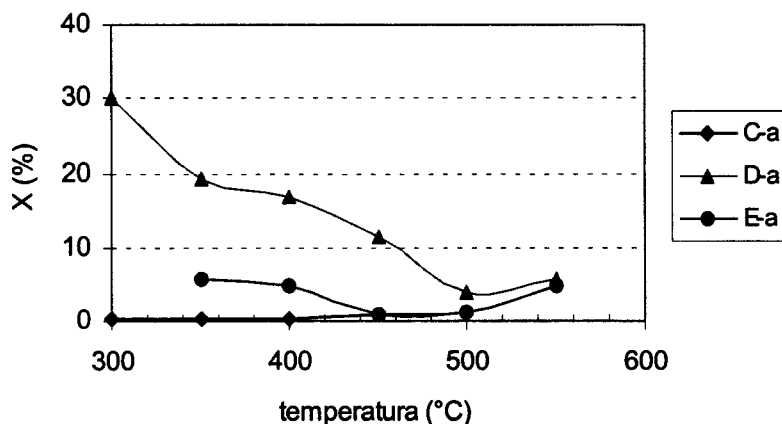
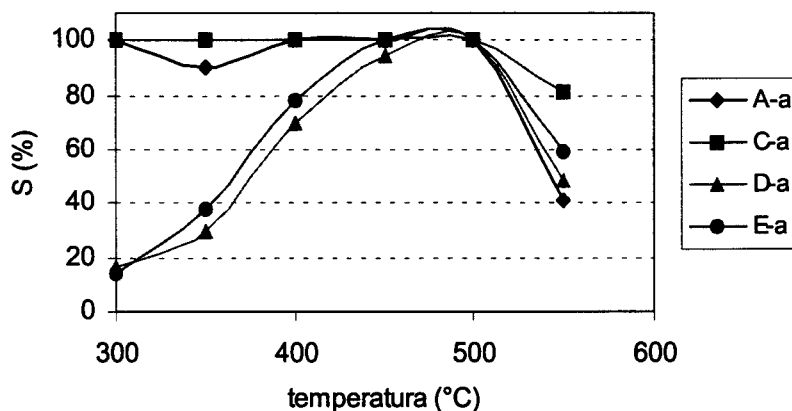


Figura 4.30 Conversión para catalizadores pumíticos en función de la acidez del soporte (1% platino)

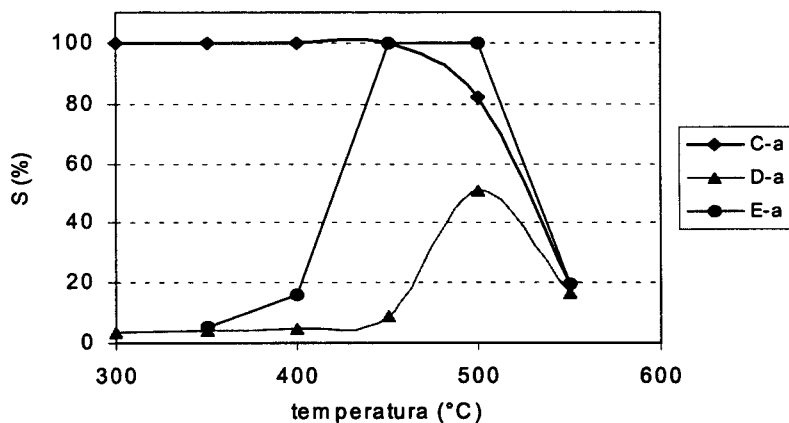
**Tabla 4.7** Conversión, selectividad y rendimiento para catalizadores bifuncionales pumita-Pt. Influencia del grado de acidez del soporte y % platino

		0,5% Pt			1% Pt		
		X (%)	S (%)	$\eta$ (%)	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)
A-a	300	0,3	100,0	0,3			
	350	0,8	90,5	0,7			
	400	1,7	100,0	1,7			
	450	2,6	100,0	2,6			
	500	2,4	100,0	2,4			
	550	4,1	43,3	1,8			
C-a	300	0,3	100,0	0,3	0,2	100,0	0,2
	350	0,5	100,0	0,5	0,2	100,0	0,2
	400	1,0	100,0	1,0	0,4	100,0	0,4
	450	3,9	100,0	3,9	0,8	100,0	0,8
	500	5,5	100,0	5,5	1,2	82,5	1,0
	550	5,6	80,9	4,5	4,9	19,6	1,0
D-a	300	1,3	16,8	0,2	30,1	3,6	1,1
	350	1,0	29,7	0,3	19,3	3,9	0,8
	400	1,5	69,5	1,0	16,9	4,5	0,8
	450	2,7	94,4	2,6	11,4	8,8	1,0
	500	3,7	100,0	3,7	2,0	51,1	1,0
	550	7,5	48,5	3,6	5,7	16,7	1,0
E-a	300	2,0	14,2	0,3	5,8	5,3	0,3
	350	1,6	38,0	0,6	—	—	—
	400	2,2	78,3	1,8	4,9	15,8	0,8
	450	3,2	100,0	3,2	0,9	100,0	0,9
	500	4,5	100,0	4,5	1,1	100,0	1,1
	550	6,8	59,4	4,0	4,9	19,4	1,0

Los materiales menos ácidos presentan selectividades hacia iso-pentano del 100% a temperaturas inferiores a 450°C, comenzando a disminuir a partir de entonces para las dos concentraciones de metal, como se observa en las figuras 4.31 y 4.32.



**Figura 4.31** Selectividad de catalizadores pumíticos en función del grado de acidez del soporte (0,5% platino)

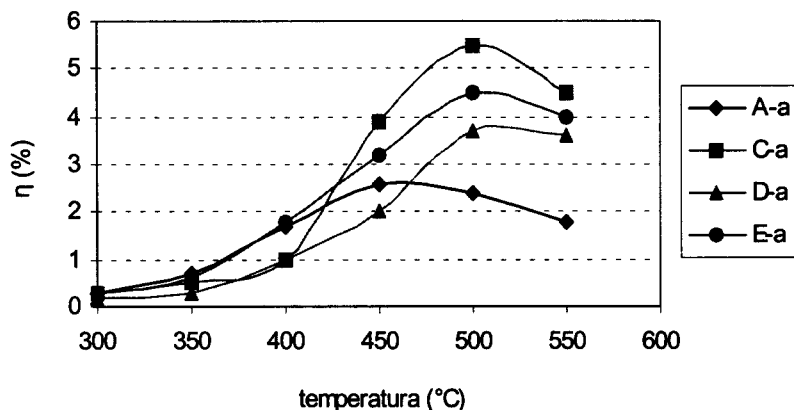


**Figura 4.32** Selectividad para catalizadores pumíticos en función del grado de acidez del soporte (1% platino)

Para los materiales con mayor acidez, se encuentra un máximo (100%) a temperaturas próximas a 450°C, con valores muy inferiores a otras

temperaturas. La selectividad máxima disminuye considerablemente cuando la concentración de platino es mayor, llegando a ser inferior al 50% para el material más ácido, a 500°C, debido a un aumento de los productos de craqueo.

Los rendimientos obtenidos se presentan en las figuras 4.33 y 4.34, encontrando que el material que da lugar a un mayor rendimiento es el menos ácido de los utilizados; éste se encuentra sobre un 6% cuando la concentración de platino es de un 0,5% y sobre el 1% para la concentración más alta.

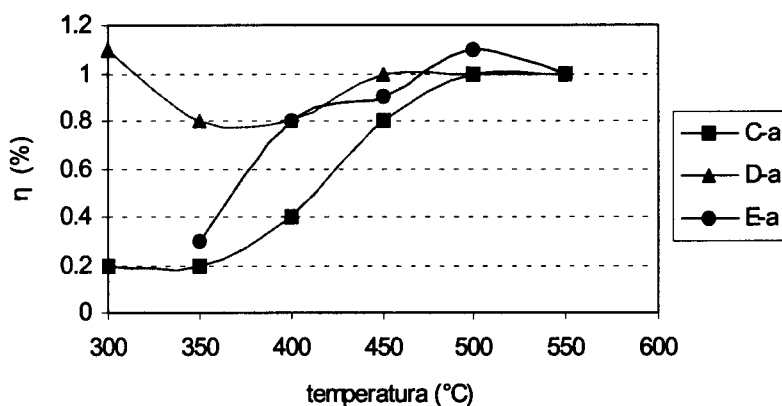


**Figura 4.33** Rendimiento de catalizadores pumíticos en función del grado de acidez del soporte (0,5% platino)

Excepto para el material D, cuando se introduce un 1% de platino, los rendimientos aumentan con la temperatura, con máximo sobre los 500°C. En el caso del material mencionado se obtiene un valor medio con ligeras desviaciones sobre el 1%.

El método de introducción de metal produce cambios en la acidez y área superficial del material, encontrando que la impregnación en etanol da lugar a una mayor fuerza de centros ácidos, mientras que la microemulsión produce una mayor concentración de centros ácidos, como se comprobó en el capítulo 3 de esta memoria (figura 3.49). Sobre esta base será interesante determinar cómo estos cambios afectan a la actividad del catalizador bifuncional obtenido.





**Figura 4.34** Rendimiento de catalizadores pum'ticos en función del grado de acidez del soporte (1% platino)

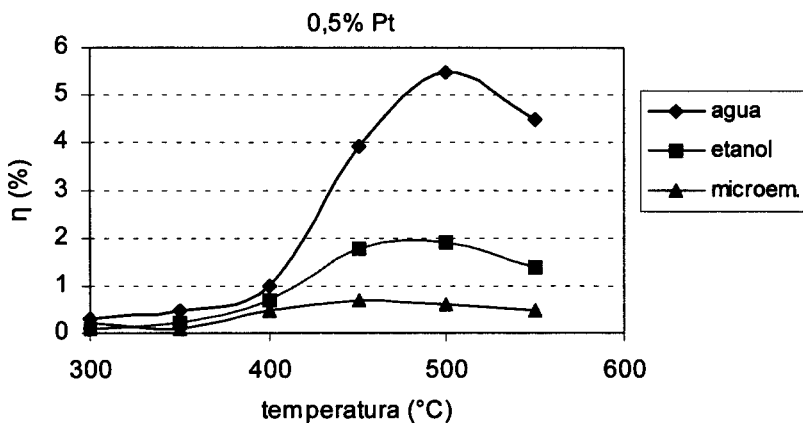
Se han utilizado materiales de pumita C con 0,5% y 1% de platino, introducido por impregnación con agua, etanol y por microemulsión. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.7 para la impregnación en agua, y en la 4.8 para los otros dos métodos.

Todos los métodos producen conversiones bajas, a pesar de que su selectividad a iso-pentano es del 100% hasta temperaturas de 450°C, a partir de ese momento los productos de craqueo comienzan a aumentar. En cualquier caso, la conversión máxima es del 5% para el caso de impregnación en agua con 0,5% de platino; cuando la concentración de platino es superior, la impregnación con etanol da lugar a conversiones más altas, para temperaturas inferiores a 550°C, y a partir de ahí, la impregnación en agua da una conversión ligeramente superior.

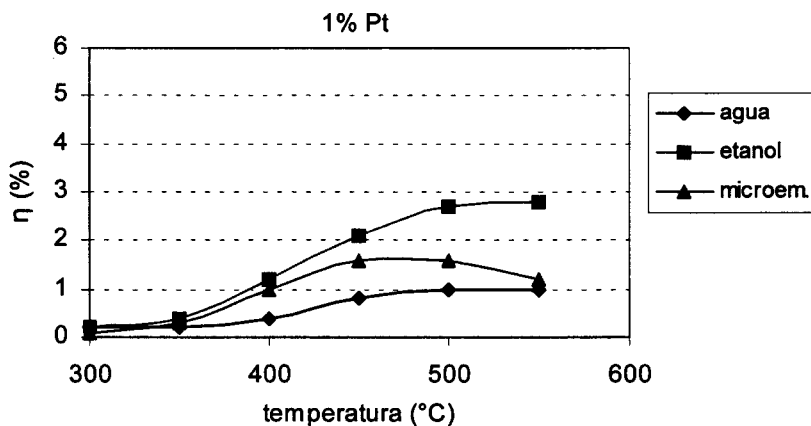
En la figura 4.35 y 4.36 se presenta el rendimiento para los distintos métodos cuando se introduce 0,5% y 1% de platino, respectivamente, observándose que a concentraciones bajas, el rendimiento de la reacción es máximo, de un 5%, cuando se utiliza la impregnación con agua, mientras que a concentraciones de platino de un 1%, la impregnación en etanol es la que da lugar a mayores rendimientos; pero, en cualquier caso, la mitad de los que se obtiene con 0,5% de platino.

**Tabla 4.8** Conversión, selectividad y rendimiento para catalizador bifuncional pumita C-Pt. Platino introducido por impregnación en etanol y por microemulsión

T (°C)	0,5% Pt, etanol			1% Pt, etanol		
	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)
300	0,1	100,0	0,1	0,2	100,0	0,2
350	0,2	100,0	0,2	0,4	100,0	0,4
400	0,7	100,0	0,7	1,2	100,0	1,2
450	1,8	100,0	1,8	2,1	100,0	2,1
500	2,1	89,8	1,9	2,7	100,0	2,7
550	4,4	32,4	1,4	4,3	63,7	2,8
	0,5% Pt, microemulsión			1% Pt, microemulsión		
300	0,2	100,0	0,2	0,1	100,0	0,1
350	0,1	100,0	0,1	0,3	100,0	0,3
400	0,5	100,0	0,5	1,0	100,0	1,0
450	0,7	100,0	0,7	1,6	100,0	1,6
500	0,6	100,0	0,6	1,6	100,0	1,6
550	4,3	12,0	0,5	2,3	54,9	1,2



**Figura 4.35** Rendimiento de catalizadores pumíticos en función del método de introducción del metal



**Figura 4.36** Rendimiento de catalizadores pumíticos en función del método de introducción del metal

Los resultados indican que la impregnación acuosa da lugar a rendimientos más elevados, por lo que se continuó utilizando este método de introducción del platino.

Para observar con mayor detalle el efecto de la concentración de platino, se han preparado catalizadores con pumita D como soporte, con concentraciones de platino de 1 y 3%, y los resultados obtenidos con este material se presentan en la tabla 4.9.

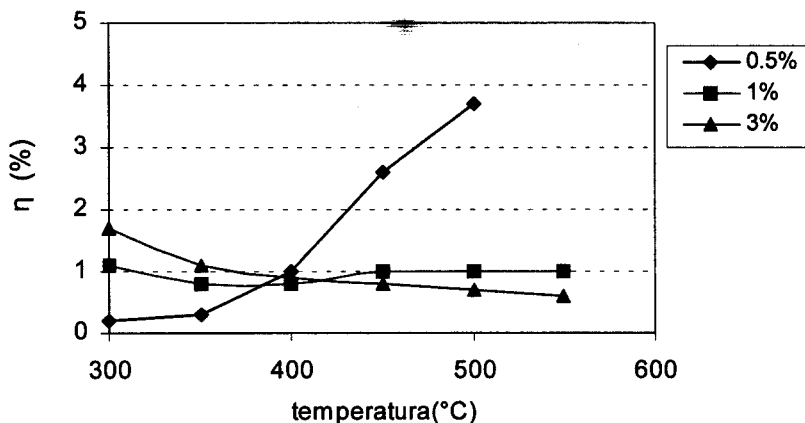
**Tabla 4.9** Conversión, selectividad y rendimiento para catalizador bifuncional pumita D-Pt. Diferentes concentraciones de platino

T (°C)	1% Pt			3% Pt		
	X (%)	S (%)	η (%)	X (%)	S (%)	η (%)
300	30,1	3,6	1,1	62,1	2,7	1,7
350	19,3	3,9	0,8	33,5	3,2	1,1
400	16,9	4,5	0,8	23,5	3,9	0,9
450	11,4	8,8	1,0	12,2	6,5	0,8
500	2,0	51,1	1,0	2,2	32,1	0,7
550	5,7	16,7	1,0	5,6	10,4	0,6

Se observa que un aumento en la concentración de platino aumenta la conversión, pero debido a la acidez del soporte, están favorecidas las reacciones de craqueo, y la selectividad es baja, formándose alcanos ligeros como metano, etano, propano y butano, lo que da lugar a rendimientos bajos.

También se observa cómo la conversión disminuye con la temperatura, debido a una posible sinterización del soporte. Los rendimientos obtenidos se presentan en la figura 4.37, donde se observa que a temperaturas inferiores a 400°C, se obtiene un mayor rendimiento a medida que aumenta la concentración de platino. Sin embargo, a partir de esta temperatura se invierte la tendencia y es la concentración más baja la que da lugar a un mayor rendimiento, obteniéndose el valor máximo de 4% a 500°C. En cualquier caso, las diferencias encontradas no justifican aumentar la concentración por encima del 0,5%.

Se han realizado estudios con catalizadores con paladio soportado, para analizar si existe una mejora en el rendimiento, y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.7 y 4.10 para 0,5% de platino y paladio, respectivamente.

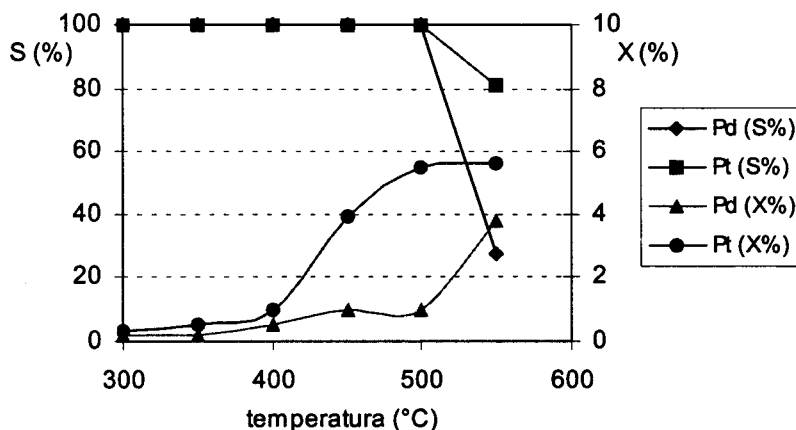


*Figura 4.37 Rendimiento de catalizadores pumíticos (soporte D)*

**Tabla 4.10** Conversión, selectividad y rendimiento para catalizadores bifuncionales Pumita - Pd

T (°C)	Pumita C - 0,5% Pd			Pumita D - 1,4% Pd		
	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)
300	0,2	100,0	0,2	0,2	100,0	0,2
350	0,2	100,0	0,2	0,4	100,0	0,4
400	0,5	100,0	0,5	1,4	100,0	1,4
450	1,0	100,0	1,0	2,3	100,0	2,3
500	1,0	100,0	1,0	2,4	94,1	2,2
550	3,8	27,2	1,0	6,3	29,2	1,8

En la figura 4.38 se observa la variación de la conversión y la selectividad cuando se introduce un 0,5% del metal, siendo esta última de, prácticamente, el 100% hasta temperaturas de 500°C, encontrando a partir de entonces una disminución brusca que es más acusada cuando el metal es paladio.



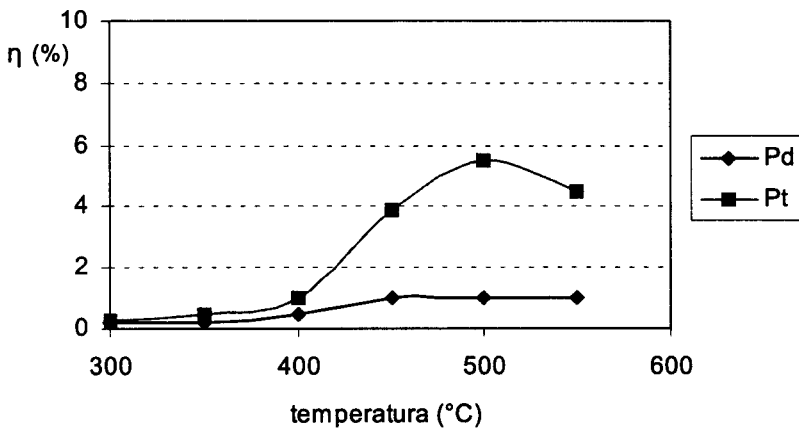
**Figura 4.38** Conversión y selectividad de catalizadores pumíticos (soporte C) con Pt o Pd (0,5% metal)

La conversión es superior cuando se utiliza platino a cualquier temperatura, aunque con mayor diferencia a temperatura elevada. La combinación de ambas variables, selectividad y conversión, da lugar a valores de rendimiento que son más del doble cuando se utiliza platino (figura 4.39).

Se ha comprobado que la introducción de paladio en un soporte más ácido, pumita D (tabla 4.10), incluso con 1,4% de concentración metálica, sólo da lugar a un rendimiento máximo del 2%.

Por tanto, el metal más idóneo es el platino, con concentraciones no superiores al 0,5%, ya que a concentraciones superiores, aumenta la conversión pero da lugar a un menor rendimiento hacia iso-pentano.

Las reacciones deben llevarse a cabo a temperatura más elevada de lo habitual ya que, probablemente, la zeolita natural ha colapsado en la etapa de reducción.



**Figura 4.39** Rendimiento de catalizadores pumíticos (soporte C) con Pt o Pd (0,5% metal)

Al tener que realizar la reacción a temperaturas sobre 400°C, se ha podido producir la sinterización del soporte (figura 3.10) y como se comentó en el apartado 3.1.2.1, disminuye el área superficial, perdiéndose además área superficial metálica y concentración de centros ácidos.

Por tanto, cuando el reactivo llega al catalizador no encuentra una concentración suficiente de centros ácidos y metálicos, necesarios para que se produzca la transformación del n-pentano, y tampoco puede acceder a ellos, fácilmente, por la pérdida de porosidad y área superficial por sinterización del soporte, lo que explica la baja conversión de la reacción.

El bajo rendimiento obtenido cuando se utiliza la pumita como soporte de centros ácidos y metálicos conduce a comprobar su posible utilización en mezclas con zeolitas comerciales, y para ello se han estudiado las mezclas pumita-mordenita y pumita-ZSM-5 en diferentes condiciones.

#### **4.3 ACTIVIDAD DE PUMITA COMO SOPORTE DE CENTROS ÁCIDOS Y ZEOLITA COMO SOPORTE METÁLICO**

El preparar catalizadores constituidos por una mezcla física de pumita como soporte de centros ácidos y zeolita como soporte de centros metálicos, evitaría la posibilidad de tener una parte de las partículas metálicas sólo parcialmente reducidas, por enlace de los iones platino con centros ácidos.

En este trabajo hemos utilizado como soporte metálico, dos zeolitas (ZSM-5 y Mordenita) que, por sus propiedades químicas y por su estructura porosa, suelen utilizarse como soportes catalíticos de la reacción de hidroisomerización de parafinas ligeras. Como soporte ácido, hemos utilizado pumita con distintos grados de acidez.

Las mezclas se han realizado, originalmente, al 50% en peso y el metal noble utilizado en el estudio ha sido platino, por ser el que da lugar a un mayor rendimiento; éste se ha introducido por impregnación acuosa, utilizando como precursor el ácido hexacloroplatinico. El porcentaje introducido en la fase zeolítica ha sido 1% en peso, de modo que el porcentaje global, en el catalizador resultante de la mezcla, es 0,5%.

En la tabla 4.11 se muestran los tipos de catalizadores estudiados.

**Tabla 4.11** Catalizadores estudiados constituidos por mezclas físicas de pumita sin platino y zeolitas con platino

Pumita	Zeolita (1% Pt)		
	Mordenita	ZSM-5(a)	ZSM-5(b)
A	A+Pt-M	A+Pt-Za	
C	C+Pt-M	C+Pt-Za	
D	D+Pt-M	D+Pt-Za	D+Pt-Zb
E	E+Pt-M	E+Pt-Za	
F	F+Pt-M	F+Pt-Za	F+Pt-Zb

#### 4.3.1 Mezclas pumita - Mordenita

Los resultados de conversión selectividad y rendimiento para la reacción de hidro-isomerización de n-pentano se presentan en la tabla 4.12 cuando se utilizan mezclas pumita-Mordenita.

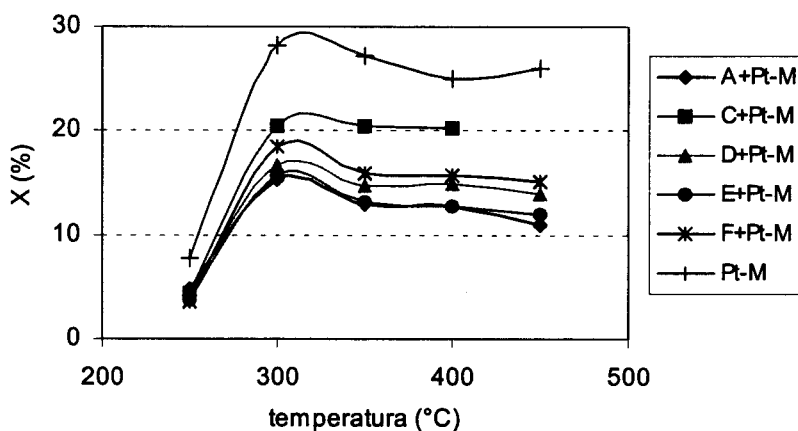
**Tabla 4.12** Conversión, selectividad y rendimiento para catalizadores pumita + Pt-Mordenita y Pt-Mordenita sin pumita

T(°C)	A-Mordenita (1%)			C-Mordenita (1%)			D-Mordenita (1%)		
	X(%)	S(%)	$r_A$ (%)	X(%)	S(%)	$r_A$ (%)	X(%)	S(%)	$r_A$ (%)
250	4,7	100,0	4,7	4,4	100,0	4,4	4,4	87,8	3,9
300	15,2	100,0	15,2	20,4	99,0	20,2	16,7	97,0	16,2
350	12,9	100,0	12,9	20,5	98,9	20,3	14,8	100,0	14,8
400	12,7	94,3	12,0	20,2	99,3	20,0	14,9	98,5	14,7
450	10,9	96,8	10,6	---	---	---	14,0	98,3	13,7
T(°C)	E-Mordenita (1%)			F-Mordenita (1%)			Mordenita (0,5 %)		
	X(%)	S(%)	$r_A$ (%)	X(%)	S(%)	$r_A$ (%)	X(%)	S(%)	$r_A$ (%)
250	3,7	100,0	3,7	3,5	100,0	3,5	7,8	96,0	7,5
300	15,7	99,2	15,6	18,4	97,5	17,9	28,1	92,5	26,0
350	13,2	97,1	12,9	15,8	96,1	15,2	27,2	91,7	24,9
400	12,7	92,6	11,8	15,6	91,2	14,2	25,0	96,0	24,0
450	11,9	96,1	11,4	15,1	98,4	14,8	26,0	94,9	24,7



Cuando se utiliza un catalizador constituido por una mezcla de Pt-Mordenita con pumita A, al no tener esta pumita, prácticamente, centros ácidos, la reacción se debe estar realizando por un mecanismo monofuncional metálico, sobre los centros metálicos de platino de la Mordenita, y por tanto, su conversión es muy baja, figura 4.40, con un máximo de 15% a 300°C.

Cuando la pumita utilizada tiene cierta acidez, el mecanismo de reacción puede ser bifuncional, aumentando la conversión, como se observa en la misma figura, con valores más altos para la pumita C, la cual presenta valores de acidez y área superficial medios, por encima de los de la pumita A, pero inferiores a los de la D, E y F.



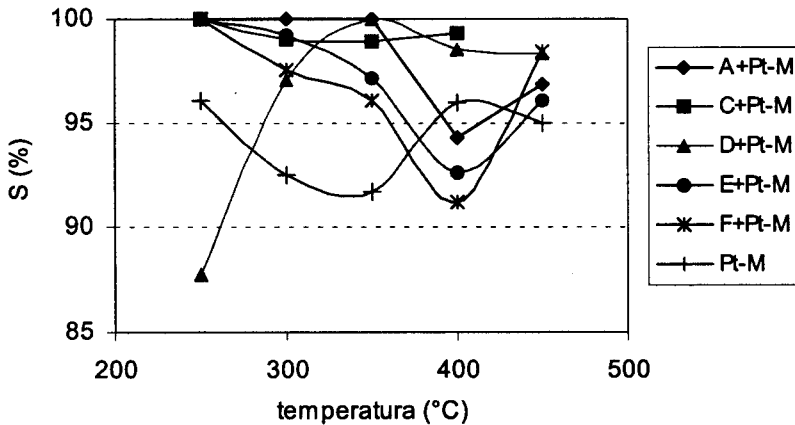
**Figura 4.40** Conversión de catalizadores H-pumita + Pt-M

El que los catalizadores constituidos por pumita con mayor grado de acidez que la anterior (D y E) presenten conversiones sólo ligeramente superiores al del catalizador con pumita A, se podría deber al efecto combinado de una mayor pérdida de área superficial útil, con la consiguiente pérdida de acidez, debido a la posible sinterización durante la etapa de reducción del catalizador.

La pumita F, con mayor acidez y área superficial, a pesar de la pérdida durante la etapa de reducción, conserva la suficiente área y acidez como para dar lugar a conversiones ligeramente superiores que las de los catalizadores con pumita D y E, pero inferiores a la del catalizador con pumita C. Cuando

se utiliza el catalizador Pt-Mordenita, la conversión sólo es un 7% superior a la encontrada para el pumita C - Pt-Mordenita.

En lo que respecta a la selectividad, figura 4.41, se encuentra que la pumita C es la que presenta valores más estables con la temperatura, oscilando entre el 100 y 98%; el resto de los materiales presentan diversos comportamientos. Así, el catalizador pumita D- Pt-Mordenita tiene una baja selectividad a 250°C, aumentando bruscamente a valores sobre el 98% a partir de 300°C. Los materiales constituidos por soportes más ácidos, presentan una selectividad alta a 250°C que disminuye a medida que aumenta la temperatura, debido a un mayor desarrollo de las reacciones de craqueo. Posteriormente se recupera algo de selectividad debido a la sinterización producida a temperaturas elevadas. Estos catalizadores se comportan de una forma análoga a la Mordenita comercial.

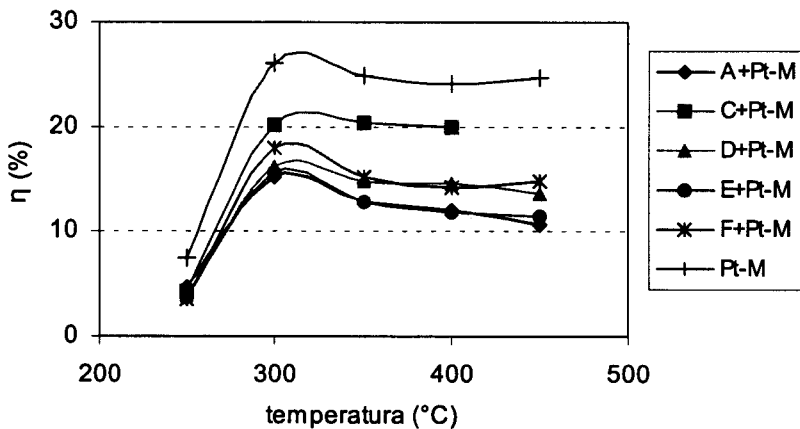


**Figura 4.41** Selectividad de catalizadores H-Pumita + Pt-Mordenita

El rendimiento a n-pentano será un efecto combinado de la conversión y la selectividad, y se presenta en la figura 4.42. En ella se observa, de nuevo, rendimientos bajos para la pumita A y más altos para la C, con máximos en todos los casos sobre 300°C que, para ésta última, se mantiene a temperaturas superiores.

De nuevo se observa que los soportes más ácidos, D y E, dan lugar a rendimientos más bajos, con un ligero aumento para la pumita F, con una

elevada acidez y área superficial. Cuando se comparan los rendimientos obtenidos con los de Pt-Mordenita con los del catalizador pumita C-Pt-Mordenita, éstos son un 7% más altos, con un máximo, también a 300°C; pero cuando se comparan los obtenidos con pumita como soporte de centros ácidos y metálicos, Pt-pumita C, se observa cómo ha pasado de un 5% a un 20%, es decir, ha habido un aumento significativo al utilizar la mezcla física pumita acidificada con zeolita con platino soportado.



*Figura 4.42 Rendimiento de catalizadores H-Pumita + H-Mordenita*

#### 4.3.2 Mezclas pumita-ZSM-5

Los resultados de conversión, selectividad y rendimiento hacia isopentano obtenidos con catalizadores constituidos por mezclas físicas al 50% de pumita con distintos grados de acidez y ZSM-5(a) se presentan en la tabla 4.13.

Se observa que, al igual que las mezclas con Mordenita, las conversiones más altas se obtienen a 300°C y con las pumita C y F, figura 4.43, debido al efecto combinado del área superficial y la concentración de centros ácidos.

La principal diferencia con las mezclas anteriores está en la rápida disminución de la conversión de la pumita C al aumentar la temperatura, siguiendo un patrón análogo al del ZSM-5(Pt) sin pumita. Por el contrario, la

pumita F, con mayor cantidad de centros ácidos, sólo presenta una reducción gradual de la conversión. Además, todos los catalizadores, excepto el formado por pumita D, presenta mayores conversiones que el ZSM-5(Pt).

**Tabla 4.13** *Conversión, selectividad y rendimiento para catalizadores pumita + Pt-ZSM-5(a) y Pt-ZSM-5(a) sin pumita*

T(°C)	A-ZSM-5(a) (1%)			C-ZSM-5(a) (1%)			D-ZSM-5(a) (1%)		
	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)
250	9,9	100,0	9,9	14,9	100,0	14,9	8,5	100,0	8,5
300	15,2	97,6	14,8	17,0	100,0	17,0	11,8	100,0	11,8
350	11,9	98,0	11,7	12,3	97,7	12,0	8,4	100,0	8,4
400	10,7	91,0	9,7	9,4	85,9	8,1	7,4	98,3	7,3
450	10,3	82,7	8,5	7,0	82,8	5,8	6,6	92,5	6,1
500	—	—	—	5,5	64,3	3,6	4,9	96,0	4,7
T(°C)	E-ZSM-5(a) (1%)			F-ZSM-5(a) (1%)			ZSM-5(a) (0,5%)		
	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)	X (%)	S (%)	$\eta$ (%)
250	12,6	100,0	12,6	13,2	100,0	13,2	8,1	100,0	8,1
300	15,2	100,0	15,2	17,5	97,6	17,1	13,2	96,5	12,8
350	11,8	100,0	11,8	13,9	94,6	13,1	11,8	87,0	10,3
400	11,0	84,3	9,2	12,2	93,7	11,4	10,6	76,5	8,1
450	5,7	80,8	4,6	11,6	90,6	10,5	8,1	50,7	4,1
500	4,2	55,6	2,3	10,3	84,9	8,8	7,5	24,5	1,8

En lo que respecta a la selectividad, figura 4.44, todos presentan valores del 100% a temperaturas inferiores a 400°C, mientras que los materiales provenientes de pumita C y E la ven reducida hasta valores en torno a un 60% al aumentar la temperatura. Esto hace que los rendimientos en función de la temperatura, figura 4.45, disminuyan de forma más acusada para estos materiales a partir de unos 300°C.

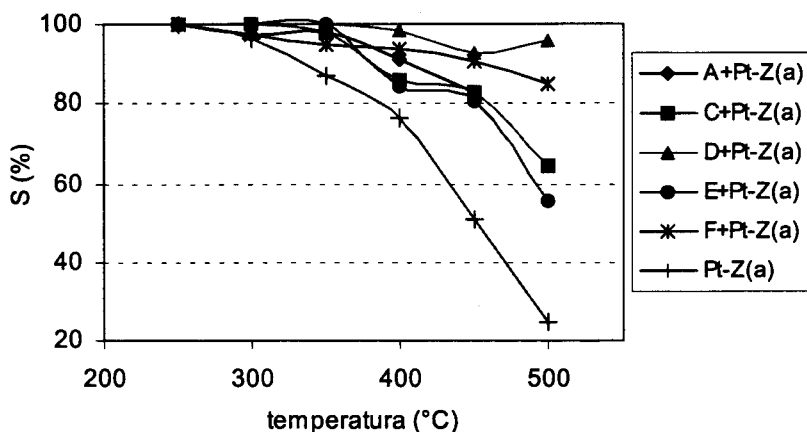


Figura 4.44 Selectividad de catalizadores H-Pumita + Pt-ZSM-5(a)

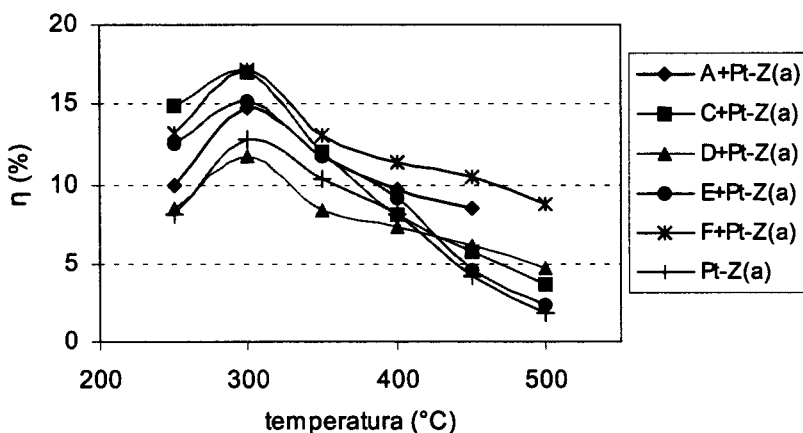


Figura 4.45 Rendimiento de catalizadores H-Pumita + Pt-ZSM-5(a)

De nuevo se observa el efecto de la etapa de reducción en el área superficial y la acidez del material, encontrándose las mismas tendencias que las ya comentadas para la conversión. También para el rendimiento, las mezclas presentan valores superiores que los obtenidos con la ZSM-5(Pt) sin pumita, excepto para el material proveniente de la pumita D.

Cuando las mezclas se obtienen a partir de Pt-ZSM-5(b) se obtienen los resultados de la tabla 4.14.

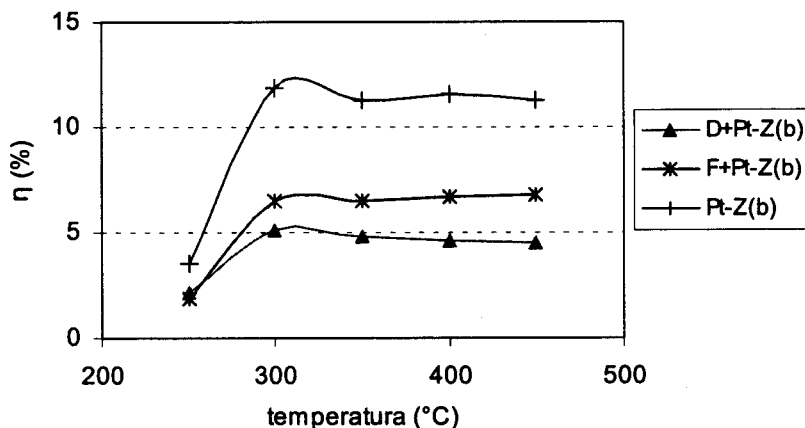
**Tabla 4.15** *Conversión, selectividad y rendimiento de mezclas pumita + Pt-ZSM-5(b) y Pt-ZSM-5(b) sin pumita*

T(°C)	D-ZSM-5(b)			F-ZSM-5(b)			ZSM-5(b)		
	X(%)	S(%)	$r$ (%)	X(%)	S(%)	$r$ (%)	X(%)	S(%)	$r$ (%)
250	2,2	100,0	2,2	1,8	100,0	1,8	3.5	100,0	3.5
300	5,1	100,0	5,1	6,5	100,0	6,5	11.8	100,0	11.8
350	5,7	84,2	4,8	6,4	100,0	6,4	11.3	100,0	11.3
400	5,3	86,2	4,6	6,7	100,0	6,7	11.6	100,0	11.6
450	4,5	100,0	4,5	6,8	100,0	6,8	11.3	100,0	11.3

Para estos materiales se obtiene una conversión superior para los catalizadores con pumita F, al igual que para las mezclas con ZSM-5(a), pero con valores sensiblemente inferiores, hasta un 7%, pero más estables con respecto a los cambios de temperatura, y con selectividades del 100%. La pumita D presenta conversiones y selectividades ligeramente inferiores a la F. Evidentemente, el rendimiento presenta para la pumita F, figura 4.46, el mismo perfil que la conversión, al ser la selectividad del 100% y en cualquier caso, es inferior al de la Pt-ZSM-5(b) que presenta un máximo de 13%.

En el caso de la ZSM-5(b), al ser la relación Si/Al muy alta, los centros ácidos estarán en muy baja concentración, por lo que el mecanismo de la reacción con Pt-ZSM-5(b), podría ser de tipo monofuncional metálico. Cuando utilizamos como catalizador, mezclas de pumita ácida con esta zeolita, no se observan rendimientos superiores a los obtenidos con Pt-ZSM-5(b).

Los centros ácidos de la pumita pueden no estar actuando y la mezcla, sólo consigue separar los centros metálicos de la zeolita, haciendo que disminuya la actividad del catalizador. También puede influir que la ZSM-5(b) con 1% de platino (mezclada con la pumita) tenga menor dispersión de la fase metálica que la que contiene 0,5% de platino (catalizador sin pumita).



**Figura 4.46** Rendimiento de catalizadores H-Pumita + Pt-ZSM-5(b)

#### 4.4 PUMITA COMO SOPORTE DE CENTROS ÁCIDOS Y METÁLICOS Y ZEOLITA COMO SOPORTE DE CENTROS ÁCIDOS

Se ha estudiado la actividad para la reacción de hidro-isomerización de n-pentano de catalizadores constituidos por mezclas de pumita -como soporte de centros metálicos y ácidos- con zeolita como soporte de centros ácidos. Las mezclas se han realizado al 50% en peso y la concentración de platino en la pumita ha sido del 1%, de modo que el catalizador resulte con un valor medio del 0,5%.

Al igual que en el apartado anterior, hemos utilizado pumita sin acidificar, así como otras, sometidas a distintos tratamientos ácidos (tabla 4.15). Las zeolitas empleadas han sido: Mordenita y ZSM5(a).

Los resultados de selectividad, conversión y rendimiento obtenidos con los diferentes materiales se presentan en la tabla 4.16.

**Tabla 4.15** Catalizadores estudiados, constituidos por mezclas físicas de pumita con platino y zeolitas acidificadas sin platino

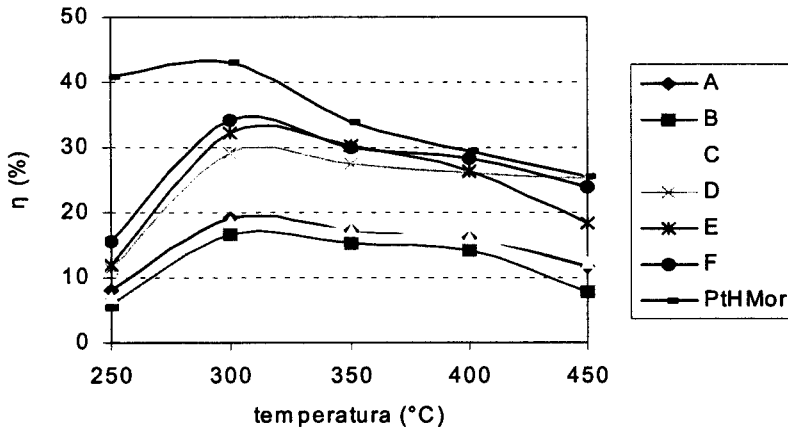
Zeolita	Pumita (1% Pt)					
	A	B	C	D	E	F
H-Mordenita (*)	HM+Pt-A	HM+Pt-B	HM+Pt-C	HM+Pt-D	HM+Pt-E	HM+Pt-F
H-ZSM-5(a) (*)	HZ+Pt-A	HZ+Pt-B	HZ+Pt-C	HZ+Pt-D	HZ+Pt-E	HZ+Pt-F

(\*) HCl 3 M, 5 horas, 10 ml/g, 70°C

(★) HCl 0,6 M, 4,5 horas, 10 ml/g, T ambiente

#### 4.4.1 Mezclas pumita-Mordenita

En la figura 4.47 se representan los rendimientos hacia iso-pentano, obtenidos para los catalizadores constituidos por mezclas de pumita sin tratar y tratada con ácido clorhídrico con H-Mordenita.



**Figura 4.47** Rendimiento para mezclas (50% Pt-pumita 1%Pt, agua) + (50% HMordenita) y para Pt-H-Mordenita (0,5% Pt, agua)

Se observa, en todos los casos, un máximo de rendimiento en torno a los 300°C, para posteriormente disminuir, a medida que se aumenta la temperatura de reacción, y los catalizadores que ofrecen mayores rendimientos son aquellos en que la fase de pumita ha sido acidificada bajo condiciones más severas (D, E y F), aumentando el rendimiento con la acidez de la pumita.



**Tabla 4.16** Conversión, selectividad y rendimiento para catalizadores H-Zeolita (Mordenita o ZSM-5) + Pumita (1% Pt)

T(°C)	Mordenita-A (1%)			Mordenita-B (1%)			Mordenita-C (1%)		
	X(%)	S(%)	$r(\%)$	X(%)	S(%)	$r(\%)$	X(%)	S(%)	$r(\%)$
250	8,1	100,0	8,1	5,7	100,0	5,7	7,0	100,0	7,0
300	20,6	92,8	19,1	17,2	96,2	16,6	19,7	94,6	18,6
350	19,3	89,9	17,3	17,5	87,0	15,2	18,9	91,9	17,3
400	16,6	96,7	16,1	16,5	85,5	14,1	17,0	94,8	16,1
450	13,2	88,5	11,6	11,4	67,1	7,7	13,9	87,5	12,1
T(°C)	Mordenita-D (1%)			Mordenita-E (1%)			Mordenita-F (1%)		
	X(%)	S(%)	$r(\%)$	X(%)	S(%)	$r(\%)$	X(%)	S(%)	$r(\%)$
250	14,8	77,1	11,4	15,6	76,7	12,0	17,2	89,9	15,5
300	33,1	88,7	29,3	34,7	92,5	32,1	37,3	91,9	34,3
350	29,3	93,7	27,5	32,5	92,8	30,2	32,7	91,5	29,9
400	29,0	89,6	26,0	28,5	92,4	26,4	30,1	94,0	28,3
450	27,7	91,4	25,3	20,6	88,5	18,2	26,3	90,9	23,9
T(°C)	ZSM-5-A (1%)			ZSM-5-B (1%)			ZSM-5-C (1%)		
	X(%)	S(%)	$r(\%)$	X(%)	S(%)	$r(\%)$	X(%)	S(%)	$r(\%)$
250	14,7	98,4	14,5	4,1	100,0	4,1	10,4	100,0	10,4
300	27,4	88,3	24,2	21,1	62,2	13,1	21,1	76,7	16,2
350	23,7	88,8	21,1	20,3	72,7	14,8	19,2	79,6	15,3
400	20,7	81,6	16,9	21,5	57,3	12,3	17,9	75,5	13,5
450	13,4	68,6	9,2	—	—	—	16,8	48,7	8,2
T(°C)	ZSM-5-D (1%)			ZSM-5-E (1%)			ZSM-5-F (1%)		
	X(%)	S(%)	$r(\%)$	X(%)	S(%)	$r(\%)$	X(%)	S(%)	$r(\%)$
250	25,7	91,1	23,4	38,8	95,6	37,1	38,7	94,2	36,5
300	37,3	91,5	34,2	50,2	91,4	45,9	48,4	89,9	43,6
350	33,1	88,4	29,3	46,2	91,1	42,1	45,1	88,9	40,1
400	24,4	83,7	20,5	37,9	89,8	34,0	34,5	84,0	28,9
450	15,5	68,5	10,6	26,4	84,1	22,2	22,6	65,8	14,8

La mezcla constituida por pumita F, la que se ha preparado bajo condiciones de acidificación más extremas, es la que presenta mayor rendimiento hacia iso-pentano.

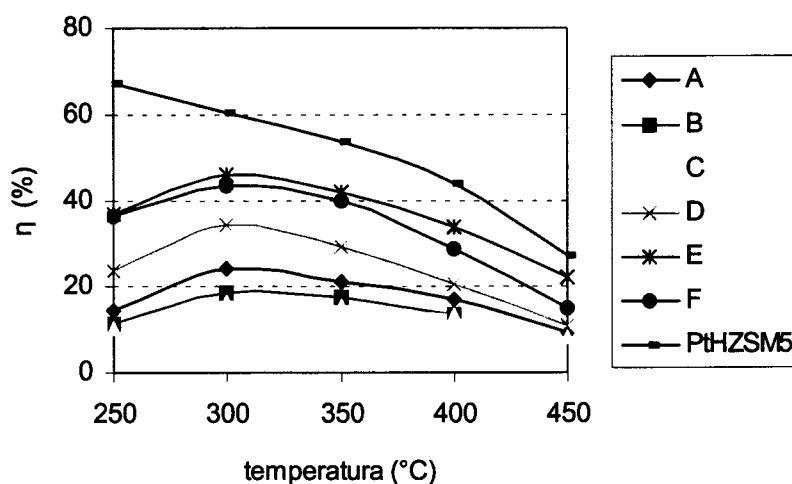
Sin embargo, los rendimientos obtenidos con un catalizador en que la Mordenita actúa como soporte ácido y metálico (Pt-H-Mordenita, 0,5% Pt) son bastante superiores a temperatura baja. Esto era de esperar con un soporte zeolítico, con una estructura porosa, adecuada para el tamaño de las moléculas de reactivo, y que no colapsa con el tratamiento ácido y térmico (reducción). Esta diferencia, en un principio grande, con respecto a los resultados obtenidos por la mezcla con pumita F, va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura de reacción, haciéndose inapreciable para temperaturas de reacción de 400°C.

Singularmente, el catalizador constituido por H-Mordenita + pumita A (1 % Pt), muestra un rendimiento superior al catalizador obtenido a partir de pumita B; sin embargo, el rendimiento va aumentando con el grado de acidez de la pumita para las mezclas con pumita C, D, E y F. Esto podría deberse a que el catalizador con pumita B, ha perdido parte de su área metálica por sinterización de la fase microporosa. Sin embargo, los catalizadores con mayor acidez ven compensada esta pérdida al poseer mayor área superficial, así como disponer de centros con mayor acidez que puedan participar en la reacción.

#### 4.4.2 Mezclas pumita - ZSM-5

También se han realizado mezclas de pumitas con la zeolita ZSM-5, siendo elegida como soporte ácido la ZSM-5(a) tratada con HCl 10 ml/g, 0,6 M 4,5 h, debido a que esta relación Si/Al y este tratamiento de acidificación dieron lugar a un catalizador bifuncional y monofuncional ácido con mayor actividad para la hidro-isomerización de n-pentano, como se ha comentado en el apartado 4.1.

El rendimiento hacia iso-pentano de los catalizadores constituidos por mezclas físicas de pumita con platino soportado y HZSM5(a) se muestra en la figura 4.48 en función de la temperatura de reacción y del tipo de pumita.

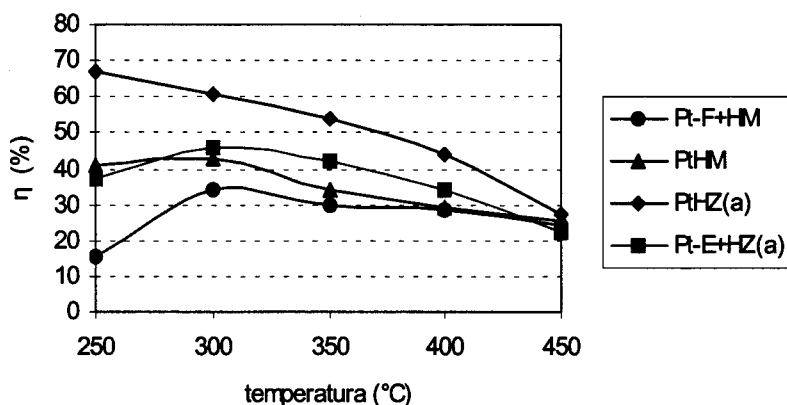


**Figura 4.48** Rendimiento para mezclas (50% Pt-pumita 1%Pt, agua) + (50% HZSM5(a)) y para PtHZSM5(a) (0,5% Pt, agua)

En ella se observa como los rendimientos máximos se obtienen a 300°C para cualquiera de los catalizadores, y también como el catalizador con pumita E es el que ofrece mayor actividad hacia la formación de iso-pentano. Es decir que, análogamente a lo encontrado en el estudio de mezclas con Mordenita, el rendimiento disminuye al aumentar la acidez (hasta la mezcla con pumita C) para posteriormente ir aumentando.

Si se comparan los resultados obtenidos con este catalizador, con los que muestra aquel en que la zeolita ZSM-5(a) actúa como soporte de centros ácidos y metálicos, se observa como este último ofrece mejores resultados para todas las temperaturas estudiadas, con mayores diferencias a temperaturas bajas y mucho menores al aumentar ésta.

En la figura 4.49 se han representado los rendimientos máximos obtenidos con los diferentes materiales utilizados, tanto zeolitas comerciales como mezclas con pumita, observándose que las mezclas realizadas entre la pumita acidificada y la Mordenita dan rendimientos hacia iso-pentano inferiores que las mezclas de pumita con la zeolita ZSM-5(a).



**Figura 4.49** Rendimiento para catalizadores Pt-H- Mordenita y Pt-H-ZSM-5(a) y con mezclas de Pt-pumita + las zeolitas acidificadas anteriores

Las mezclas de pumita con la zeolita ZSM-5(a) dan mayores rendimientos que el catalizador comercial con Mordenita como soporte de centros ácidos y metálicos (Pt-H-Mordenita 0,5% Pt), poniendo de manifiesto, nuevamente, la importancia del soporte zeolítico y de su estructura porosa en relación con el tamaño de las moléculas de reactivo.

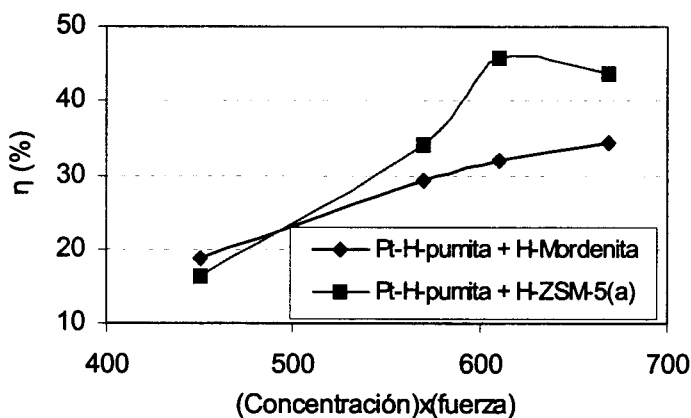
#### 4.4.3 Influencia de la acidez de la pumita sobre el rendimiento

Un aspecto interesante a estudiar puede ser la influencia de la acidez de la pumita sobre la actividad hacia la isomerización. La acidez total de los catalizadores debe considerarse como una contribución de un factor extensivo, representado por el número de centros ácidos, y un factor intensivo, representado por la fuerza de éstos (Shertukde y cols, 1993).

Cuando se realizan las mezclas físicas de zeolitas comerciales con distintas pumitas, las diferencias de acidez entre los productos resultantes se deben a la pumita, por lo que se puede estudiar la influencia de la acidez en el rendimiento, comparando éste con la acidez del material pumítico.

Así, en la figura 4.50 se relaciona la acidez de la fase pumítica con el rendimiento hacia iso-pentano de catalizadores constituidos por mezclas

físicas, al 50%, Pt-H-pumita (1% Pt) + H-Mordenita o H-ZSM-5. La acidez está representada por el producto de la concentración de centros ácidos en la pumita (medida en milimoles de amoniaco adsorbidos por gramo) por la fuerza de éstos (expresada en función de la temperatura a la que comienza la desorción).



*Figura 4.50 Relación entre acidez de pumita y rendimiento*

Nuevamente cabe resaltar un mayor rendimiento de las mezclas de pumita con la zeolita ZSM-5(a) frente a las mezclas de pumita con Mordenita. Estas diferencias aumentan a medida que la temperatura de reacción es mayor.

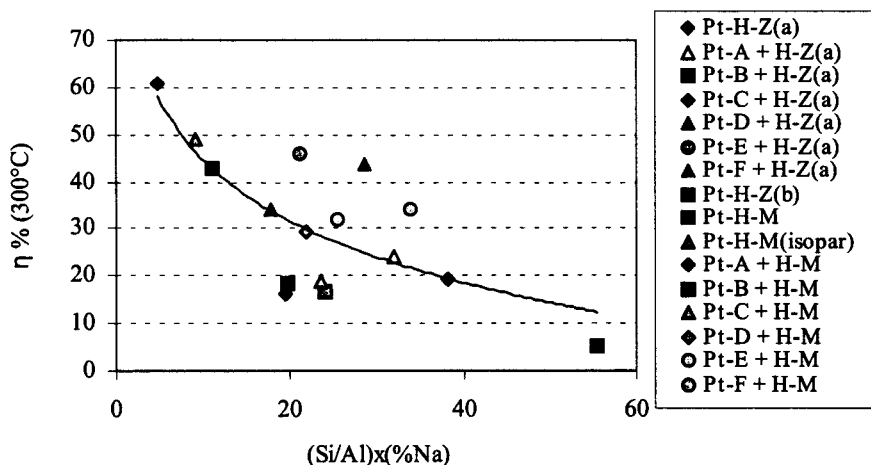
#### 4.4.4 Influencia de la relación Si/Al y % Na sobre actividad

Guisnet y cols. (1991) han comprobado la influencia de la relación Si/Al sobre la actividad hacia la isomerización en catalizadores zeolíticos, encontrando un óptimo cuando la relación se desarrolla bajo presión de hidrógeno, y una disminución de la actividad hacia la isomerización, a medida que aumenta la relación Si/Al cuando se trabaja a presión atmosférica. Por otro lado, se han dado evidencias de la actuación del sodio como veneno, en los catalizadores de isomerización (Kouwenhoven, 1973) (Bursian y cols, 1977).

Los resultados obtenidos en este trabajo, muestran un aumento del rendimiento hacia iso-pentano, con el aumento de la relación Si/Al. A medida que el aluminio es eliminado, por tratamiento con ácido clorhídrico, disminuye la densidad de centros ácidos Brönsted, por lo que debería disminuir la actividad hacia la isomerización, pero, al mismo tiempo, los iones sodio están siendo reemplazados por protones, hecho que explica este comportamiento, aparentemente contrario al encontrado en la bibliografía.

Por tanto, se ha relacionado el rendimiento a 300°C, que es la temperatura a la que se obtiene el máximo rendimiento para todos los materiales, con el producto (Si/Al)x(%Na) (figura 4.51) e, independientemente de la naturaleza del catalizador en cuestión, se pueden agrupar todos los datos en una misma tendencia, encontrando una expresión del tipo:

$$\text{rendimiento máximo hacia iso-pentano (\%)} = 140 [(Si/Al) \cdot (\%Na)]^{0.5}$$



**Figura 4.51** Rendimiento en función de relación Si/Al y% Na de catalizadores

## *Capítulo 5*

# CONCLUSIONES





Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Los tratamientos con ácido clorhídrico sobre la pumita ofrecen un mayor grado de extracción que con acetato amónico, dando lugar a sólidos más cristalinos y con mayor área superficial BET, más idóneos para ser utilizados en la preparación del catalizador.
2. Cuando se utiliza ácido clorhídrico como intercambiador iónico, el grado de extracción de cationes aumenta con la temperatura de la disolución. La extracción de potasio de la pumita depende del número total de protones presentes en la disolución, según:

$$[K^+] = (2,33 \cdot t^{0,004} - 2,28) \cdot (1 - e^{-0,12 \cdot (V \cdot M)})$$

y la extracción de sodio depende del efecto combinado de la concentración y el volumen de disolución, según:

$$[Na^+] = 1,3 \cdot V^{0,2} \cdot t^{0,1} \cdot (0,61 \cdot M^{0,023} - 0,17)$$

3. El material pumítico se desaluminiza progresivamente y aumenta el grado de extracción de cationes, al aumentar la molaridad de la disolución de ácido clorhídrico. La pumita acidificada pierde progresivamente cristalinidad y aumenta en acidez con la severidad del tratamiento de acidificación.
4. Las áreas superficiales BET de los materiales obtenidos se relacionan con las variables de extracción: tiempo, volumen de disolución y concentración de ácido clorhídrico, según:

$$As = V^{0,92} \cdot (-0,57 \cdot t^{1,25} \cdot M^{1,97} + 5,4 \cdot M \cdot t^{0,74} + 3,4)$$

llegando a valores de  $\approx 140 \text{ m}^2/\text{g}$ .

El área superficial está a su vez relacionada con el grado de extracción de cationes totales, según:

$$As = 26,5 \cdot e^{8 \cdot m_t}$$

y con el grado de extracción de sodio y potasio según:

$$As = 27,0 \cdot e^{8 \cdot m_{(Na, K)}}$$

5. Cuando se introduce platino en un soporte pumítico por impregnación en etanol, el material que da lugar a una mayor concentración de centros ácidos es el que posee una menor relación Si/Al, y la fuerza de los centros ácidos aumenta con el grado de extracción de cationes y con la desaluminización.
6. Cuando el platino se introduce por impregnación etanólica, el área superficial BET disminuye con la presencia del metal. Así, para un 1% de platino se obtiene:

$$As(\text{catalizador}) = 1,0216 \cdot As(\text{soporte}) - 15,767$$

7. Cuando se utiliza la técnica microscopía electrónica de transmisión, se obtiene que todos los catalizadores pumita-metal, presentan baja dispersión metálica, resultado análogo al obtenido por quimisorción de hidrógeno.
8. Los mayores rendimiento se obtienen cuando se utiliza la impregnación acuosa en lugar de la impregnación etanólica o la microemulsión.

9. En el sistema de reacción empleado, el catalizador comercial Mordenita con platino introducido por impregnación acuosa, da un rendimiento máximo del 26%. Cuando sólo actúa como soporte de centros ácidos, un 6%, y como soporte de ambos, un máximo del 49%. El calcinado mejora el rendimiento.
  
10. Cuando se utiliza ZSM-5 como soporte de platino, el rendimiento máximo es 13%; como soporte de centros ácidos, el rendimiento es de un 5%, y como soporte de ambos, se llega a un 67%. El calcinado mejora el rendimiento.
  
11. La pumita como soporte de centros ácidos y metálicos, con platino soportado, presenta rendimientos máximos para concentración de platino de 0,5%, con un valor en torno al 5% a unos 500°C.
  
12. Cuando se utilizan mezclas pumita-zeolita sintética, el rendimiento aumenta, siendo la mezcla HZSM-5-pumita-Pt la que da lugar a un mayor rendimiento, 45% a 300°C.
  
13. El catalizador HZSM-5-pumita-Pt, obtenido de utilizar pumita como soporte de centros metálicos y ácidos y la zeolita sintética ZSM-5 como soporte de centros ácidos, presenta un rendimiento máximo del 45%, superior al obtenido para el catalizador con Mordenita sintética como soporte de ambos centros, un 43%. La diferencia es mayor a temperaturas superiores.



## ***Capítulo 6***

### **BIBLIOGRAFÍA**



- Aduriz H.R., Bodnariuk P., Dennehy M., Gigola C.E., *Appl. Catal.* **58**, 227 (1990)
- Alonso J.J. *Tesis Doctoral*, Universidad de La Laguna (1987)
- Alvarez M.C, *Tesina de Licenciatura*. Universidad de La Laguna (1994)
- Anderson J.R., Avery M.R., *J. Catal.* **5**, 446, (1966)
- Arata K., *Adv. Catal.* **37**, 165 (1990)
- Areal R., Tomás J., *Química Avanzada Nuffield. Intercambio iónico*. Ed. Reverté.. Barcelona (1974)
- Arriagada F.J., Osseo-Asare K., *Colloids and Surfaces* **69**, 105-115 (1992)
- Barrer R.M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press (1978)
- Barron Y., Maire G., Cornet D., Mullet J.M., Gault F.G., *J. Catal.* **2**, 152 (1963)
- Beaumont R., Barhomeuf D. *J. Catal.* **26**, 239 (1972)
- Belloum M., Travers Ch., Bournonville J.P., *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, Vol.46, n°1, Janvier-Février (1991)
- Benesi J.A., Curtis R.M., Studer H.P., *J. Catal.* **10**, 328-335 (1968)
- Benson J.E., Boudart M., *J. Catal.* **4**, 104 (1965)
- Beyer H.K., Belanykaja I.M., Mishin I.V., Borbely G., *Proceedings, Conf. Structure and Reactivity of Modified Zeolites* (P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, P. Jiru, G. Schulzekloff, V.B. Kazansky, editores), p.1233. Elsevier, Amsterdam (1984)

Beyerlein R.A., McVicker G.B., Yacullo L.N., Ziemiak L.N., *J. Phys. Chem.* **92**, 1967 (1988)

Boitiaux J.P., Consyns J., Vasudevan S., *Appl. Catal.* **6**, 4 (1983a)

Boitiaux J.P., Cosyns J., Vasudevan S., in "Preparation of Catalysts" (G. Poncelet, P. Grange and P.A. Jacobs, Eds.) p.123. Elsevier, Amsterdam (1983b)

Bond G., U.S. Pat. 2,617,712 (1949)

Bond. G.C. and Wells P.B., *Adv. Catal.* **15**, 92 (1964)

Bonneviot L., Che M., Olivier D., Martin G.A., Freund E., *J. Phys. Chem.* **90**, 2112 (1985)

Boudart M., Djega-Mariadassou G. "Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis" ,p.199. Fundan Univ. Press, Shangai (1988).

Bournonville J.P., Franck J.P., Martino G., *Proc. Int. Symp. Prep. Catal.*, 3<sup>rd</sup> p.81 (1983)

Boutonnet M., Kizling J., Stenius P., *Colloids and Surfaces* **5**, 209-225 (1982)

Boutonnet M., Kizling J., Mintsá-Eya V., Choplin A., Touroud R., Maire G., Stenius P. *J. Catal.* **103**, 95-104 (1987)

Boutonnet-Kizling M., Bigey C., Touroude R., *Applied Catalysis A: General* **135**, 13-17 (1996)

Breck D.W. *Zeolite Molecular Sieves*. p.188, Wiley-Interscience (1974)

Brito A., Arvelo R., Torres M., García F., García M.T., Borges M.E., González A., Alvarez M.C., Larraz R., *Trends in Chemical Engineering* Vol. 4 (1998)

Brunelle J.P., *Pure Appl. Chem.* **50**, 1211 (1978)

Burch R. y Garla L.C. *J. Catal.* **73**, 20-29 (1982)



Bursian N.R., Kogan S.B., Dvorova N.M., Erdyakova L.P., Korchagina I.A., Volnykhina N.K. *Kinetica i Kataliz.* vol.18, nº1, p.237-240. January-February (1977)

Butt J.B., Petersen E.E., *Activation, deactivation and poisoning of catalysts*, Academic Press (1988)

Byoun Y., Oh C., Choi S., *Ceram. Trans.* (Ceramic Processing Science and Technology) **51**, 21-25 (1995)

Campelo J.M., Lafont F., Marinas J.M., "Hidroconversión de n-alcanos (C6-C8) catalizada por Pt/SAPO-5 Y Pt/SAPO-11", Reunión Anual del Grupo Especializado de Catálisis. Peñíscola. Septiembre (1995)

Cañizares P., de Lucas A., Dorado F., Durán A., Asencio J., *Congreso de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'97)* Jaca (1997)

del Castillo M.D. *Tesis Doctoral*, Universidad de La Laguna (1994)

Ciapetta F.G., Hunter J.B. *Industrial and Engineering Chemistry* Vol.45, nº1. January (1953)

Claerbout A., Nagy J.B. *Preparation of Catalysts V*. Poncelet F., Jacobs P.A., Grange P., Delmon B. (Editores). Elsevier. Amsterdam (1991)

Clint J.H., Collins I.R., Williams J.A., Robinson B.H., Towey T.F., Cajean P., Khan-Lodhi A., *Faraday Discuss.* **95**, 219-233 (1993)

Coluccia S., Segall R.L., Tench A.J., *J.C.S. Faraday I* **75**, 1769 (1979)

Comelli R.A., Cavanese S.A., Vaudagna S.R., Fígoli N.S., *Applied Catalysis A: General* **135**, 287-299 (1996)

Corma A. et al, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37**, 495 (1988)

Corma A., Martínez A., Fernandes L.D., Monteiro J.L.F., Sousa-Aguiar E.F., "Isomerización de Parafinas Ligeras sobre Catalizadores Pt/Beta". Reunión Anual del Grupo Especializado de Catálisis. Peñíscola. Septiembre (1995)

- Chang S., Liu L., Asher S.A., *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6739-6744 (1994)
- Chang C. y Scott H., *AIChE Journal* **42**, nº11, November 3153-3163 (1996)
- Che M., Bennet C.O. "Advances in Catalysis" Vol.36. D.D. Eley, H. Pines, Weisz P.B. Ed. Academic Press (1989)
- Che M., Richard M., Olivier D., *J.C.S. Faraday I* **76**, 1526 (1980)
- Che M., Canosa B., González-Elipe A.R., *J.C.S. Faraday I* **78**, 1043 (1982)
- Cheney A.A., Raymond C.L., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **42**, 595 (1946)
- Chevalier F., Guisnet M., Maurel R. C. R. Acad. Sci. **282**, 3 (1976)
- Chick D.J., Katzer J.R., Gates B.C., "Molecular Sieves II" (J.R. Katzer, editor), *ACS Symposium Series* **40**, p.515. American Chemical Society, Washington (1977)
- Daage M., Fajula F., *J. Catal.* **81**, 394 (1983)
- Dartigues J.M., Chambellan A., Gault F.G., *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 856 (1976)
- Davis S.C., Klabunde K.J., *Chem. Rev.* **82**, 153 (1982)
- Deganello G., Duca D., Martorana A., Fagherazzi G., Benedetti A. *J. Catal.* **150**, 127-134 (1994)
- Deganello G., Duca D., Liotta L.F., Martorana A., Venezia A.M., Benedetti A., Fagherazzi G., *J. Catal.* **151** 125-134 (1995)
- Derrien M. in *Catalytic Hydrogenation* (L. Cervený, Ed.) p.613. Elsevier, Amsterdam (1986)
- Dietz W.A., *Journal of Gas Chromatography*, February (1967)
- Dobers K., *Trabajo de licenciatura*, Royal Institute of Technology, Estocolmo (1997)

- Duca D., Liotta L.F., Deganello G., *J. Catal.* **154**, 69-79 (1995a)
- Duca D., Liotta L.F., Deganello G. *Catalysis Today* **24** 15-21 (1995b)
- Dunken H. Stephanowitz R., *Z. Chem.* **23**, 353 (1983)
- Eberly P.E. Jr., Kimberlin C.N. Jr., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **9**, 335 (1970)
- Eberly P.E. Jr., Kimberlin C.N. Jr., *J. Catal.* **22**, 419-426 (1971)
- Ebitani K., Konishi J., Hattori H., *J. Catal.* **130**, 257-267 (1991)
- Ebitani K., Konno H., Tanaka T., Hattori H., *J. Catal.* **135**, 60-67 (1992)
- Einstein A., *Ann. Phys. (Leipzig)* **17**, 132 (1905)
- El-Nahal M.A., Whittig L.D., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **37**, 956-958 (1973)
- Fagherazzi G., Benedetti A., Deganello G., Duca D., Martorana A., Spoto G. *J. Catal.* **150**, 117-126 (1994)
- Fajula F., Boulet M., Coq. B., Rajaofanova V., Figueras F., Des Courieres T., *New Frontiers in Catalysis. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, (Budapest) Elsevier (1993)
- Farrauto R.J., Hobson M., *Catalyst Characterization*, 735-761 (1992)
- Fejes P., Hannus I., Kiricsi I., *Zeolites* **4**, 73 (1984)
- Fierro J.L.G. *Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 57(A). Ed. Fierro J.L.G. (1990a)
- Fierro J.L.G. *Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 57(B). Ed. Fierro J.L.G. (1990b)
- Flanigen E.M., Khatami H., Szymanski H.A., *Adv. Chem. Ser.* **101**, 2129 (1971)

Hughes R. *Deactivation of Catalysts*. Academic Press (1984)

Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B., Steyns M., Froment G., Weitkamp J., "Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites" (L.V. Rees, editor) p.607. Heyden. London (1980)

Juguin B., Le Page J.F. *Applied Heterogeneous Catalysis*. p. 55. Le Page J.F., Cosyns J., Courty P. (Editores). Technip Editions. (1987)

Kawai T., Fujino A., Kon-No K., *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **109**, 245-253 (1996)

Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Engineering Technology*, John Wiley & sons. New York (1981)

Kishida M., Umakoshi K., Ishiyama J., Nagata H., Wakabayashi K., *Catalysis Today* **29**, 355-359 (1996)

Knözinger H., Ratnasamy P., *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **17**, 31 (1978)

Komiyama M., *Catal. Rev.* **27**, 341 (1985)

Koradia P.B., Kiovsky J.R., Asim M.Y., *J. Catal.* **66**, 290-293 (1980).

Kouwenhoven H.W., "Molecular Sieves" (W.M. Meier y J.B. Uytterhoeven, editores). *Adv. Chem. Ser.* **121**, p.529. American Chemical Society. Washington (1973)

Kouwenhoven H.W., de Kroes B., *Studies in Surface Science and Catalysis Vol.58. Introduction to zeolite science and practice*, p.497-529, Ed.van Bekkum H., Flanigen E.M., Jansen J.C. (1991)

Kubo T., Arai H., Tominaga H., Kunugi T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 607 (1972)

Kusakabe K., Yamaki T., Maeda H. Mooroka S., *Preprints Paper - Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.* **38** (1), 352-357 (1993)

Kuznetsov B.N., Yermakov Yu.I., Ryndin Yu.A., Kuznetsov V.L., Karaktchiev L.G.,

- Lago R.M., Haag W.O., Mikovsky R.J., Olson D.H., Hellring S.D., Schmitt K.D., Kerr G.T., *Proceedings, 7th International Zeolite Conference* (Y. Murakami, A. Lyima, J.W. Ward, editores), p. 677. Tokyo (1986)
- Langner B.E., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **20** (2), 326 (1981)
- Law P.L., Kenney C.N., *J. Catal.* **64**, 241 (1980)
- Lázaro J., Frontela J., Corma A. EP 0,409,303, A1 (1990)
- Lázaro J., Ovejero J., Frontela J., Pérez Pascual M.A. Corma A., *Proceedings of the Thirteenth World Petroleum Congress* p.275-278. Buenos Aires (1991)
- Le Page J.F. *Applied Heterogeneous Catalysis*. Editions Technip (1987)
- Lei G., Sachtler W.M.H., *J. Catal.* **140**, 601-611 (1993)
- Lerner B.A., Carvill B.T., Sachtler M.H., *Journal of Molecular Catalysis* **77**, 99-108 (1992)
- de Lucas A., Cañizares P., Dorado F., "Hidroisomerización de n-butano sobre catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados con Pt"
- Luss D., *Chem. Eng. J.* **1**, 311 (1970)
- Mamaeva Ye.K., Startseva L.Ya., *Kinet. Katal.* **16**, 1356 (1975)
- Martino G. *Growth and Properties of Metal Clusters* (J. Bourdon, ed.) p.399. Elsevier, Amsterdam (1980)
- Masson A., Bellamy B., Hadj Romdahne Y., Che M., Roulet H., Dufour G., *Surf. Sci.* **173**, 479 (1986)
- Matson D.W., Fulton J.L., Smith R.D., *Materials Letters*, **6**, nº1, 2 November 31-33 (1987)
- Mauge F., Auroux A., Courcelle J.C., Engelhard P., Gallezot P., Grosmangin J.,

"Structure and Acidic Properties of High Silica Faujasites" in *Catalysis by Acids and Bases*, Imelik B. et al. Elsevier. Amsterdam (1985)

Mc Daniel C.V., Maher P.K., "Zeolite Stability and Ultrastable Zeolites" in *Zeolite Chemistry and Catalysis*. J.A. Rabo. ACS, Washington (1974)

Mc Iver D.S., Tobin H.H., Barth R.T., *J. Catal.* **2**, 485 (1963)

Mc Vicker G.B., Garten L.r., Baker R.T.K., *J. Catal.* **54**, 129 (1978)

Mikhailchenko V.G., Sokolovski V.D., Borekov G.K., Davydov A.A., Filippova A.A., Yurieva T.M. *React. Kinet. Catal. Lett.* (Budapest) **1**, 125 (1974)

Milton R.M., *Zeolite Synthesis*, ACS Sympos. Ser. 398, p.1-10, Ed. Ocelli M.L. Robson H.E. Washington (1989)

Miller J.T., Hopkins P.D., Meyers B.L., Ray G.J., Roginski R.T., Zajac G.W., Rosenbaum N.H., *J. Catal.* **138**, 115-128 (1992)

Millward G.R., *J. Catal.* **64**, 381 (1980)

Minachev Kh. M., Isakov Ya., *Zeolite Chemistry and Catalysis* (J.A. Rabo, editor), ACS Monograph 171, Ch. 10, p.562. Amer. Chem. Soc., Washington D.C. (1967)

Minachev Kh. M., Garamin V.I., Isakov Ya.I., *Prob. Kinet. Catal.* **9**, 1080 (1968)

Mirodatos C., Barthomeuf D. *J. Chem. Commun.* **39** (1981)

Montagna A.A., Johnson D.P., Hare C.R., Weller S.W., *J. Catal.* **16**, 391 (1970)

Moran J.R., Bartlett J.R., Woolfrey G.A., Bowmaker G.A., Cooney R.P., *Ceram. Trans.* (Ceramic Processing Science and Technology) **51**, 27-32 (1995)

Morikawa K., Shirasaki T., Okada M., *Adv. Catal.* **20**, 97 (1969)

Moscou L., *Introduction to Zeolite Science and Practice* p. 2. Ed. van Bekkum H., Flanigen E.M., Jansen J.C. (1991)

Moulijn J.A., Sheldon R.A., van Bekkum H., van Leeuwen P.W.N.M., *Catalysis. An Integrated Approach to Homogeneous and Industrial Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 79. p. 34. (Moulijn J.A., van Leeuwen P.W.N.M. van Santen R.A., editores) Elsevier (1993)

Muñoz Andrés V., *Química Técnica. Volumen VI. Reactor Químico Heterogéneo*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid (1992)

Musa M., Tarina V., Stoica A.D., Ivanov E., Postinaru D., Pop. E., Pop. Gr., Ganea R., Birjega R., Musca G., Paukshtis E.A., *Zeolites* 7, 427 (1987)

Nagy E., Fetting F., *Adv. Chem. Ser.* 102, 441 (1971)

Nares H., Parres L., Moreno A., Flores E., *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, Vol. XXII, num.4, (1990)

Natarajan U., Handique K., Mehra A., Bellare J.R., Khilar K.C., *Langmuir* 12, 2670-2678 (1996)

Nenitzescu D.S., *Dragan. Am. Chem. Ber.* 66B, 1892 (1932)

Niemantsverdriet J.W. *Catalyst Characterization with Spectroscopic Techniques*. Moulijn, J.A., van Leeuwen P.W.N.M., van Santen R.A. (Editores), *Catalysis. An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol.79. Elsevier. Amsterdam. (1993)

Osseo-Asare K., Arriagada F.J., *Ceram. Trans.* 12 (Ceramic Powder Science III) 3-16 (1990)

Otero-Schipper P.H., Wachter W.A., Butt J.B., Burwell R.L., Jr., Cohen J.B., *J. Catal.* 53, 414 (1978)

Paal Z., Menon P.G. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 25, 229 (1983)

Parera J.M., Figoli N.S., *Catalysis* 65 (1991)

Phillips J., Dumesic J.A., *Appl. Catal.* 9, 1 (1984)

Picher H., Schultz H., Reitmeyer H.O., Weitkamp J., *Erdöl, Kohle Erdgas Petrochem.* **25**, 494 (1972)

Pines H., *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*. Academic Press. (1981)

Presland A.E.B., Price G.L., Trimm D.L., *J. Catal.* **26**, 313 (1972)

Pushan Ayyub, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* **32**, July, 611-615 (1994)

Rabette P., Deane A.M., Tench A.J., Che M., *Chem. Phys. Lett.* **60**, 348 (1979)

Rabo J.A., Pickert P.E., Mays R.L., *Ind. Eng. Chem.* **53**, 773 (1961)

Rabo J.A., Schomaker V., *Proc. Third Intern. Congr. Catalysis 2*, 1264 (1964)

Rabo J.A. "Zeolite, Chemistry and Catalysis". p. 563. American Chemical Society (1976)

Regali F., *Trabajo de licenciatura*, The Royal Institute of Technology, Estocolmo (1997)

Ribeiro F., Marcilly C., Guisnet M., *J. Catal.* **78**, 267-274 (1982a)

Ribeiro F., Marcilly C., Guisnet M., *J. Catal.* **78**, 267-274 (1982b)

Richardson J.T., *Principles of catalyst development*, Plenum Press, New York (1989)

Robertson S.D., Mc Nicol B.D., De Baas J.M., Kloet S.C., Jenkins J.W., *J. Catal.* **37** 424 (1975)

Rosie D.M., y cols. *Anal. Chem.* **31**, 230 (1959)

Ross J.R., Steel M.C.F., Zeini-Isfahani A., *J. Catal.* **52**, 280 (1978)

Roumegous A., *Tesis IFP*, (1978)



- Ruckenstein E., Pulvermacher B., *AIChE J.*, 356 (1973)
- Sachtler W.M.H., Zhang Z., *Advances in Catalysis* Vol. 39. D.D. Eley, Herman Pines, Paul B. Weisz (editores). Academic Press inc.(1993)
- Sauvion G.N., Tempère J.F., Guilleux M.F., Delafosse D., *J.C.S. Faraday I* **81**, 1357 (1985)
- Sawa M., Niwa M., Murakami Y., *Zeolites* vol. 10, July/August (1990)
- Scherzer J., "The preparation and Characterization of Aluminum Deficient Zeolites" in *Catalytic Materials*, American Chemical Society **157** (1984)
- Scherrer P., *Goett. Nachr.* **2** 98 (1918)
- Schwuger M.J., Stickdorn K., Schomäcker R. *Chem. Rev.* **95**, 849-864 (1995)
- Scott B.A., Plecenik R.M., Cargill G.S., McGuire T.R., Herd S.R., *Inorg. Chem.* **19**, 1252 (1980)
- Sendota Y., Ono Y. *Zeolites* **8**, 101 (1988)
- Shalvoy R.B., Rencroft P.J., Davis B.H., *J. Catal.* **56**, 336 (1979)
- Sheridan M.F., Barbieri F. *Explosive Volcanism Developments in Volcanology*, 3<sup>th</sup>. Elsevier (1983)
- Shertukde P.V., Hall W.K., Dereppe J.M., Marcelin G., *J. Catal.* **139**, 468-481 (1993)
- Sie S.T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 1881-1889 (1992)
- Sie S.T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 403-408 (1993)
- Sinfelt J.H., *J. Catal.* **29**, 808 (1973)
- Steinberg K.H., Becker K., Nestler K.H., *Acta Phys. Chim.* Vol. 31, n° 1-2 (1983)

Stejins M., Froment G.F. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20**, 660-668 (1981)

Szostak R. "Modified Zeolites" in *Studies in Surface Science and Catalysis Vol.58. Introduction to zeolite science and practice*, p.163, Ed.van Bekkum H., Flanigen E.M., Jansen J.C. (1991)

Turkevich J., Kim G., *Science* **169**, 875 (1970)

van Bekkum H., Flanigen E.M., Jansen J.C. (editores), *Introduction to Zeolite Science and Practice. Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 58* p. 738 (1991)

van Blaaderen A. y Kentgens A.P.M., *Journal of Non-Crystalline Solids* **149**, 161-178 (1992)

van Niekerk M.J., Fletcher J.C.Q., O'Connor C.T., *J. Catal.* **138**, 150-163 (1992)

van Veen J.A.R., Veltmaat F.T.G., Jonkers G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1656 (1985)

Venezia A.M., Floriano M.A., Deganello G., Rossi A., *Surf. Interface Anal.* **18**, 532 (1992a)

Venezia A.M., Duca D., Floriano M.A., Deganello G., Rossi A., *Surf. Interface Anal.* **18**, 619 (1992b)

Venezia A.M., Parmaliana A., Mezzapica A., Deganello G. *J. Catal.* **172**, 463-470 (1997)

Voorhies A., Bryant P.A., *A.I.Ch.E. meeting*, Houston, Tex.,(1967)

Voorhies A., Bryant P.A., *AIChE J.* **14**, 852 (1968)

Wang H.T., Chen Y.W., Goodwin J.G. Jr., *Zeolites*, Vol. 4, January (1984)

Wanke S.E., Flynn P.C., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **12**, 93 (1975)

Wanke S.E., *Sintering and heterogeneous catalysis* (G.C. Kuczynsky, A.E. Miller, G.A. Sargent, Eds.) 223, Plenum Publishing Corporation (1984)

Wanke S.E., Szmura J.A., Yu T.T., *Catalyst deactivation* (E.E. Petersen and A.T. Bells, Eds.), Marcel Dekker, New York (1987).

Weisz P.B., *Adv. Catal.* **13**, 137 (1962)

Weisz P.B. *Advances in Catalysis*, Vol. 13, Academic Press, New York, p.137 Eley D.D., Pines H., Weisz P.B. (editores) (1963)

Weitkamp J., *Prep.Div.Petrol.Chem. ACS Monograph.* **20**, 489 (1985)

White T.E., *Catal. Rev.* **8**, 117 (1973)

Williams A., Butler G.A., Hammonds J., *J. Catal.* **24**, 352 (1972)

Wojciechowski B.W., Corma A., *Catalytic Cracking. Catalysts, Chemistry and Kinetics*. New York (1986)

Yamaki T., Maeda H., Kusakabe K., Morooka S., *Journal of Membrane Science* **85**, 167-173 (1993)

Yashima T., Wang Z.B., Kamo A., Yoneda T., Komatsu T., *Catalysis Today* **29** 279-283 (1996)

Yermakov Yu.I., Lazutkin A.M., Kuznetsov B.N., Noskova S.P. USSR Patent 374,094 (October) **20** (1970)

Yermakov Yu.I., Zakharov V.A. *Adv. Catal.* **24**, 173 (1974)

Yermakov Yu.I., Kuznetsov B.N., Ryndin Yu.A. *React. Kinet. Catal. Lett. (Budapest)* **2**, 151 (1975)

Yermakov Yu.I. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **13**(1), 77-120 (1976)

Yori J.C., D'Amato M.A., Costa G., Parera J.M., *J. Catal.* **153**, 218-223 (1995)

Zhang A., Nakamura I., Aimoto K., Fujimoto K., *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, n° 4, 1074-1080, (1995)

Zholobenko V.L., Lei G., Carvill B.T., Lerner B.A., Sachtler W.M.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90(1), 233-238 (1994)

Zhu J.M., Huang G.X., Li C.L., Liu F.Y. *J. Catal.* 6, 44 (1985)

*Capítulo 7*

**NOMENCLATURA**



ac.	acuosa
$A_s$	área superficial específica ( $m^2/g$ )
b	ancho de pico de difracción por error del difractómetro
B	ancho de pico de difracción obtenido experimentalmente
c	anchura de la cubeta
C	concentración (moles/l)
cat.	catalizador
d	distancia entre los planos del cristal
DMB	dimetil butano
E	elemento que forma el óxido
$E_a$	energía de activación
EDTA	etilen diamin tetraacetic acid
et.	etanol
F	caudal (g/min)
I	intensidad de la energía transmitida
$I_0$	intensidad del rayo incidente
i-C <sup>+</sup>	iso-carbocatión
i-O	iso-olefina
i-P	iso-parafina
impr	impregnación
k	constante de velocidad
$k \cdot T$	energía térmica
L	anión u otro ligando orgánico
K	constante de adsorción
M	número de moles o elemento de transición
MP	metil pentano
microem.	microemulsión
N	rendimiento molar (moles/h) ó número de átomos en la partícula
$N_a$	número de Avogadro
n-C <sup>+</sup>	n-carbocatión
nP	n-parafina
n-O	n-olefina
organomet.	organometálico
P	presión parcial o presión aplicada
$P_i$	presión inicial

---

$P_{eq}$	presión equivalente
$r_1, r_2$	radios normales del capilar
R	relación molar o ligando orgánico
s	sección de molécula de adsorbato
S	selectividad o área superficial interna
T	temperatura
V	volumen molar de adsorbato en condiciones de presión y temperatura estándar
$V_m$	volumen adsorbido cuando el recubrimiento es en monocapa
w	peso de la muestra seca
X	conversión

### Símbolos griegos

$\beta$	ancho de un pico de difracción
$\gamma$	tensión superficial del líquido
$\delta$	distancia entre niveles electrónicos
$\xi$	nivel de energía
$\eta$	rendimiento
$\theta$	ángulo de Bragg o ángulo de contacto entre el líquido y el sólido
$\lambda$	longitud de onda
$\rho$	densidad molar (moles/cm <sup>3</sup> )

### Subíndices

0	antes de la reacción
amb	ambiente
f	después de la reacción
f	en el equilibrio termodinámico
F	Fermi



# **A N E X O S**

## **ANEXO I. CALIBRADOS**

- I.1 Calibrado de amoníaco (análisis por desorción a temperatura programada)
- I.2 Calibrado del medidor másico (medidas de actividad catalítica)

## **ANEXO II. CÁLCULOS PARA ESTABLECER CAUDAL DE HIDRÓGENO Y DE N-PENTANO**

- II.1 Cálculo de temperatura de n-pentano
- II.2 Cálculo del caudal de hidrógeno

## **ANEXO III. ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE REACCIÓN**

- III.1 Pumita como soporte de centros ácidos y metálicos
- III.2 Zeolita como soporte de centros ácidos y metálicos
- III.3 Pumita como soporte de centros ácidos y zeolita como soporte metálico
- III.4 Pumita como soporte de centros ácidos y metálicos y zeolita como soporte ácido



*Anexo I*

**Calibrados**

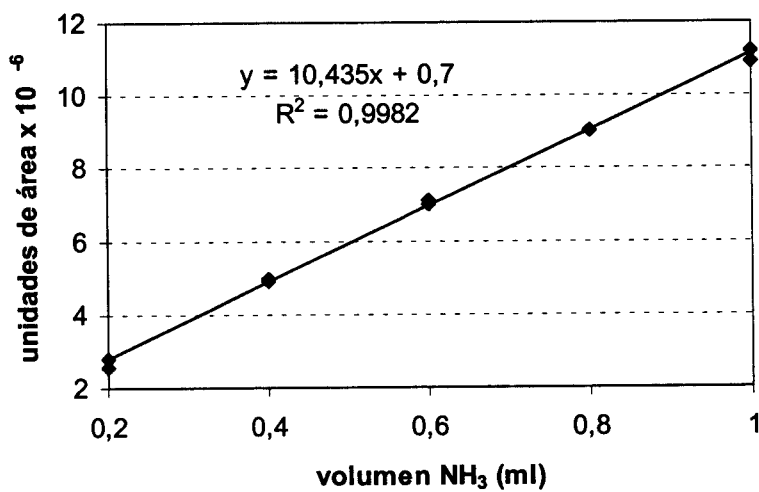


**II.1 Calibrado de amoniaco (análisis por desorción a temperatura programada)**

Presión = 700 mm Hg

Temperatura = 25°C

<b>volumen NH<sub>3</sub> (ml)</b>	<b>unidades de área (x 10<sup>-6</sup>)</b>
0,2	2,822
0,2	2,569
0,4	4,873
0,4	4,963
0,6	7,008
0,6	7,138
0,8	9,071
1	11,21
1	10,91

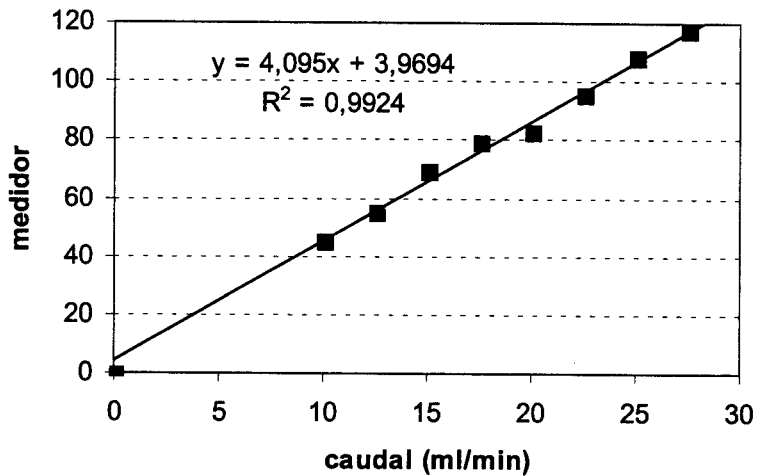


## I.2 Calibrado del medidor másico

Presión = 714 mmHg

Temperatura = 26°C

<b>Caudal (ml/min)</b>	<b>Medidor</b>
0,0	0,2
10,0	45,5
12,5	55,4
15,0	69,4
17,5	79,7
20,0	83,1
22,5	96,0
25,0	108,8
27,5	117,6
30,0	121,1



*Anexo II*

**Cálculos para establecer caudal de hidrógeno  
y n-pentano**





### II.1 Cálculo de temperatura de n-pentano (en saturador)

Podemos calcular la temperatura a la que debe estar el n-pentano que se va a utilizar como reactivo, conociendo la ecuación que relaciona la presión parcial de n-pentano (gaseoso) en equilibrio con el líquido en función de la temperatura:

$$\log_{10} P(n\text{-pentano}) - 6,00122 \cdot \frac{1075,78}{T - 39,94} \quad [8.1]$$

P, KPa

T, K

Como:

$$\frac{P(n\text{-pentano})}{P(\text{total})} = \frac{\text{moles}(n\text{-pentano})}{\text{moles}(\text{totales})} \quad [8.2]$$

si la relación hidrógeno/n-pentano elegida es, por ejemplo, 5, significará que hay 6 moles totales (de hidrógeno más pentano) por cada mol de n-pentano. Aplicando la ecuación 8.2, conociendo la presión total en el interior del saturador (que es igual a la presión atmosférica, 714 mm Hg, más el valor que marca el manómetro de mercurio que se ha conectado al interior del saturador, 387 mm Hg) podremos calcular la presión parcial de n-pentano.

Así resulta que  $P(n\text{-pentano}) = 183,5 \text{ mm Hg} = 24,46 \text{ KPa}$

Sustituyendo este valor en la ecuación 8.1, podremos calcular la temperatura a la que se debe encontrar el n-pentano para que la relación hidrógeno/pentano sea la especificada anteriormente, que resulta de 0 °C.

## II.2 Cálculo del caudal de hidrógeno

El caudal de hidrógeno que se burbujea, a través de un saturador, sobre el n-pentano, se puede calcular una vez determinada la velocidad espacial de n-pentano y la relación hidrógeno/n-pentano.

\* Si la velocidad espacial de n-pentano elegida es, por ejemplo, de 1 g n-pentano/g catalizador·hora, y utilizamos ½ gramo de catalizador en la reacción, la velocidad de n-pentano será de  $8,3 \cdot 10^{-3}$  g/min.

\* La densidad del n-pentano en las condiciones de presión y temperatura del calibrado del medidor másico (P=714 mm Hg, T=26°C) es  $2,76 \cdot 10^{-3}$  g/ml.

\* Si la relación hidrógeno/n-pentano elegida es, por ejemplo, 5, podremos conocer el caudal de hidrógeno necesario relacionando los datos anteriores:

$$X \frac{\text{ml}(\text{H}_2)}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ml}(\text{n-pentano})}{5 \text{ml}(\text{H}_2)} \cdot 2,76 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}(\text{n-pentano})}{\text{ml}(\text{n-pentano})} = 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}(\text{n-pentano})}{\text{min}}$$

Resultando  $X = 15,04$  ml hidrógeno/min.

Utilizando la relación obtenida para el calibrado del medidor:

$$\text{medidor} = 4,275 \cdot \text{caudal de hidrógeno (ml/min)}$$

podremos calcular el valor que debe mostrar la pantalla digital conectada al medidor que resulta 64,3.

*Anexo III*

**Análisis de productos de reacción**



### III.1 Pumita como soporte de centros ácidos y metálicos

En las experimentos para estudiar la actividad de los catalizadores preparados, se ha utilizado 0,5 g de catalizador. La velocidad espacial ha sido de 1 g n-pentano/g catalizador-h y la relación hidrógeno/n-pentano = 5.

Las condiciones de reducción han sido: 275°C, 30 ml/min, 60 minutos.

Nº Reacción: 73

Catalizador: Pt-pumita A (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: A-a

T (°C)	metano	propano	iso-butano	n-butano	iso-pentano
300	0	0	0	0	0,0205
350	0	0	0	0	0,0363
400	0	0	0	0	0,0734
450	0	0	0	0	0,1031
500	0	0	0	0	0,0939
550	0,0583	0,0363	0	0,0161	0,0742
T (°C)	n-pentano	ciclo-pentano	DMB	MP	n-hexano
300	3,7740	0	0	0	0
350	3,5563	0,0026	0	0	0
400	3,6852	0	0	0	0
450	3,5809	0	0	0	0
500	3,5438	0	0	0	0
550	3,5115	0	0	0	0

N° Reacción: 68

Catalizador: Pt-pumita C (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: C-a

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0	0	0	0	0,0210
350	0	0	0	0	0,0287
400	0	0	0	0	0,0494
450	0	0	0	0	0,1460
500	0	0	0	0	0,2194
550	0	0,0212	0	0,0193	0,1737
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	3,8027	0	0	0	0
350	3,6451	0	0	0	0
400	3,8363	0	0	0	0
450	3,4244	0	0	0	0
500	3,6582	0	0	0	0
550	3,5051	0	0	0	0

N° Reacción: 77

Catalizador: Pt-pumita C (0,5% Pt, impregnación en etanol)

Código: C-a

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0	0	0	0	0,0171
350	0	0	0	0	0,0204
400	0	0	0	0	0,0395
450	0	0	0	0	0,0824
500	0	0	0	0	0,0864
550	0,0733	0,0471	0	0,0300	0,0668
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	4,0308	0	0	0	0
350	3,9795	0	0	0	0
400	3,9168	0	0	0	0
450	4,0291	0	0	0	0
500	3,9659	0	0	0	0
550	3,7622	0	0	0	0

Nº Reacción: 78

Catalizador: Pt-pumita C (0,5% Pt, microemulsión)

Código: C-m

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0	0	0	0	0,0187
350	0	0	0	0	0,0166
400	0	0	0	0	0,0305
450	0	0	0	0	0,0397
500	0	0	0	0	0,0367
550	0,0990	0,0729	0	0,0234	0,0321
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	4,1280	0	0	0	0
350	4,0521	0	0	0	0
400	4,1272	0	0	0	0
450	4,1604	0	0	0	0
500	4,1483	0	0	0	0
550	3,8766	0	0	0	0

Nº Reacción: 79

Catalizador: Pd-pumita C (0,5% Pd)

Código: C-o

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0	0	0	0	0,0197
350	0	0	0	0	0,0206
400	0	0	0	0	0,0306
450	0	0	0	0	0,0497
500	0	0	0	0	0,0525
550	0,0723	0,0434	0	0,0235	0,0507
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	3,9572	0	0	0	0
350	4,0174	0	0	0	0
400	3,8750	0	0	0	0
450	3,9392	0	0	0	0
500	4,0164	0	0	0	0
550	3,7787	0	0	0	0

Nº Reacción: 80

Catalizador: Pt-pumita C (1% Pt, impregnación en agua)

Código: C-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0	0	0	0	0,0219
350	0	0	0	0	0,0199
400	0	0	0	0	0,0257
450	0	0	0	0	0,0413
500	0	0	0	0,0086	0,0507
550	0,0904	0,0689	0	0,0377	0,0489
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	4,1398	0	0	0	0
350	3,9945	0	0	0	0
400	3,9969	0	0	0	0
450	3,9795	0	0	0	0
500	4,0070	0	0	0	0
550	3,8115	0	0	0	0

Nº Reacción: 91

Catalizador: Pt-pumita C (1% Pt, impregnación en etanol)

Código: C-e1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0	0	0	0	0,0215
350	0	0	0	0	0,0271
400	0	0	0	0	0,0625
450	0	0	0	0	0,0979
500	0	0	0	0	0,1236
550	0	0,0516	0	0,0166	0,1258
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	4,2392	0	0	0	0
350	4,0544	0	0	0	0
400	4,1011	0	0	0	0
450	4,1489	0	0	0	0
500	4,1033	0	0	0	0
550	4,0262	0	0	0	0



Nº Reacción: 93

Catalizador: Pt-pumita C (1% Pt, microemulsión) Código: C-m1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0	0	0	0	0,0164
350	0	0	0	0	0,0231
400	0	0	0	0	0,0533
450	0	0	0	0	0,0769
500	0	0	0	0	0,0765
550	0	0,0321	0	0,0106	0,0612
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	4,0638	0	0	0	0
350	4,1177	0	0	0	0
400	4,1334	0	0	0	0
450	4,0740	0	0	0	0
500	3,9902	0	0	0	0
550	3,9758	0	0	0	0

Nº Reacción: 76

Catalizador: Pt-pumita D (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: D-a

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0	0,0289	0	0,0142	0,0199
350	0	0,0165	0	0,0121	0,0230
400	0	0,0117	0	0,0068	0,0516
450	0	0	0	0,0062	0,1117
500	0	0	0	0	0,1532
550	0,0912	0,0636	0	0,0324	0,1460
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	3,9289	0	0	0	0
350	3,8937	0	0	0	0
400	3,9014	0	0	0	0
450	3,9017	0	0	0	0
500	3,8131	0	0	0	0
550	3,5232	0	0	0	0

Nº Reacción: 81

Catalizador: Pt-pumita D (1% Pt, impregnación en agua)

Código: D-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0,4409	0,5851	0	0,3355	0,0531
350	0,2928	0,3697	0	0,2179	0,0411
400	0,2562	0,3232	0	0,1856	0,0413
450	0,1728	0,2095	0	0,1269	0,0522
500	0	0,0282	0	0,0144	0,0544
550	0,1221	0,0911	0	0,0350	0,0499
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	2,7728	0	0	0	0
350	3,2254	0	0	0	0
400	3,3259	0	0	0	0
450	3,6577	0	0	0	0
500	4,0744	0	0	0	0
550	3,8393	0	0	0	0

Nº Reacción: 83

Catalizador: Pt-pumita D (3% Pt, impregnación en agua)

Código: D-e3

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0,9053	1,1764	0,0324	0,6802	0,0752
350	0,5108	0,6614	0	0,3886	0,0546
400	0,3757	0,4724	0	0,2826	0,0500
450	0,2018	0,2387	0	0,1495	0,0462
500	0	0,0329	0	0,0322	0,0419
550	0,1350	0,0952	0	0,0417	0,0365
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	1,4881	0	0	0	0
350	2,7115	0	0	0	0
400	3,2305	0	0	0	0
450	3,8243	0	0	0	0
500	4,2361	0	0	0	0
550	4,0052	0	0	0	0

Nº Reacción: 86

Catalizador: Pd-pumita D (1,4% Pd, con organometálicos)

Código: D-o1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0	0	0	0	0,0223
350	0	0	0	0	0,0275
400	0	0	0	0	0,0708
450	0	0	0	0	0,1071
500	0	0	0	0,0061	0,1049
550	0,1133	0,0847	0	0,0360	0,0862
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	4,6585	0	0	0	0
350	4,1902	0	0	0	0
400	4,2779	0	0	0	0
450	4,1964	0	0	0	0
500	4,1201	0	0	0	0
550	3,8710	0	0	0	0

Nº Reacción: 74

Catalizador: Pt-pumita E (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: E-a

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0	0,0417	0	0,0273	0,0222
350	0	0,0216	0	0,0169	0,0333
400	0	0,0106	0	0,0085	0,0767
450	0	0	0	0	0,1351
500	0	0	0	0	0,1780
550	0,0654	0,0428	0	0,0213	0,1546
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	3,8008	0	0	0	0
350	3,6723	0	0	0	0
400	3,7331	0	0	0	0
450	3,8345	0	0	0	0
500	3,6252	0	0	0	0
550	3,4164	0	0	0	0

Nº Reacción: 95

Catalizador: Pt-pumita E (1% Pt, impregnación en agua)

Código: E-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0,1075	0,1060	0	0,0622	0,0243
400	0,0866	0,0767	0	0,0479	0,0435
450	0	0	0	0	0,0488
500	0	0	0	0	0,0555
550	0,1045	0,0728	0	0,0291	0,0494
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	3,8632	0	0	0	0
400	3,9371	0	0	0	0
450	4,1612	0	0	0	0
500	4,0940	0	0	0	0
550	3,8468	0	0	0	0

### III.2 Zeolita como soporte de centros ácidos y/o metálicos

#### III.2 a) Zeolita como soporte de centros ácidos

Nº Reacción: 131

Catalizador: H-Mordenita (3 M 5 h)

Código: HM2

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0,0204	0	0,0746
300	0	0,0583	0,1734	0,0369	0,2365
350	0	0,0478	0,1763	0,0429	0,2302
400	0	0,0627	0,1840	0,0455	0,2357
450	0	0,0692	0,1985	0,0477	0,2543
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	4,0875	0	0	0	0
300	3,4144	0	0,0836	0,1380	0
350	3,3571	0	0	0	0,0220
400	3,2731	0	0,0697	0	0
450	3,3843	0	0,0127	0	0,0181

Nº Reacción: 103

Catalizador: H-Mordenita (de isopar)

Código: HM1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0,0164	0	0,0868
300	0	0,0440	0,1414	0,0278	0,1966
350	0	0,0532	0,1633	0,0334	0,2096
400	0	0,0621	0,1925	0,0358	0,2232
450	0	0,0707	0,2244	0,0446	0,2446
500	0	0,0783	0,2452	0,0538	0,2581
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	4,1648	0	0	0	0
300	3,6108	0	0	0	0,0191
350	3,6595	0	0,0163	0	0,0207
400	3,4552	0	0,0183	0	0,0338
450	3,4870	0	0	0	0,0358
500	3,4422	0,0063	0,0254	0	0,0198

Nº Reacción: 133

Catalizador: H-ZSM-5 (a) (3 M 5 h)

Código: HZa2

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,9634	0,7164	0,6187	0,2014
300	0	1,0128	0,6253	0,5990	0,2052
350	0	0,9267	0,5836	0,5783	0,2046
400	0	0,9097	0,5716	0,5747	0,2001
450	0	0,9048	0,5719	0,5755	0,2142
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	1,2994	0	0,0599	0	0
300	1,3188	0	0,0266	0,0253	0
350	1,4166	0	0,0311	0,0126	0,0149
400	1,3967	0	0,0954	0	0
450	1,5144	0	0,1597	0	0

Nº Reacción: 116

Catalizador: H-ZSM-5 (a) (0,6 M 4,5 h)

Código: HZa1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,0673	0,0510	0,0446	0,0955
300	0	0,8449	0,5469	0,5533	0,1996
350	0	0,7012	0,4767	0,4721	0,1793
400	0	0,6821	0,4602	0,4558	0,1739
450	0	0,6714	0,4536	0,4550	0,1775
500	0	0,6881	0,4559	0,4572	0,1764
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,8972	0	0,0799	0	0
300	1,4198	0	0,0391	0,0508	0
350	1,6976	0	0,0293	0,0151	0,0169
400	1,8088	0	0,0259	0	0,0189
450	1,8154	0	0,0404	0	0,0117
500	1,7615	0	0,0437	0	0,0147

Nº Reacción: 141

Catalizador: H-ZSM-5 (b) (0,6 M 4,5 h)

Código: HZb1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,0181
300	0	0	0	0	0,0178
350	0	0	0	0	0,0252
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,8992	0	0	0	0
300	4,1435	0	0	0	0
350	3,9678	0	0	0	0

III.2 b) Zeolita como soporte de centros metálicos

Nº Reacción: 130

Catalizador: Mordenita (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: M-a

T (°C)	metano	propano	iso-butano	n-butano	iso-pentano
250	0	0	0	0,0125	0,3008
300	0	0,0421	0,0198	0,0233	1,0200
350	0	0,0311	0,0285	0,0298	0,9596
400	0	0,0149	0,0135	0,0116	0,9358
450	0	0,0224	0,0142	0,0136	0,9161
T (°C)	n-pentano	ciclo-pentano	DMB	MP	n-hexano
250	3,6675	0	0	0	0
300	2,8518	0	0	0	0
350	2,8377	0	0	0	0
400	2,9529	0	0	0	0
450	2,7809	0	0	0	0

Nº Reacción: 112

Catalizador: ZSM-5 (a) (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: Za-a

T (°C)	metano	propano	iso-butano	n-butano	iso-pentano
250	0	0	0	0	0,3468
300	0	0	0,0179	0	0,4987
350	0	0,0229	0,0101	0,0097	0,4045
400	0	0,0347	0,0139	0,0162	0,3344
450	0	0,0573	0,0150	0,0220	0,1751
500	0,0806	0,0956	0,0167	0,0368	0,0858
T (°C)	n-pentano	ciclo-pentano	DMB	MP	n-hexano
250	3,9008	0	0	0	0
300	3,3961	0	0	0	0
350	3,4563	0	0	0	0,0178
400	3,6348	0	0	0	0,0370
450	3,7259	0	0,0654	0	0
500	3,8246	0	0	0	0,0392

Nº Reacción: 132

Catalizador: ZSM-5 (b) (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: Zb-a

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,1541
300	0	0	0	0	0,4857
350	0	0	0	0	0,4610
400	0	0	0	0	0,4685
450	0	0	0	0	0,4598
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,9793	0	0	0	0
300	3,6131	0	0	0	0
350	3,6129	0	0	0	0
400	3,5756	0	0	0	0
450	3,6115	0	0	0	0

*III.2 c) Zeolita como soporte de centros ácidos y metálicos*

Nº Reacción: 64

Catalizador: isopar (patente: Lázaro y cols. (1990)

Código: isopar

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
200	0	0	0	0	0,3767
260	0	0,0132	0,0762	0,0087	2,4569
300	0	0,2293	0,5564	0,1001	1,9308
350	0	0,3245	0,7073	0,1385	1,7501
400	0	0,2888	0,6204	0,1299	1,7006
450	0	0,2459	0,4894	0,1098	1,3493
500	0	0,2397	0,4220	0,1273	0,9887
550	0,1215	0,2934	0,4198	0,1571	0,8619
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
200	4,2075	0	0	0	0
260	1,6170	0,0089	0,0369	0,0168	0,0202
300	1,0744	0,0388	0,1252	0,0579	0,0488
350	0,9172	0,0531	0,1307	0,0613	0,0487
400	1,1498	0,0381	0,1145	0,0528	0,0391
450	1,7137	0,0266	0,0833	0,0475	0,0402
500	2,0898	0,0171	0,0623	0,0278	0,0376
550	1,9842	0	0,0522	0,0246	0,0277



Nº Reacción: 90

Catalizador: Pt-H-Mordenita (patente: Lázaro y cols., 1990)

(0,5% Pt, impregnación en agua) Código: HM1-a

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	1,1077
300	0	0	0,0430	0	1,9264
350	0	0,0179	0,0432	0,0076	1,8241
400	0	0,0138	0,0551	0,0101	1,4609
450	0	0	0,0843	0,0116	1,1437
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,2089	0	0	0	0
300	1,9656	0	0,0240	0,0121	0,0120
350	2,0504	0	0,0572	0	0
400	2,4340	0	0,0309	0,0154	0,0164
450	2,9208	0	0,0415	0,0612	0

Nº Reacción: 96

Catalizador: Pt-H-Mordenita (acidificación: patente (Lázaro y cols. 1990))

(1% Pt, impregnación en agua) Código: HM1-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	1,2196
300	0	0	0,0247	0,0077	2,1786
350	0	0,0203	0,0394	0,0069	1,9816
400	0	0,0202	0,0468	0,0096	1,5212
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,1558	0	0	0	0
300	2,0352	0	0,0717	0	0
350	1,9530	0	0,0562	0	0
400	2,3479	0	0,0244	0,0127	0,0152

Nº Reacción: 163

Catalizador: Pt-H-Mordenita (acidificación: patente (Lázaro y cols. 1990))

(1% Pt, impregnación en agua) calcinando

Código: HM1-a1 (c)

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
200	0	0	0	0	0,1258
250	0	0	0	0	1,4696
300	0	0,0277	0,0484	0,0079	1,8301
350	0	0,0093	0,0392	0,0077	1,7052
400	0	0,0117	0,0419	0,0070	1,7576
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
200	3,4705	0	0	0	0
250	1,5451	0	0	0	0,0161
300	1,0352	0	0,0318	0	0,0468
350	1,0782	0	0,0205	0	0,0321
400	1,1425	0	0,0243	0	0

Reacción: 92

Catalizador: Pt-H-Mordenita (patente: Lázaro y cols., 1990) (0,5% Pt, impregnación en etanol)

Código: HM1-e

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,1152
300	0	0	0	0	0,3608
350	0	0	0	0	0,3470
400	0	0	0	0	0,3596
450	0	0	0,0205	0	0,3067
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	4,1510	0	0	0	0
300	3,6670	0	0	0	0
350	3,7411	0	0	0	0
400	3,7489	0	0	0	0
450	3,7500	0	0	0	0

Reacción: 170

Catalizador: Pt-H-Mordenita (patente: Lázaro y cols., 1990)

(1% Pt, impregnación en etanol) Código: HM1-e1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,1934
300	0	0	0	0	0,7134
350	0	0	0	0	0,7429
400	0	0	0,0094	0	0,7468
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	4,0432	0	0	0	0
300	3,1833	0	0	0	0
350	3,1150	0	0	0	0
400	3,1860	0,0121	0	0	0

Reacción: 169

Catalizador: Pt-H-Mordenita (patente: Lázaro y cols., 1990)

(1% Pt, impregnación en etanol) con calcinado Código: HM1-e1 (c)

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	1,3268
300	0	0	0,0412	0,0079	2,1093
350	0	0	0,0259	0,0067	1,6940
400	0	0	0,0353	0,0068	1,7468
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	2,7513	0	0	0	0
300	1,5494	0	0,0182	0	0
350	1,5132	0	0,0132	0	0
400	1,3575	0,0032	0,0179	0	0

Reacción: 94

Catalizador: Pt-H-Mordenita (patente: Lázaro y cols., 1990) (0,5% Pt, microemulsión)

Código: HM1-m

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,0229
300	0	0	0	0	0,0314
350	0	0	0,0097	0	0,0391
400	0	0,0206	0,0300	0,0124	0,0571
450	0	0,0341	0,0593	0,0210	0,0780
500	0	0,0400	0,0732	0,0303	0,0855
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	4,3099	0	0	0	0
300	3,9033	0	0	0	0
350	4,0129	0	0	0	0
400	3,8302	0	0	0	0
450	3,8700	0	0	0	0
500	3,8355	0	0,0062	0	0

Reacción: 164

Catalizador: Pt-H-Mordenita (patente: Lázaro y cols., 1990) (1% Pt, microemulsión)

Código: HM1-m1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,0823
300	0	0	0	0,0036	0,1192
350	0	0	0	0	0,1221
400	0	0	0	0	0,1238
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,5816	0	0	0	0
300	3,1688	0	0	0	0
350	3,2243	0	0	0	0,0126
400	3,2539	0	0	0	0

Reacción: 161

Catalizador: Pt-H-Mordenita (patente: Lázaro y cols., 1990)

(1% Pt, microemulsión) con calcinado Código: HM1-m1 (c)

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,1823
300	0	0	0	0	0,1870
350	0	0	0	0	0,1252
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,3548	0,0167	0	0	0
300	3,0235	0	0	0	0
350	2,9696	0	0	0	0

Reacción: 84

Catalizador: Pt-H-Mordenita (patente: Lázaro y cols., 1990) (0,5% Pd)

Código: HM1-o

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
300	0,0917	0,0860	0,0336	0,0165	0,3003
350	0	0,0776	0,0363	0,0143	0,3272
400	0	0,0728	0,0580	0,0249	0,373
450	0	0,0732	0,0901	0,0359	0,4157
500	0	0,0953	0,1149	0,0468	0,3665
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
300	3,7988	0	0	0	0
350	3,6920	0	0	0	0
400	3,5649	0	0,0668	0	0
450	3,5089	0	0,0161	0	0,0320
500	3,3923	0	0,0152	0,0118	0,0180

Nº Reacción: 135

Catalizador: Pt-H-Mordenita (3 M 5 h) (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: HM2-a

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,0454	0	0,0122	1,6565
300	0	0,0178	0,0376	0,0146	1,7102
350	0	0,0371	0,0552	0,0239	1,3701
400	0	0,0302	0,0486	0,0153	1,1918
450	0	0,0330	0,0536	0,0162	1,0362
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	2,3738	0	0,0221	0	0
300	2,1768	0	0,0211	0	0,0353
350	2,5546	0	0,0185	0,0297	0
400	2,7470	0	0,0424	0	0,0172
450	2,8489	0	0,0310	0	0,0609

Nº Reacción: 135

Catalizador: Pt-H-Mordenita (3 M 5 h) (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: HM2-a

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,0454	0	0,0122	1,6565
300	0	0,0178	0,0376	0,0146	1,7102
350	0	0,0371	0,0552	0,0239	1,3701
400	0	0,0302	0,0486	0,0153	1,1918
450	0	0,0330	0,0536	0,0162	1,0362
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	2,3738	0	0,0221	0	0
300	2,1768	0	0,0211	0	0,0353
350	2,5546	0	0,0185	0,0297	0
400	2,7470	0	0,0424	0	0,0172
450	2,8489	0	0,0310	0	0,0609

Nº Reacción: 135

Catalizador: Pt-H-Mordenita (3 M 5 h) (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: HM2-a

T (°C)	metano	propano	iso-butano	n-butano	iso-pentano
250	0	0,0454	0	0,0122	1,6565
300	0	0,0178	0,0376	0,0146	1,7102
350	0	0,0371	0,0552	0,0239	1,3701
400	0	0,0302	0,0486	0,0153	1,1918
450	0	0,0330	0,0536	0,0162	1,0362
T (°C)	n-pentano	ciclo-pentano	DMB	MP	n-hexano
250	2,3738	0	0,0221	0	0
300	2,1768	0	0,0211	0	0,0353
350	2,5546	0	0,0185	0,0297	0
400	2,7470	0	0,0424	0	0,0172
450	2,8489	0	0,0310	0	0,0609

Nº Reacción: 117

Catalizador: Pt-H-ZSM-5 (a) (0,6 M 5 h) (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: HZa1-a

T (°C)	metano	propano	iso-butano	n-butano	iso-pentano
250	0	0,0220	0,0075	0,0125	2,7486
300	0	0,0730	0,0448	0,0360	2,3434
350	0	0,0847	0,0515	0,0465	2,1077
400	0	0,1052	0,0659	0,0576	1,7128
450	0	0,1524	0,0821	0,0845	1,0899
500	0	0,1703	0,0766	0,0848	0,6695
T (°C)	n-pentano	ciclo-pentano	DMB	MP	n-hexano
250	1,3426	0	0	0	0
300	1,3284	0	0,0249	0,0374	0
350	1,5913	0	0,0263	0,0140	0,0354
400	1,9211	0	0,0293	0,0191	0,0321
450	2,5462	0	0,0379	0,0152	0,0363
500	2,8542	0	0,0269	0	0,0330

Nº Reacción: 165

Catalizador: Pt-H-ZSM-5 (a) (0,6 M 5 h) (1% Pt, impregnación en agua)

Código: HZa1-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,0629	0,0342	0,0329	1,9180
300	0	0,6020	0,3212	0,2731	1,8050
350	0	0,5862	0,2591	0,2090	1,0591
400	0	0,3465	0,1693	0,1413	1,7348
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	0,8727	0	0	0	0
300	1,0030	0	0,0430	0,0201	0,0215
350	0,5935	0,0163	0,0380	0,0131	0,0100
400	0,9190	0,0126	0,0307	0,0190	0,0153

Reacción: 167

Catalizador: Pt-H-ZSM-5 (a) (0,6 M 5 h)

(1% Pt, impregnación en agua) calcinando

Código: HZa1-a1 (c)

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
200	0	0	0	0	0,4801
250	0	0,0410	0,0247	0,0227	2,6740
300	0	0,3513	0,1970	0,1612	2,1173
350	0	0,2103	0,1233	0,1084	2,0976
400	0	0,1461	0,0871	0,0720	2,0338
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
200	0,4969	0	0	0	0
250	1,2442	0	0	0	0
300	1,0218	0,0125	0,0527	0,0232	0,0225
350	1,0259	0,0078	0,0435	0,0208	0,0213
400	0,9616	0	0,0365	0,0175	0,0162



N° Reacción: 168

Catalizador: Pt-H-ZSM-5 (a) (0,6 M 5 h) (1% Pt, microemulsión)

Código: HZa-m1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
200	0	0	0	0	0,0136
250	0	0	0	0	0,0165
300	0	0	0	0,0047	0,0226
350	0	0	0	0,0145	0,0206
400	0	0	0	0,0059	0,0229
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
200	4,0921	0	0	0	0
250	3,6550	0	0	0	0,0146
300	3,5083	0	0	0	0,0205
350	3,2398	0	0	0	0,0078
400	3,1440	0	0	0	0

N° Reacción: 166

Catalizador: Pt-H-ZSM-5 (a) (0,6 M 5 h) (1% Pt, microemulsión) calcinando

Código: HZa1-m1 (c)

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
200	0	0	0	0	0,2432
250	0	0,0425	0,0223	0,0087	1,8373
300	0	0,2313	0,1106	0,0990	1,2586
350	0	0,2959	0,1467	0,1565	0,8142
400	0	0,2092	0,1103	0,1018	1,0776
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
200	0,5217	0	0	0	0
250	1,0400	0	0	0	0
300	1,7627	0,0179	0	0	0,0315
350	2,0872	0	0,0368	0,0152	0,0235
400	2,1009	0,0097	0,0394	0,0158	0,0191

Nº Reacción: 134

Catalizador: Pt-H-ZSM-5 (a) (3 M 5 h) (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: HZa2-a

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0,0095	0,0101	0,5352
300	0	0,1951	0,1050	0,0873	1,3508
350	0	0,2761	0,1502	0,1306	1,9183
400	0	0,4049	0,2223	0,1960	2,0583
450	0	0,4118	0,2249	0,2006	1,7572
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	2,9553	0	0	0	0
300	2,1295	0	0,0540	0	0
350	1,3973	0	0,0445	0,0226	0,0319
400	1,2170	0	0,0564	0,0309	0,0292
450	1,3702	0,0146	0,0447	0,0271	0,0676

Nº Reacción: 148

Catalizador: Pt-H-ZSM-5 (b) (0,6 M 4,5 h) (0,5% Pt, impregnación en agua)

Código: HZb2-a

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,0437
300	0	0	0	0	0,1061
350	0	0	0	0	0,1307
400	0	0	0	0	0,1343
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	2,1236	0	0	0	0
300	1,9088	0	0	0	0
350	1,9616	0	0	0	0
400	2,2466	0	0	0	0

### III. 3 Pumita como soporte de centros ácidos y zeolita como soporte metálico

Los catalizadores están constituidos por mezclas físicas, al 50% en peso, de pumita con distintos grados de acidez y zeolita (Mordenita o ZSM-5) con 1% de platino, introducido por impregnación en agua, de modo que el catalizador resultante contenga un 0,5% de platino.

#### III.3 a) Mezclas pumita + Mordenita

Nº Reacción: 123

Catalizador: pumita A + Pt-Mordenita

Código: A+M-a1

T (°C)	metano	propano	iso-butano	n-butano	iso-pentano
250	0	0	0	0	0,2060
300	0	0	0	0	0,6163
350	0	0	0	0	0,5257
400	0	0	0	0,0101	0,4965
450	0	0	0,0080	0,0063	0,4364
T (°C)	n-pentano	ciclo-pentano	DMB	MP	n-hexano
250	4,0316	0	0	0	0
300	3,4446	0	0	0	0
350	3,5398	0	0	0	0
400	3,6224	0	0	0	0,0198
450	3,6635	0	0	0	0

Nº Reacción: 125

Catalizador: pumita C + Pt-Mordenita

Código: C+M-a1

T (°C)	metano	propano	iso-butano	n-butano	iso-pentano
250	0	0	0	0	0,1963
300	0	0	0	0,0088	0,8196
350	0	0	0	0,0088	0,7932
400	0	0	0	0,0063	0,8118
T (°C)	n-pentano	ciclo-pentano	DMB	MP	n-hexano
250	4,0744	0	0	0	0
300	3,2572	0	0	0	0
350	3,1299	0	0	0	0
400	3,2668	0	0	0	0

N° Reacción: 121

Catalizador: pumita D + Pt-Mordenita

Código: D+M-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>Iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>Iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,1704
300	0	0	0	0	0,6559
350	0	0	0	0	0,5677
400	0	0	0	0,0093	0,5778
450	0	0	0,0089	0	0,5325
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	4,0059	0	0	0	0,0220
300	3,3937	0	0	0	0,0200
350	3,2744	0	0	0	0
400	3,3656	0	0	0	0
450	3,3459	0	0	0	0

N° Reacción: 127

Catalizador: pumita E + Pt-Mordenita

Código: E+M-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>Iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>Iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,1537
300	0	0	0	0,0053	0,6315
350	0	0	0,0143	0	0,4911
400	0	0	0,0367	0	0,4681
450	0	0	0,0121	0,0056	0,4460
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,7627	0	0	0	0
300	3,4350	0	0	0	0
350	3,3195	0	0	0	0
400	3,4692	0	0	0	0
450	3,4411	0	0	0	0

Nº Reacción: 122

Catalizador: pumita F + Pt-Mordenita

Código: F+M-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,1413
300	0	0	0,0168	0	0,6670
350	0	0	0,0230	0	0,5740
400	0	0	0	0,0058	0,5489
450	0	0	0	0,0092	0,5670
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,7030	0	0	0	0
300	3,0667	0	0	0	0
350	3,2048	0	0	0	0
400	3,2796	0	0,0178	0	0,0277
450	3,2643	0	0	0	0

*III.3 b) Mezclas pumita + ZSM-5*

Nº Reacción: 120

Catalizador: pumita A + Pt-ZSM-5(a)

Código: A+Za-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,4272
300	0	0	0	0	0,6056
350	0	0	0,0096	0	0,4850
400	0	0,0196	0,0090	0,0112	0,3963
450	0	0,0141	0,0100	0,0077	0,3648
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,8534	0	0	0	0
300	3,4806	0	0,0141	0	0
350	3,6425	0	0	0	0
400	3,6281	0	0	0	0
450	3,7937	0	0	0,0423	0

Nº Reacción: 114

Catalizador: pumita C + Pt-ZSM-5(a)

Código: C+Za-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,6292
300	0	0	0	0	0,6628
350	0	0	0,0096	0,0117	0,4846
400	0	0	0	0,0074	0,3256
450	0	0,0401	0	0,0089	0,2350
500	0	0,0370	0,0165	0,0278	0,1519
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,6104	0	0	0	0
300	3,2611	0	0	0	0
350	3,5433	0	0	0	0
400	3,5985	0	0	0	0,0448
450	3,6891	0	0	0	0
500	3,8065	0	0	0	0

Nº Reacción: 118

Catalizador: pumita D + Pt-ZSM-5(a)

Código: D+Za-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,3394
300	0	0	0	0	0,4419
350	0	0	0	0	0,3301
400	0	0	0	0,0048	0,2812
450	0	0	0,0184	0	0,2385
500	0	0,0079	0	0	0,1888
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,6368	0	0	0	0
300	3,3136	0	0	0	0
350	3,5566	0	0	0	0
400	3,5257	0	0	0	0
450	3,5667	0	0	0	0
500	3,6904	0	0	0	0

Nº Reacción: 115

Catalizador: pumita E + Pt-ZSM-5(a)

Código: E+Za-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,5531
300	0	0	0	0	0,6289
350	0	0	0	0	0,4734
400	0	0,0346	0	0,0090	0,3945
450	0	0,0251	0,0094	0,0110	0,1954
500	0	0,0271	0,0100	0,0176	0,1058
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,8281	0	0	0	0
300	3,5259	0	0	0	0
350	3,5198	0	0	0	0
400	3,7774	0	0	0	0,0303
450	3,8494	0	0	0	0
500	3,9195	0	0,0214	0	0

Nº Reacción: 119

Catalizador: pumita F + Pt-ZSM-5(a)

Código: F+Za-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,5533
300	0	0	0	0	0,6802
350	0	0	0	0,0089	0,5097
400	0	0,0124	0,0101	0,0090	0,4615
450	0	0,0232	0,0113	0,0095	0,4184
500	0	0,0360	0,0126	0,0155	0,3582
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,6491	0	0	0	0
300	3,3108	0	0	0,0155	0
350	3,3484	0	0	0	0,0200
400	3,5488	0	0	0	0
450	3,4979	0	0	0	0
500	3,6328	0	0	0	0

Nº Reacción: 126

Catalizador: pumita D + Pt-ZSM-5(b)

Código: D+Zb-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,1011
300	0	0	0	0	0,2096
350	0	0	0	0	0,1954
400	0	0	0	0	0,1911
450	0	0	0	0	0,1857
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	4,1096	0	0	0	0
300	3,7662	0	0	0	0
350	3,6768	0	0,0329	0	0
400	3,7779	0	0	0,0281	0
450	3,7904	0	0	0	0

Nº Reacción: 124

Catalizador: pumita F + Pt-ZSM-5(b)

Código: F+Zb-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,0867
300	0	0	0	0	0,2660
350	0	0	0	0	0,2594
400	0	0	0	0	0,2763
450	0	0	0	0	0,2799
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	4,0784	0	0	0	0
300	3,7419	0	0	0	0
350	3,6958	0	0	0	0
400	3,7784	0	0	0	0
450	3,7587	0	0	0	0



### III.4 Pumita como soporte de centros ácidos y metálicos y zeolita como soporte ácido

Los catalizadores están constituidos por mezclas físicas, al 50% en peso, de zeolita acidificada (☞) y pumita, con distintos grados de acidez, con 1% de platino, introducido por impregnación en agua, de modo que el catalizador resultante contenga un 0,5% de platino.

☞ Se han utilizado mezclas de pumita con H-Mordenita o con H-ZSM-5, acidificadas según las condiciones señaladas en la tabla.

#### III.4 a) Mezclas Pt-H-Pumita + H-Mordenita

Nº Reacción: 136

Catalizador: Pt-pumita A + H-Mordenita

Código: HM2+A-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,3504
300	0	0	0,0195	0	0,8013
350	0	0	0,0287	0	0,7220
400	0	0	0,0211	0	0,6362
450	0	0	0,0282	0	0,4796
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,9062	0	0	0	0
300	3,3582	0	0,0152	0,0256	0
350	3,3864	0	0,0485	0	0
400	3,3238	0	0	0	0
450	3,5726	0	0,0126	0	0,0194

Nº Reacción: 146

Catalizador: Pt-pumita B + H-Mordenita

Código: HM2+B-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,2383
300	0	0	0,0204	0	0,6581
350	0	0	0,0286	0,0049	0,6406
400	0	0	0,0435	0	0,5975
450	0	0,0390	0,0509	0,0106	0,3440
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,8667	0	0	0	0
300	3,3049	0,0051	0	0	0
350	3,4993	0	0,0342	0	0,0247
400	3,5414	0	0,0171	0,0188	0,0191
450	3,9148	0	0,0613	0	0

Nº Reacción: 139

Catalizador: Pt-pumita C + H-Mordenita

Código: HM2+C-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,3020
300	0	0	0,0259	0	0,7917
350	0	0	0,0276	0	0,7340
400	0	0	0,0282	0,0096	0,6927
450	0	0	0,0350	0,0083	0,5127
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,9390	0	0	0	0
300	3,4456	0	0	0,0180	0
350	3,4585	0	0,0346	0	0
400	3,5827	0	0	0	0
450	3,6353	0	0,0151	0	0,0130

Nº Reacción: 128

Catalizador: Pt-pumita D + H-Mordenita

Código: HM2+D-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,0867	0	0,0328	0,4711
300	0	0,0591	0,0225	0,0336	1,1660
350	0	0,0306	0,0204	0,0214	1,0442
400	0	0,0467	0,0307	0,0213	1,0346
450	0	0,0223	0,0266	0,0184	1,0035
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,5016	0	0,0222	0	0
300	2,6972	0	0,0343	0	0
350	2,7236	0	0	0	0
400	2,8608	0	0,0220	0	0
450	2,8976	0	0,0273	0	0

Nº Reacción: 129

Catalizador: Pt-pumita D (2% Pt)+ H-Mordenita (mezcla: 1% Pt)

Código: HM2+D-a2

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0,2333	0,2659	0,0281	0,1579	0,8059
300	0,1494	0,1612	0,0468	0,1129	1,6283
350	0,0996	0,0924	0,0305	0,0684	1,5575
400	0	0,0633	0,0271	0,0486	1,5356
450	0	0,0454	0,0299	0,0415	1,4955
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	2,5758	0	0	0	0
300	1,9084	0	0,0948	0	0
350	2,0216	0	0,0346	0	0,0095
400	2,1624	0	0,0214	0	0
450	2,1900	0	0,0477	0	0

Nº Reacción: 143

Catalizador: Pt-pumita E+ H-Mordenita

Código: HM2+E-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,0970	0	0,0482	0,4653
300	0	0,0528	0,0224	0,0291	1,2494
350	0	0,0337	0,0211	0,0222	1,1952
400	0	0,0302	0,0283	0,0127	1,0569
450	0	0,0305	0,0346	0,0097	0,7326
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,2763	0	0	0	0
300	2,5781	0	0	0	0
350	2,7107	0	0,0133	0	0
400	2,9035	0	0,0168	0	0
450	3,2140	0	0	0,0209	0

Nº Reacción: 145

Catalizador: Pt-pumita F+ H-Mordenita

Código: HM2+F-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,0534	0	0,0189	0,6219
300	0	0,0377	0,0233	0,0183	1,3825
350	0	0,0280	0,0196	0,0154	1,1722
400	0	0,0238	0,0250	0,0087	1,1326
450	0	0,0216	0,0233	0,0084	0,9702
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,3372	0	0	0	0
300	2,5661	0	0,0151	0	0,0290
350	2,6732	0	0,0115	0	0,0358
400	2,8308	0	0,0148	0	0
450	3,0214	0	0,0417	0	0

**III.4 b) Mezclas Pt-H-Pumita + H-ZSM-5(a)**

Nº Reacción: 138

Catalizador: Pt-pumita A+ H-ZSM-5(a)

Código: HZa+A-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,5897
300	0	0,0543	0,0283	0,0251	1,0161
350	0	0,0469	0,0257	0,0228	0,8618
400	0	0,0581	0,0276	0,0273	0,7244
450	0	0,0698	0,0348	0,0345	0,3995
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,4816	0,0092	0	0	0
300	3,0926	0	0,0285	0	0
350	3,1539	0	0,0144	0	0
400	3,4320	0	0,0265	0	0,0242
450	3,7208	0	0,0243	0	0,0182

Nº Reacción: 149

Catalizador: Pt-pumita B+ H-ZSM-5(a)

Código: HZa+B-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,4767
300	0	0,0508	0,0266	0,0245	0,7909
350	0	0,0548	0,0288	0,0285	0,7704
400	0	0,0584	0,0308	0,0312	0,5825
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,8017	0	0,0130	0	0
300	3,4352	0	0	0	0,0330
350	3,5580	0	0,0450	0	0
400	3,5976	0	0,0135	0	0,0278

Nº Reacción: 140

Catalizador: Pt-pumita C+ H-ZSM-5(a)

Código: HZa+C-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0	0	0	0,4054
300	0	0,0595	0,0334	0,0340	0,6635
350	0	0,0637	0,0333	0,0340	0,6127
400	0	0,0656	0,0332	0,0425	0,5568
450	0	0,1096	0,0584	0,0699	0,3442
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	3,4764	0	0	0	0
300	3,2627	0	0,0146	0	0,0607
350	3,2456	0	0,0267	0	0
400	3,3860	0	0,0204	0	0,0193
450	3,4620	0	0,0285	0	0,0917

Nº Reacción: 137

Catalizador: Pt-pumita D+ H-ZSM-5(a)

Código: HZa+D-a1

<i>T</i> (°C)	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,0687	0	0,0254	0,9287
300	0	0,0689	0,0219	0,0372	1,3212
350	0	0,0607	0,0235	0,0277	1,1337
400	0	0,0635	0,0282	0,0289	0,8187
450	0	0,0855	0,0465	0,0605	0,4132
<i>T</i> (°C)	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	2,9840	0	0	0	0
300	2,4617	0	0	0	0
350	2,6280	0	0,0380	0	0
400	3,0515	0	0	0	0,0414
450	3,2835	0	0	0	0

Nº Reacción: 142

Catalizador: Pt-pumita E + H-ZSM-5(a)

Código: HZa+E-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,0604	0	0,0144	1,5517
300	0	0,0602	0,0300	0,0322	1,8635
350	0	0,0588	0,0298	0,0334	1,6758
400	0	0,0678	0,0361	0,0367	1,3937
450	0	0,0830	0,0442	0,0404	0,9217
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	2,5974	0	0	0	0
300	2,0597	0	0,0245	0	0,0316
350	2,1792	0	0	0	0,0460
400	2,5820	0	0	0	0,0213
450	3,0867	0	0	0	0,0109

Nº Reacción: 144

Catalizador: Pt-pumita F + H-ZSM-5(a)

Código: HZa+F-a1

<i>T (°C)</i>	<i>metano</i>	<i>propano</i>	<i>iso-butano</i>	<i>n-butano</i>	<i>iso-pentano</i>
250	0	0,0559	0,0105	0,0301	1,4994
300	0	0,0722	0,0385	0,0378	1,8292
350	0	0,0777	0,0379	0,0439	1,6143
400	0	0,0905	0,0415	0,0434	1,2239
450	0	0,1416	0,0619	0,0647	0,6411
<i>T (°C)</i>	<i>n-pentano</i>	<i>ciclo-pentano</i>	<i>DMB</i>	<i>MP</i>	<i>n-hexano</i>
250	2,5608	0	0	0	0
300	2,2032	0	0,0582	0	0
350	2,2435	0	0,0213	0,0233	0
400	2,8108	0	0,0591	0	0
450	3,3604	0	0,0093	0,0581	0







