

Hidroisomerización de n-pentano sobre Pt/H-BEA

**Eleida Sosa, Pedro Rodríguez, Fernando Aguirre, Lynda Belandría,
Alvaro Uzcátegui, Gema González, Freddy Imbert***

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101 – Venezuela.

(*) imbert@ula.ve

Recibido: 23/10/2008

Revisado: 11/01/2009

Aceptado: 10/02/2009

Resumen:

La hidroisomerización de n-Pentano a isopentano sobre zeolita H-BEA modificada con Platino, constituye una alternativa a la transformación selectiva y eficiente del hidrocarburo a compuestos de mayor poder antidetonante y mayor valor agregado. Se empleó una zeolita Beta modificada por intercambio iónico en estado sólido con una sal de Platino. Los catalizadores fueron caracterizados por DRX, EDX, MET y área superficial. Se estudió el efecto de la composición del gas de arrastre (relación H_2/N_2), de la temperatura de reacción (150 - 350°C), del contenido de platino (0,2 a 1,5 % p/p) y de la relación Si/Al (12 - 14). La conversión global aumentó con la temperatura de reacción, mientras la selectividad a productos de isomerización, por el contrario, aumenta con la disminución de la temperatura. El aumento de la relación H_2/N_2 conduce a mayor conversión y mayor selectividad. Se obtuvo un máximo en el rendimiento a isopentano para el catalizador de 0,78 % Pt con una relación Si/Al = 12. Para este catalizador se obtuvo una selectividad a isopentano del 98 % a una conversión de 45 %.

Palabras claves: HBEA, hidroisomerización, platino, n-pentano

Abstract

The n-pentane hydroisomerization on HBEA zeolite modified with platinum is an alternative route to the selective and efficient transformation to plus value products. An acid zeolite BEA was solid state ion exchanged with a platinum salt. The effects of the carrier gas composition (H_2/N_2 ratio), of the reaction temperature (150 to 350°C), platinum loading (0.2 to 1.5 % w/w) and Si/Al ratio were studied. The global conversion increased with both increasing H_2/N_2 and temperature. The isomerization selectivity increased when temperature decreased and H_2/N_2 ratio increased. A maximum in the yield to isopentane was obtained for the catalyst of 0.78 % Pt and ratio Si/Al = 12. For this catalyst selectivity to isopentane of 98% and conversion of 45 % was obtained.

Keywords: HBEA, hydroisomerization, platinum, n-pentane

Introducción

Cada vez existen mas restricciones en la incorporación de compuestos aromáticos, olefinas y oxigenados en la gasolina debido a sus repercusiones ambientales, en consecuencia existe la necesidad de estudiar diferentes rutas que permitan mantener el octanaje que estos compuestos le conferían a la gasolina. La transformación de la fracción liviana del crudo, ha generado mucho interés debido a que proporciona un incremento importante en la unidad de RON (Research Octane Number). El pentano es uno de los compuestos mayoritarios en la fracción liviana, por esta razón es tan importante la transformación de este hidrocarburo y el desarrollo de catalizadores capaces de adecuarse a las exigencias de reformación. La isomerización de n-pentano proporciona un incremento de 32 octanos aproximadamente, por esta razón es una

alternativa favorable para obtener compuestos de alta capacidad antidetonante, en consecuencia mayor valor agregado¹. El uso de catalizadores para procesos de isomerización data de 1933, con la utilización de catalizadores Friedel-Crafts (halogenuros de aluminio) y platino sobre alúmina.

En la actualidad las reacciones de hidroisomerización se llevan a cabo de manera eficiente utilizando catalizadores bifuncionales², los cuales poseen sitios ácidos y metálicos que cumplen con una función específica, los sitios metálicos son los responsables de deshidrogenar e hidrogenar y los sitios ácidos realizan la isomerización³. Los catalizadores comercialmente utilizados hoy en día son platino sobre alúmina clorada y Pt/H-mordenita. La necesidad de aportar continuamente cloro para estabilizar la acidez, los altos niveles de corrosión y su alta

sensibilidad a la presencia de agua y azufre de los catalizadores Pt/Alúmina clorada, hacen mas atractivo el uso de Pt/HMOR a pesar de necesitar temperaturas mas altas y presentar menor selectividad⁴. Por esta razón es necesario desarrollar catalizadores zeolíticos con características químicas y estructurales que favorezcan la formación de compuestos ramificados. La zeolita beta esta conformada por anillos de 12 átomos de oxígeno por lo que se conoce como una zeolita de poro grande, posee tres canales, dos de dimensiones de 6,7 - 7,7Å y el otro de 5,6 Å⁵ (ver fig. 1). Estas características facilitan el acceso del reactante a los sitios activos de la zeolita y permite la formación de compuestos ramificados.

La incorporación de metal en las zeolitas normalmente se realiza por intercambio iónico, este proceso se puede realizar en solución o en estado sólido, este último es un método mas simple ya se realiza mediante tratamiento térmico de mezclas de la zeolita y la sal del catión a incorporar (un solo paso), aunado a esto la actividad del

catalizador es muy similar e incluso superior a la obtenida con un sólido intercambiado en solución (preparado en tres pasos)⁶.

El intercambio se favorece utilizando compuestos clorados del catión a introducir y la zeolita en forma protónica, pues durante la reacción térmica se desprende cloruro de hidrógeno, desplazando el equilibrio hacia la zeolita intercambiada. Este método es una vía apropiada para preparar catalizadores bifuncionales^{6,7}, que ha resultado muy eficiente en la preparación de catalizadores en base a FAU-EMT^{8,9} y MFI-MEL¹⁰.

En este trabajo se estudió el desempeño catalítico de la zeolita Beta en la hidroisomerización de n-pentano, así como el efecto de variables operacionales tales como: temperatura de reacción, composición del gas de arrastre (relación de H₂/N₂), tiempo de contacto y densidad de sitios metálicos y ácidos.

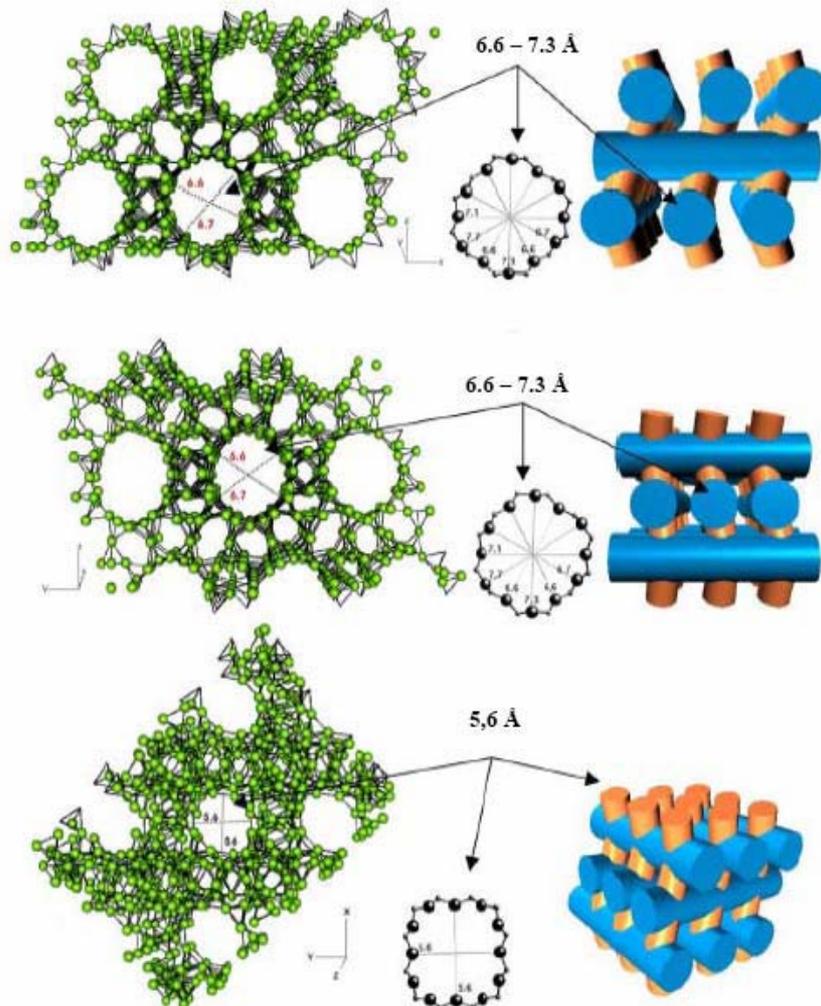


Figura 1. Estructura de la Zeolita Beta, de su sistema de poros y sus dimensiones en los planos a) (010), b) (001) y c) (100)⁵.

Parte experimental

Preparación de los catalizadores

Se utilizaron dos zeolitas Beta (BEA) comerciales con relaciones Si/Al de 14 y 12, las cuales fueron modificadas mediante intercambio iónico en estado sólido con ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$), el intercambio se llevó a cabo mezclando mecánicamente la zeolita y la fuente de platino en un mortero durante una hora, luego se calcinó en corriente de nitrógeno de 30 mL/min, utilizando una rampa de temperatura de 2°C/min que comenzó en 30°C y culminó en 450 °C, donde permaneció durante dos horas. Se incorporaron diferentes porcentajes de platino (1,5; 0,8; y 0,2 % p/p)¹¹, las muestras se designaron colocando entre paréntesis la relación Si/Al seguida del porcentaje en peso de Pt, como sigue: BEA (14; 1,5), BEA (14; 0,8), BEA (14; 0,2) y BEA (12; 0,8).

Caracterización

Los difractogramas se tomaron en una cámara Guinier Enraf Monius FR-552, alineada sobre una fuente de rayos-X marca Philips PW 1130/90/96 que utiliza la radiación de Cu K α de longitud de onda 1,54060 Å.

Los sitios ácidos fueron cuantificados mediante la desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD), utilizando un equipo Micromeritics modelo TPD/TPR 2900. El sólido es saturado con una corriente de amoníaco durante 30 min, el gas en exceso es desalojado haciendo pasar una corriente de helio (30 mL/min) por una hora, la desorción del amoníaco se realizó sometiendo el sólido a un programa de temperatura desde 30 hasta 750°C, a una velocidad de 10°C/min.

El análisis químico se realizó utilizando un espectrómetro de rayos-X por dispersión de energía marca KeveX modelo Delta-3, acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca Hitachi modelo S2500.

Las áreas superficiales se obtuvieron utilizando un sortómetro marca Quantachrome, modelo Quantasorb Jr. QSJR-2, provisto de un mezclador de gases con controladores y medidores de flujos máxicos modelo LMFC-7. La adsorción de nitrógeno se realizó a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K). La Microscopia

Electrónica de Transmisión (MET) se llevó a cabo en un equipo Marca Phillips, modelo CM10.

Pruebas catalíticas

Las reacciones catalíticas se realizaron en un sistema de reacción continuo, utilizando un reactor de lecho fijo, dotado con un disco poroso. La temperatura de reacción se varió en el rango entre 150 – 350°C, el flujo total del gas de arrastre, formado por la mezcla H₂/N₂ (AGA, UAP), fue de 30 mL/min en las siguientes proporciones: 30/0, 15/15, 0/30. El n-pentano, (J.T. Baker 99.4% pureza) se mantuvo en un baño a –3°C, para una presión parcial de 154 mmHg.

Antes de realizar la reacción el catalizador se redujo a 450°C durante dos horas, en corriente de hidrógeno de 30 mL/min. Entre un experimento y otro, a través del catalizador se pasó la mezcla H₂/N₂, durante diez minutos. Los productos de reacción se analizaron en línea en un cromatógrafo de gases (Agilent 6890), provisto de una columna de alúmina/KCl de 30m x 0,535mm y un detector de ionización a la llama (FID)¹¹.

Resultados y discusión

Caracterización

Composición química

La espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía (EDX) acoplada al microscopio electrónico de barrido (MEB) se empleó para el análisis químico de las muestras; así, se pudo comprobar que el sodio fue eliminado completamente vía intercambio protónico. También se corroboró la incorporación de platino por intercambio iónico en estado sólido. Finalmente, a partir de los porcentajes atómicos de los elementos se calcularon las relaciones atómicas Si/Al, Pt/Al y la fórmula de la celda unitaria de la zeolita beta, estos resultados se presentan en la tabla 1, junto con el contenido de Pt expresado como % en peso.

Adsorción de nitrógeno

Las áreas superficiales específicas y los volúmenes de poro promedio de los catalizadores son bastante altos (tabla 2); como era de esperar, por tratarse de sólidos microporosos altamente cristalinos.

Tabla 1. Composición química obtenida por EDX.

Catalizador	Si/Al	Fórmula de la Celda unidad	Platino (% p/p)	Pt/Al
BEA (14; 1,5)	13,52	H _{4,5} [Al _{4,5} Si _{59,5} O ₁₂₈]	1,54	0,0917
BEA (14; 0,8)	13,94	H _{4,3} [Al _{4,3} Si _{59,7} O ₁₂₈]	0,81	0,0691
BEA (14; 0,2)	14,24	H _{4,2} [Al _{4,2} Si _{59,8} O ₁₂₈]	0,21	0,0252
BEA (12; 0,8)	12,33	H _{4,8} [Al _{4,8} Si _{59,2} O ₁₂₈]	0,77	0,0526

Tabla 2. Área superficial específica (m²/g) y volumen de poro promedio (cm³/g)

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de poro promedio (cm ³ /g)
BEA (14; 1,5)	534 ± 28	0,40 ± 0,03
BEA (14; 0,8)	586 ± 33	0,38 ± 0,03
BEA (14; 0,2)	672 ± 35	0,42 ± 0,04
BEA (12)	757 ± 26	0,70 ± 0,03
BEA (12; 0,8)	590 ± 28	0,61 ± 0,03

La incorporación de platino causa una disminución en el área superficial como puede apreciarse en la figura 2. Por otro lado, los catalizadores BEA (14) no exhiben gran diferencia en sus volúmenes de poro con la incorporación de platino, mientras que el volumen de poro de la serie BEA (12) desciende notablemente.

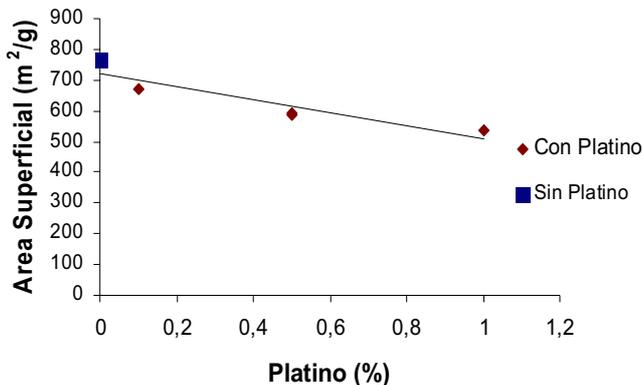


Figura 2. Efecto de la cantidad de platino en el área superficial.

Difracción de rayos-X

En los difractogramas tomados luego de la incorporación de platino se observan las señales que caracterizan a la zeolita Beta (ver fig. 3), con lo cual se verificó, que la cristalinidad se conserva después de los tratamientos térmicos, a que fue sometida. También se nota la aparición de nuevos picos en 39,82° y 46,14° debido a la presencia de platino ($2\theta = 39,76^\circ; 46,24^\circ; 67,45^\circ$, según el International Centre for Diffraction Data) como se aprecia en la fig. 3. La ausencia de los picos de platino en el difractograma del catalizador BEA (14, 0,2), se puede atribuir a la pequeña cantidad de platino en este catalizador; y a que las dimensiones de las nanopartículas de platino presentes son muy pequeñas para ser observadas por difracción.

En el difractograma del sólido BEA (12, 0,8) tampoco se aprecian los picos de platino, debido a la alta dispersión de

las nanopartículas de platino, en este catalizador, por lo tanto son más pequeñas que las del catalizador BEA (14, 0,8) con el mismo porcentaje en peso del metal (Fig. 3b). Utilizando la ecuación de Scherrer¹² (ecuación 1), que relaciona el diámetro de partícula (d) con el ancho del pico a media altura (β) y empleando $K = 0,9$, se calculó el diámetro de partícula de platino (d_{Pt}), para $2\theta \sim 40^\circ$. En general, los valores que se obtienen, mediante este método, corresponden a las partículas más grandes presentes en la muestra ($d \geq 4\text{nm}$), en consecuencia el tamaño de partícula obtenido es un poco mayor al tamaño promedio de platino presente en el catalizador.

$$d_{Pt} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$\beta = \beta_0 - \beta_i,$$

β_0 : el ancho a media altura (obtenido en el difractograma).

β_i : la contribución del equipo en el ancho de pico.

β : ancho de pico a media altura en radianes, como usualmente $\beta_0 \gg \beta_i$ entonces $\beta = \beta_0$

Los datos obtenidos por este método se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Diámetros de las nanopartículas de platino (d_{Pt}) obtenidos por DRX y por MET.

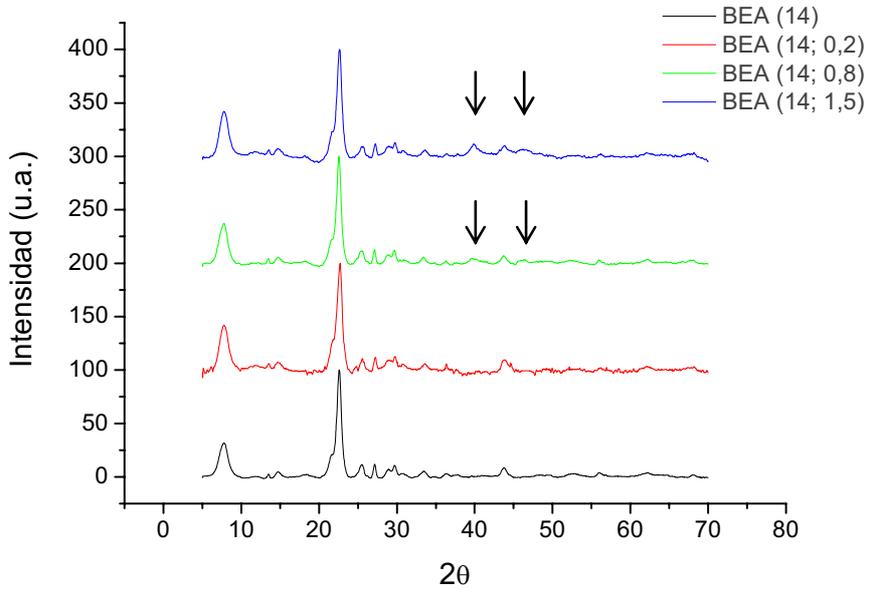
Catalizador	DRX (nm)	MET (nm)
BEA (14; 1,5)	6,45	5,64
BEA (14; 0,8)	5,28	3,75
BEA (14; 0,2)	-	-
BEA (12; 0,8)	-	2,69

Microscopía Electrónica de Transmisión

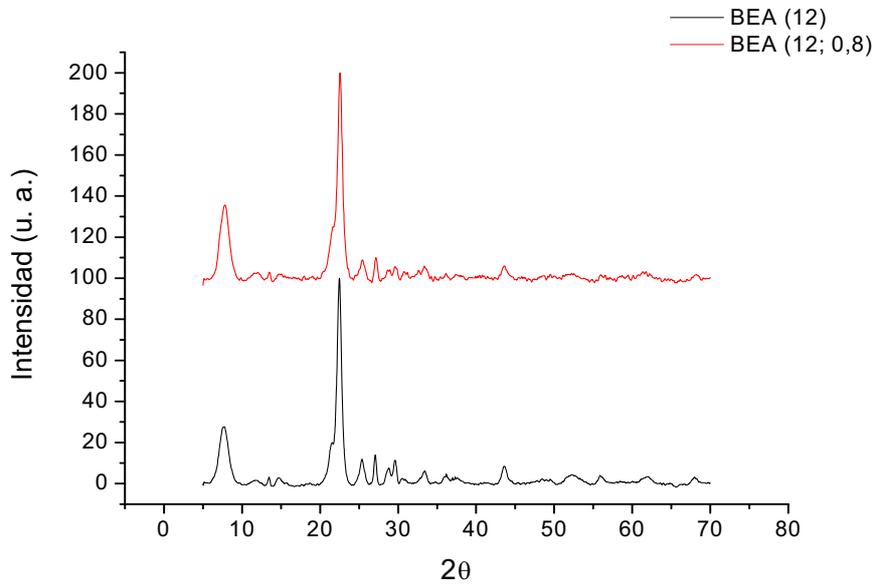
En las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión se pueden apreciar las nanopartículas de platino presentes en los catalizadores (fig 4), lo que permitió calcular el tamaño promedio de las mismas (ver tabla 3), los valores obtenidos por esta técnica son bastante cercanos a los obtenidos por difracción de rayos X. Para el catalizador BEA (12, 0,8) el diámetro promedio de las partículas de platino es muy pequeño y es por esta razón

que los picos de DRX correspondientes al platino no se aprecian, en su difractograma. Este resultado, junto con el hecho de que el volumen de poro de la muestra BEA (12, 0,8) es mayor que el de la BEA (14, 0,8) (ver tabla 2),

indica que, el platino se encuentra más disperso en la muestra BEA (12, 0,8) que en BEA (14, 0,8). Esto posiblemente esta asociado a la mayor cantidad de sitios de aluminio de la primera muestra.



(a)



(b)

Figura 3. Difractogramas antes y después del intercambio iónico a) BEA (14) sin platino (—), BEA (14; 0,2) (—), BEA (14; 0,8) (—), BEA (14; 1,5) (—) y b) BEA (12) sin platino (—), BEA (12; 0,8) (—).



Figura 4. Micrografías de Microscopía Electrónica de Transmisión

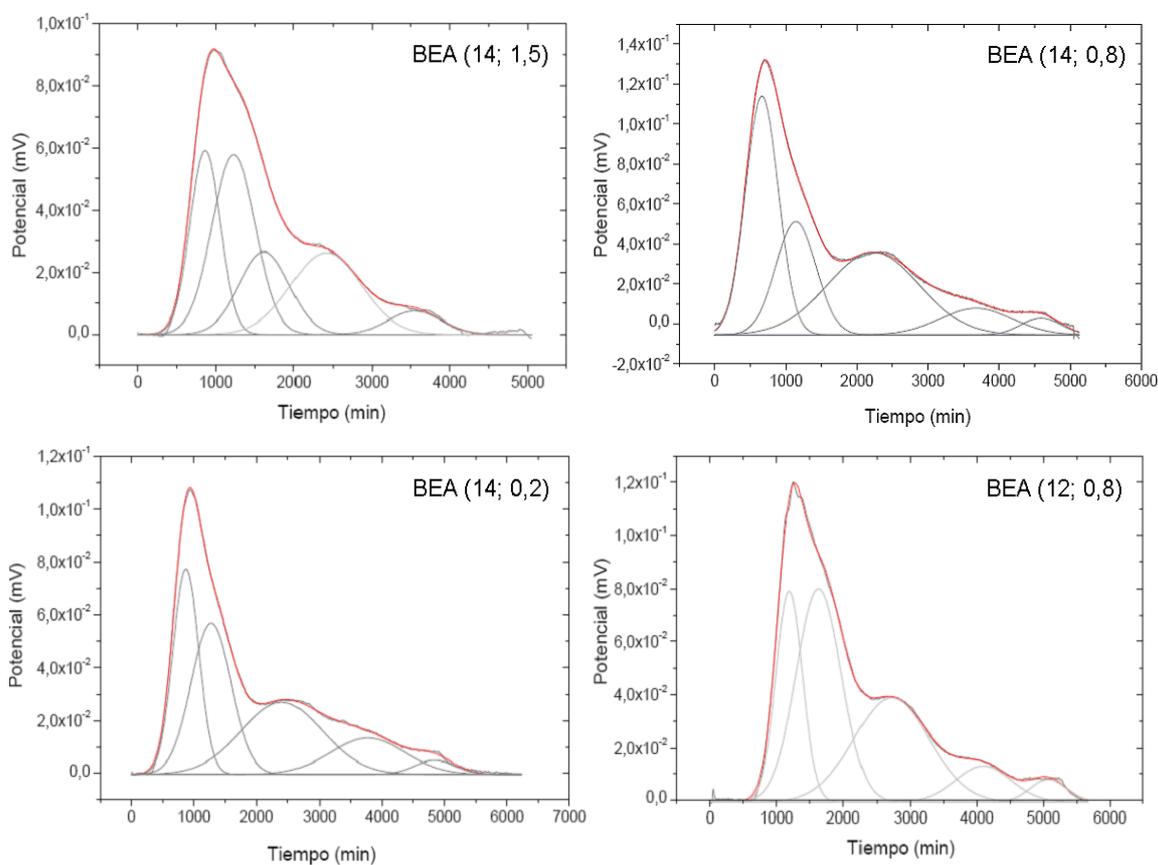


Figura 5. Perfil de la termodesorción de amoníaco (TPD) y su deconvolución.

Desorción a temperatura programada (TPD)

En los perfiles de termodesorción de amoníaco (figura 5), se observan múltiples picos, con posiciones muy similares para todas las muestras. La deconvolución de los perfiles se realizó empleando el programa origen 7.0 (figura 5). Los espectros se pueden dividir en tres zonas: la primera comprendida entre 30-300°C, conformada por dos picos, que están asociados a los sitios ácidos débiles, en donde el amoníaco está físisorbido, la segunda zona en el rango de

300-520°C compuesta por un pico, en todas las muestras a excepción de BEA (14; 1,5), que exhibe dos picos, que representan los sitios de acidez moderada y la tercera zona formada por los picos que aparecen a temperaturas superiores a los 520°C que representan los sitios de mayor fuerza ácida, conformada por dos picos para todos los catalizadores a excepción de BEA (14; 1,5), que contiene un solo pico. La distribución de acidez de estos catalizadores se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Distribución de la acidez de acuerdo al rango de temperatura de desorción del NH₃.

Catalizador	Acidez Débil (30-300°C)	Acidez Moderada (300-520°C)	Acidez Fuerte (>520°C)
BEA (14; 1,5)	0,60	0,45	0,06
BEA (14; 0,8)	0,95	0,58	0,19
BEA (14; 0,2)	0,75	0,36	0,20 </td
BEA (12; 0,8)	0,93	0,59	0,16

Pruebas Catalíticas

El comportamiento catalítico de estos sólidos se evaluó en la conversión de n-pentano en diferentes condiciones. Así, se estudió el efecto de la relación de H₂/N₂ del gas portador, la temperatura de reacción, la cantidad relativa de sitios metálicos y sitios ácidos sobre el rendimiento, la selectividad a iso-pentano y la estabilidad catalítica.

Variación de la relación FN₂/FH₂

El objetivo de este estudio fue determinar la composición óptima de H₂ en la corriente. Para estas reacciones se utilizó un flujo total de 30ml/min de la mezcla N₂/H₂ en relaciones de 0/30, 15/15 y 30/0. Como la presión de n-pentano permanece constante (P_{n-C5} = 154 mmHg a -3°C) durante el experimento, la variación de la relación H₂/N₂, conlleva la variación de la relación H₂/n-pentano. La reacción se realizó a 350°C, con el catalizador BEA (14; 1,5) y usando una masa de 0.1g.

Como se puede observar en la figura 6, la conversión y la selectividad a iso-pentano, en la muestra BEA (14; 1,5), aumentan claramente al incrementar la presión parcial del hidrógeno en la reacción, debido a que el hidrógeno interviene en la eliminación de los compuestos de carbono que se depositan en la superficie metálica y/o los sitios ácidos, por otra parte, facilita la hidrogenación de la iso-olefina, formada en el sitio ácido, en el paso limitante de la reacción - la isomerización¹³.

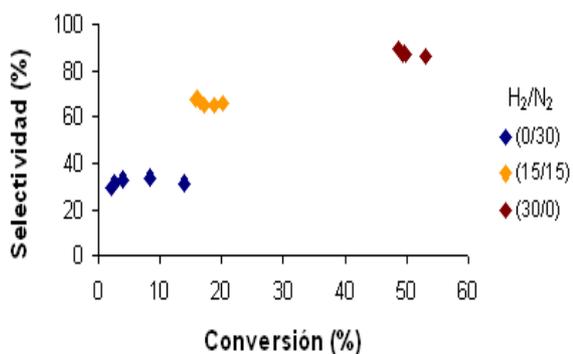


Figura 6. Efecto de la relación H₂/N₂ a 350°C, para la muestra BEA (14; 1,5).

La presencia de H₂ evita la desactivación del catalizador, lo que se aprecia claramente en la figura 7, donde se representa la actividad remanente a los 10 min de reacción, calculada como la conversión a los 10 min de reacción respecto a la conversión a los 2 min: X (10min) / X (2min), en función de la cantidad de hidrógeno en la corriente.

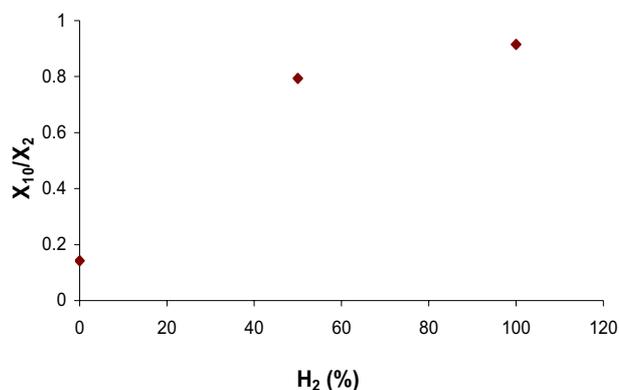


Figura 7. Efecto del contenido de hidrógeno en la estabilidad catalítica del catalizador.

Así se determinó que la composición óptima es 100% de hidrógeno, en consecuencia los siguientes experimentos se hicieron con esta composición.

Efecto de la temperatura de reacción

Las pruebas catalíticas se realizaron utilizando 0,1g del catalizador BEA (14; 1,5), con un flujo de 30ml/min de hidrógeno. Se varió la temperatura de reacción desde 150°C hasta 350°C. A temperaturas inferiores o iguales a 250°C no hubo reacción. El producto mayoritario a todas las temperaturas estudiadas fue el isopentano, seguido por compuestos de craqueo y deshidrogenación, como se aprecia en la figura 8, para la muestra BEA (14; 1,5).

Se observa un incremento en la selectividad a isopentano en la medida que disminuye la temperatura de reacción, mientras que la tendencia de los productos de craqueo es inversa, como era de esperarse en base a las consideraciones termodinámicas². La isomerización es una reacción ligeramente exotérmica, mientras el craqueo y la deshidrogenación se favorecen con el incremento de la

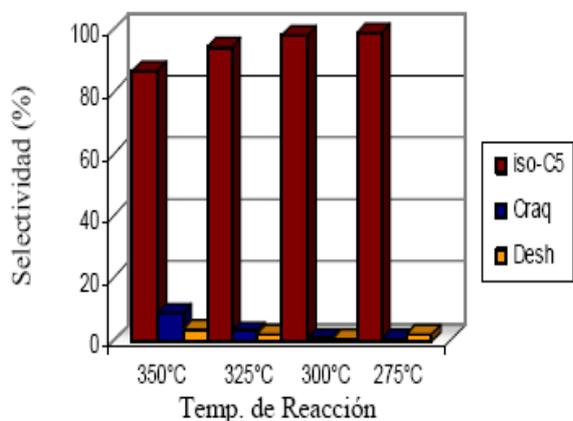


Figura 8. Selectividad de productos en función de la temperatura de reacción.

temperatura de reacción (ver fig. 8), ya que la ruptura de los enlaces C-C y C-H son procesos endotérmicos.

La actividad del catalizador aumenta claramente al elevar la temperatura de reacción. Las velocidades de reacción se evaluaron variando el tiempo de contacto, y asumiendo una cinética de primer orden, para la muestra BEA (14; 1,5); así, se calcularon las constantes de velocidad, para las distintas temperaturas. Las energías de activación del proceso se evaluaron mediante la gráfica de Arrhenius (ver fig 9), donde se aprecia que existe un cambio en la pendiente de la recta al disminuir la temperatura de reacción, debido a un cambio en el régimen cinético de la reacción¹⁴. Para el rango de 350 – 300°C la energía de activación es de 7,94 Kcal/mol, la reacción se encuentra en régimen difusional debido a la gran cantidad de productos en los canales de la zeolita que limitan la difusión de los reactantes hacia los sitios activos; en consecuencia, la difusión de los reactantes es el paso limitante en estas condiciones. Al descender la temperatura, la energía de activación es de 20,97 Kcal/mol indicando que el paso que controla la reacción es químico, ver fig. 9. Estos valores se comparan con los reportados para la reacción de deshidroisomerización de n-pentano sobre los sólidos Pt/SAPO-11, Pt/ZSM-5 y Pt/Ferrierita en el rango de 17 – 55 Kcal/mol, para temperaturas en el rango de 250 a 375°C, para temperaturas superiores a 375°C la energía aparente de activación cae a menos de 5 Kcal/mol¹⁴; para catalizadores Pt-HMOR en condiciones muy parecidas, la energía de activación fue de 8 Kcal/mol para temperaturas entre 300-350 °C y de 27 Kcal/mol para temperaturas comprendidas entre 250-300 °C¹⁵; otros autores han reportado 35 Kcal/mol para Pt/HMordenita¹⁶, para el rango de 180-220 °C, una presión total de 30 bar y relación $H_2/HC = 2$.

Efecto del contenido de Pt

Las reacciones se realizaron a una temperatura de 300°C,

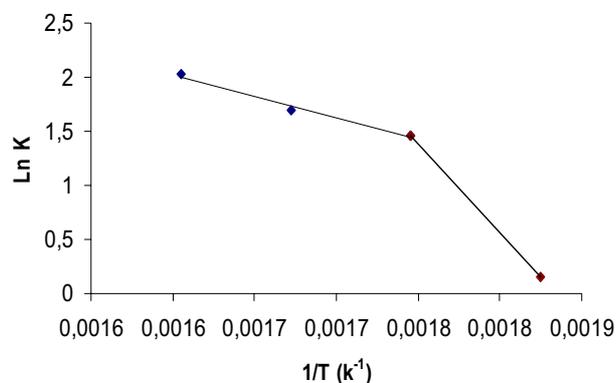


Figura 9. Gráfica de Arrhenius para la muestra BEA (14; 1,5).

el flujo de hidrógeno se mantuvo en 30ml/min, utilizando 0,1g de los catalizadores BEA (14; 1,5), BEA (14; 0,8) y BEA (14; 0,2).

La variación del contenido de Pt provocó un cambio importante en la conversión de n-pentano como se observa en la fig. 10. El incremento de 0,2 a 0,8 % Pt está acompañado por un aumento en la conversión de n-pentano de casi en un 100 %, pasa de 20 a casi 40 %, lo que se atribuye al aumento de sitios deshidrogenantes (sitios metálicos)¹⁷, en los cuales ocurre el primer paso de la reacción - la formación de olefinas - que luego isomerizan en el sitio ácido. El platino también cumple otra función que es hidrogenar la iso-olefina procedente del sitio ácido, en consecuencia un aumento en la cantidad de platino favorece ambos pasos de la reacción, siendo el paso lento la isomerización de la olefina en el sitio ácido¹⁸. Al comparar los catalizadores, que contienen diferentes cantidades de platino (ver fig 10), se puede notar la alta selectividad a iso-pentano es constante alrededor del 98%, para los catalizadores: BEA (14; 1,5), BEA (14; 0,8) y BEA (14; 0,2), también se observó que la selectividad es independiente de la cantidad de catalizador utilizado. El catalizador BEA (14; 0,2) presenta menor actividad que los otros catalizadores, posiblemente debido a su bajo contenido de platino, lo cual puede tener un efecto limitante, en el primer paso de la reacción - la deshidrogenación del n-pentano.

Efecto de la conversión

Para observar el efecto de la conversión sobre la selectividad, en un amplio rango, se varió el tiempo de contacto, modificando la masa del catalizador (0,025; 0,05 y 0,1g). La temperatura de reacción fue de 300°C y el flujo de hidrógeno se mantuvo en 30 ml/min. Al aumentar la masa de catalizador en el lecho catalítico los tres

catalizadores exhiben un aumento en la actividad, como era de esperarse, debido al aumento de sitios activos disponibles para transformar n-pentano. A bajas conversiones (hasta un ~12 %), se observa que la selectividad a isopentano aumenta con la conversión, a partir de aquí es constante, mientras la deshidrogenación disminuye hasta cero como se aprecia en la figura 11. Este resultado claramente ilustra el hecho de que el paso de deshidrogenación es primario y la isomerización es secundaria.

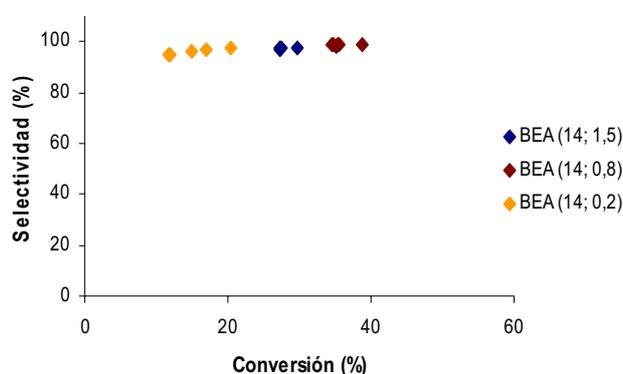


Figura 10. Efecto de la cantidad de platino en la selectividad a iso-pentano.

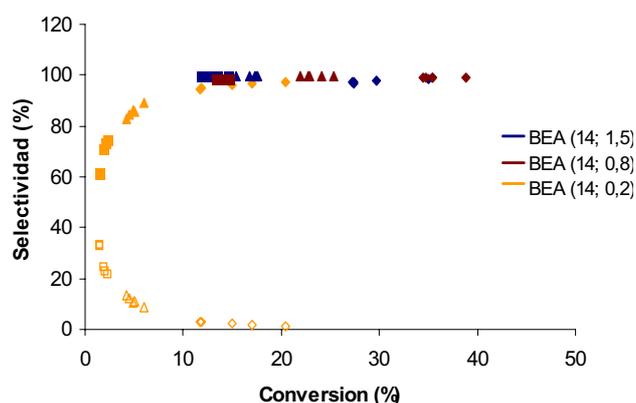
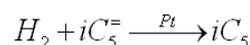
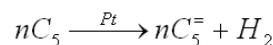


Figura 11. Efecto de la conversión de n-pentano sobre la selectividad a la deshidrogenación (símbolos con fondo blanco) y a la isomerización (símbolos con fondo relleno). La masa de catalizador: \diamond 0,1g; Δ 0,050g y \square 0,025g.

En presencia de pocos sitios hidro/deshidrogenantes (sitios metálicos) la capacidad de deshidrogenar al n-pentano es baja, por lo tanto la conversión es baja, igualmente es baja la hidrogenación de la iso-olefina, formada en el sitio ácido, favoreciendo así la desorción de estos compuestos.

Esto confirma que, el mecanismo bifuncional domina el proceso en estos catalizadores:



Efecto de la relación Si/Al y Pt/Al

Los catalizadores BEA (14; 0,8) y BEA (12; 0,8) contienen igual cantidad de platino, como se puede apreciar en la tabla 1, por otra parte, el sólido BEA (12; 0,8) es ligeramente más ácido que (BEA (14; 0,8), debido a que contiene mayor cantidad de aluminio, por lo que el primero es más activo que el segundo (ver figura 12).

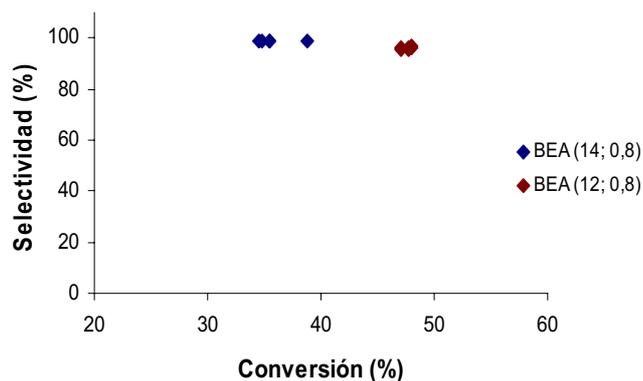


Figura 12. Efecto de la relación Si/Al, a 300°C y 30mL/min de H₂.

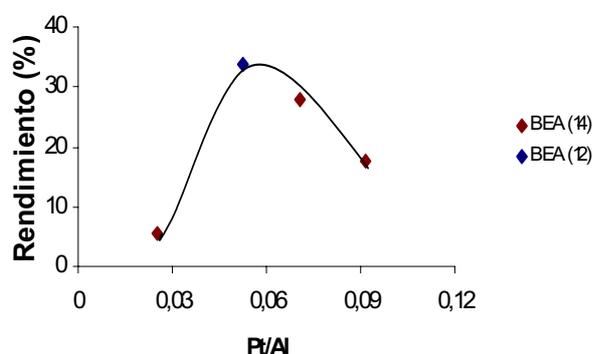


Figura 13. Efecto de la relación Pt/Al en el rendimiento a isopentano, a 300°C y $F_{H_2} = 30\text{mL/min}$.

Al comparar el rendimiento a isopentano de los catalizadores utilizados se observa que existe un máximo

para el sólido BEA (12; 0,8) debido a la presencia de más átomos de aluminio que generan sitios ácidos que preferentemente promueven la isomerización, además posee la relación óptima platino/aluminio. El rendimiento a isopentano, en función de la relación Pt/Al pasa por un máximo, esto corrobora que existe un compromiso estrecho entre los dos sitios activos (metal/ácido) como lo ilustra la figura 13.

El catalizador BEA (12; 0,8) presentó la mayor cantidad de sitios ácidos fuerza moderada (300 – 520°C), de manera que los sitios ácidos con fuerza moderada promueven la transformación de n-pentano selectivamente a iso-pentano, como se ilustra en la figura 14, en la que se observa una relación lineal entre el rendimiento a iso-pentano y la cantidad de los sitios ácidos con fuerza moderada.

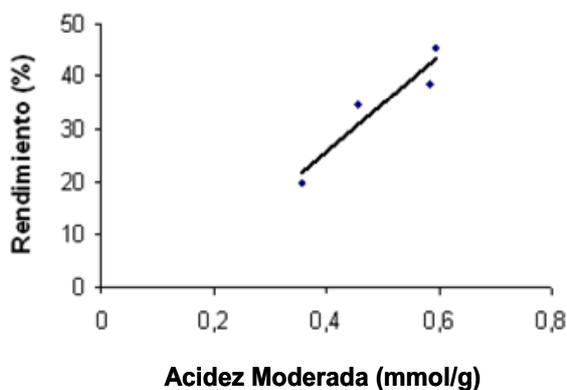


Figura 14. Efecto de la acidez de fuerza moderada sobre el rendimiento a isopentano.

Por otra parte, el sólido BEA (12; 0,8) posee un volumen de poro promedio de 0,6 cm³/g que es el doble del volumen de BEA (14; 0,8), lo que significa que, tanto la accesibilidad de los reactantes a los sitios activos, como la formación de estados de transición más voluminosos están favorecidos, en las cavidades de la zeolita BEA (12), lo que también permite explicar el alto rendimiento a isopentano. A pesar de que ambos catalizadores poseen igual cantidad de platino, las nano partículas de platino presentes en el catalizador BEA (12; 0,8) son mas pequeñas que las del sólido BEA (14; 0,8) (ver tabla 9), aunado a esto, la distribución de las partículas de platino en BEA (12; 0,8) es más homogénea y por lo tanto el platino se encuentra mas disperso que en BEA (14; 0,8).

Productos colaterales

Los productos colaterales están compuestos por moléculas con tres, cuatro, seis carbonos y olefinas de cinco carbonos, la formación de estos productos y la ausencia de hidrocarburos de uno y dos carbonos (fig. 15), es signo: primero, de que la hidrogenólisis sobre los sitios metálicos

esta ausente y segundo, que no ocurre la escisión de n-pentano en compuestos de C₁ / C₄ ó C₂ / C₃, es decir, los

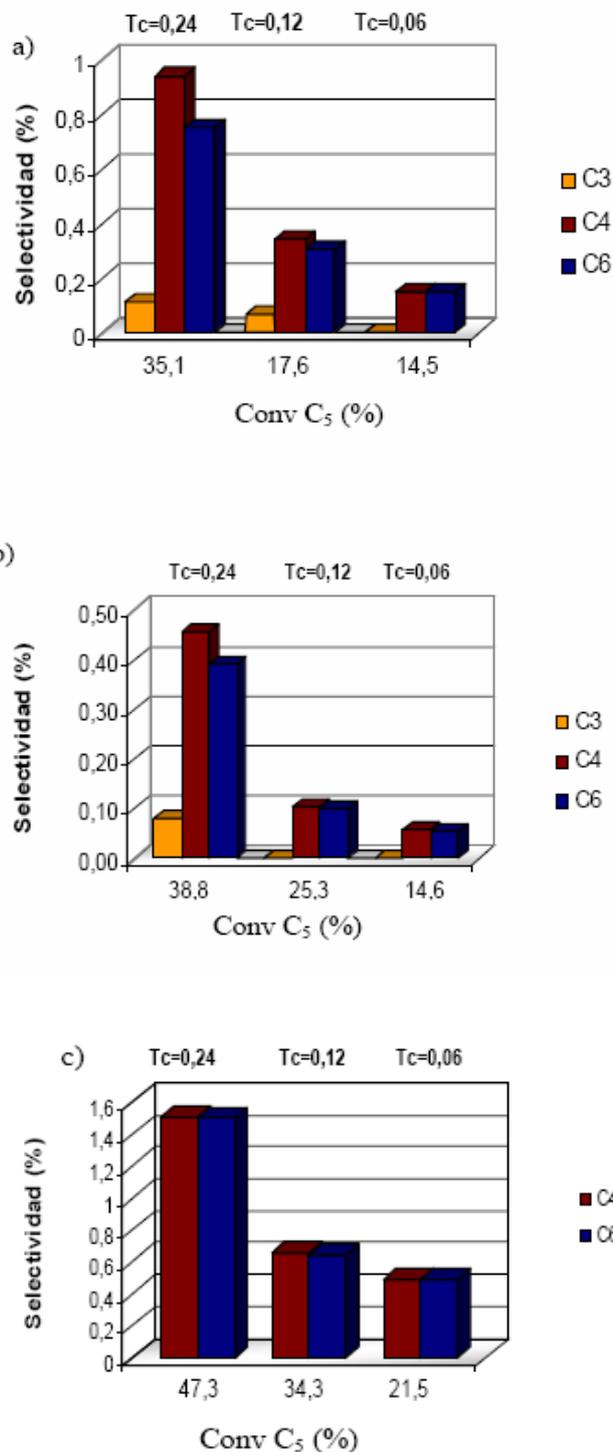
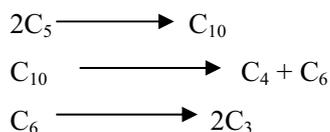


Figura 15. Efecto de la conversión en la selectividad a productos colaterales, para a) BEA (14; 1,5), b) BEA (14; 0,8), c) BEA (12; 0,8)

compuestos con tres y cuatro carbonos provienen de otra fuente, lo que significa, que existe la contribución de otro

mecanismo de reacción, que da lugar a la dimerización del pentano, para formar un C₁₀ que se craquea para dar lugar a la formación de estos productos colaterales. Este mecanismo es bimolecular y ha sido reportado para la isomerización de n-butano y compuestos con menos carbonos¹⁹, para la isomerización de n-pentano sobre zirconio²⁰ y recientemente propuesta para n-pentano sobre PtHMOR¹⁴.

La dimerización ocurre por una vía intermolecular donde una olefina reacciona con un carbocatión formando un compuesto de diez carbonos, las rupturas más favorables de esta molécula, es en dos moléculas de cinco carbonos, seguida por la ruptura en una molécula de cuatro y otra de seis carbonos. La aparición de propano entre los productos de reacción se atribuye a la ruptura de la molécula de seis carbonos, ya que si proviniera del craqueo directo de una molécula de n-pentano se obtendrían en la misma proporción compuestos con dos carbonos. Otro signo de que el propano es producto de una ruptura consecutiva de la molécula de n-decano es que la suma de compuestos de C₆ y de C₃, es igual a la cantidad de moléculas de C₄, por lo que es evidente que todos los compuestos provienen de la misma molécula (C₁₀).



O vía desproporciónación



Como se aprecia en la Fig.15, en el catalizador BEA (14; 1,5) se obtuvieron los productos de deshidrogenación de pentano, probablemente por la deficiencia de sitios metálicos (hidrogenantes) en el sólido. Del análisis de los resultados del efecto de la cantidad de platino encontramos que el catalizador BEA (14; 0,8) es el más activo con excelente selectividad.

Conclusiones

La incorporación de platino, por intercambio iónico en estado sólido a la zeolita Beta, permitió obtener catalizadores bifuncionales eficientes en la hidroisomerización de n-pentano. Los catalizadores basados en zeolitas BEA demostraron ser excelentes para la hidroisomerización de n-pentano, activos, muy selectivos y estables. El aumento de la presión parcial de hidrógeno favorece notablemente la actividad estabilidad catalítica y selectividad del catalizador. La selectividad a isopentano se favoreció con la disminución de la temperatura de reacción, y se mantuvo muy próxima al 98% para todos los catalizadores.

La acidez el catalizador juega un papel decisivo y determinante en la actividad del catalizador. Similarmente la relación Pt/Al es un factor que debe ser optimizado. El catalizador BEA (12) presentó la actividad más alta, esto se atribuye esencialmente a la acidez, a su volumen de poro. Para la serie de zeolitas BEA estudiadas se encontró una relación Pt/Al óptima igual 0,0526, que corresponde al sólido BEA (12). El n-pentano es convertido a través de un mecanismo monomolecular a isopentano y por un mecanismo bimolecular a C₆ y C₄, en las condiciones empleadas en este trabajo, empleando zeolita BEA el mecanismo monomolecular predomina claramente.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Fonacit por el financiamiento a través de los proyectos G-2000001537 y Agenda Petróleo CONICIT-CONIPET 97003734, y al CDCHT-ULA por el proyecto C-1361-05-08-F.

Referencias

- Schmidt F, Köhler E. C₄-C₅ Alkane Isomerization. Catalytic Science Series, Vol. 3, Zeolites for Cleaner Technologies, editado por M. Guisnet y J. Wilson. Imperial Collage Press, London, 2002.
- Belloum M, Travers C, Bournonville JP. **Rev. Inst. Fr. Pétrol**, **46**, 89-107 (1991).
- Giannetto G, Montes A, Rodríguez G. Zeolitas: Características Propiedades y Aplicaciones Industriales. Ed. Innovación Tecnológica, Caracas 2000, 250.
- García R, Ramos C. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, **4**, 253-260 (2005).
- Barcia P, Silva J, Rodríguez A. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, **79**, 145-167 (2005).
- Kinger G, Lugstein A, Swagera R, Ebelc M, Jentsys A, Vinek H. Comparison of impregnation, liquid- and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of nickel in HMFI, HMOR and HBEA Activity and selectivity in n-nonane hydroconversion. **Microporous and Mesoporous Materials**, **39**, 307-317 (2000).
- Jia Ch, Beaunier P, Massiani P. Comparison of conventional and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of lanthanum in H-beta zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, **24**, 69-82 (1998).
- Belandría L, González C, Hernández J, Uzcátegui A, González G, Brito J, Calafat A, Arenas F, Imbert F. Isomerización de n-pentano sobre intercrecimientos FAU/EMT. **Revista Ciencia**, **14(3)**, 378-386 (2006).

9. Belandría L, González C, Aguirre F, Sosa E, Uzcátegui A, González G, Brito J, González-Cortés S, Imbert F. Synthesis, characterization of FAU/EMT intergrowths and its catalytic performance in N-Pentane Hydroisomerization reaction. **Journal Molecular Catálisis A: Chemical**, **281**, 164 – 172 (2008).
10. Mercado J, Lopez Z, Francesconi M, González G, Imbert F. Hidroconversión de n-decano sobre Intercrecimiento MFI/MEL. **Revista Ciencia**, **16 (1)**, 94-103 (2008).
11. Sosa E. Hidroisomerización de n-pentano sobre Zeolita Beta modificada con Platino. Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. 2006.
12. Klug H, Alexander L. X-Ray Diffraction Procedures, Wiley & Sons, New York 1967, 618.
13. Anderson J, Boudart M. (Editores) **Catalysis: Science and Technology**, **1**, 265-268 Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1981)
14. Aguirre F. Hidroisomerización de n-pentano sobre zeolita tipo Pt-HMOR, Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. 2006.
15. Herrera G, Lardizábal D, Collins V. Dehydroisomerization of n-pentane to isopentene on molecular sieves impregnated with platinum. **Catalysis Letters**, **76**, 161 (2001).
16. Holló A, Hancsók J, Kalló D. Kinetics of hydroisomerization of C5–C7 alkanes and their mixtures over platinum containing mordenite. **Applied Catalysis**, **229**, 93 -102 (2002).
17. Guisnet M, Perot F. Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on Pt zeolites. Effect of the porosity and of the distribution of metallic and acid sites. **Catalysis Today**, **1**, 415-433 (1987).
18. Haase F, Saber K. Interaction of methanol with Brønsted acid sites of zeolite catalysts: an ab initio study. **J. Amer. Chem. Soc.**, **117**, 3780-3789 (1995).
19. Bearez C, Chevalier F. Mechanism of butane transformation on H mordenite I, kinetic study. **React. Kint. Catal. Lett.**, **22**, 405-409 (1983).
20. Luzgin M, Stepanov A, Shmachkova C. n-Pentane Conversion on Sulfated Zirconia in the Absence and Presence of Carbon Monoxide Evidence for Monomolecular Mechanism of Isomerization from the ¹³C MAS NMR Study. **Journal of Catalysis**, **203**, 273-280 (2001).