

CIENCIA 22(4), 218 - 227, 2014
Maracaibo, Venezuela

Preparación y caracterización de catalizadores de Pt-Ga₂O₃/HY con diferente relación Si/Al: Estudio del soporte

*Andreína Colmenares, Juan Otero y Francisco Domínguez**
Instituto de superficies y catálisis (INSUC), Universidad del Zulia,
Facultad de Ingeniería. Maracaibo 4003A, Venezuela.

Recibido: 04-04-14 Aceptado: 26-09-14

Resumen

Se prepararon y caracterizaron catalizadores bifuncionales soportados de Pt-Ga₂O₃ sobre zeolitas tipo Y desaluminadas. Las cargas de Pt y Ga₂O₃ se fijaron en 0,5% p/p y 1% p/p respectivamente. La desaluminación de la zeolita Y se realizó mediante tratamiento hidrotérmico con vapor de agua y tratamiento químico utilizando (NH₄)₂SiF₆. Las muestras preparadas se caracterizaron mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), quimisorción de CO, reducción a temperatura programada (TPR) e isomerización de 1-buteno. La relación Si/Al de las muestras desaluminadas determinada mediante FTIR y el análisis químico, indicaron que la remoción de aluminio fue muy baja y la relación obtenida luego de los tratamientos se mantuvo en el orden de 2,6 a 5,7. Las condiciones seleccionadas de desaluminación química leve, no son adecuadas para producir una desaluminación efectiva en este tipo de tratamiento. No se observó variación significativa en la selectividad a isobuteno con la aplicación de los distintos tratamientos de desaluminación. Debido a la poca variación de la relación Si/Al obtenida con los tratamientos químicos en relación con el tratamiento hidrotérmico resulta más viable el empleo del vapor para una desaluminación más efectiva.

Palabras clave: zeolita Y, desaluminación, tratamiento hidrotérmico, (NH₄)₂SiF₆.

Preparation and characterization of Pt-Ga/HY catalysts with different Si/Al: Study of the support

Abstract

Pt-Ga₂O₃ bifunctional catalysts supported on a Y type dealuminated zeolite were prepared and characterized. Pt and Ga₂O₃ contents were 0,5% and 1% w/w respectively. The dealuminated zeolite Y samples were obtained by hydrothermal treatment with water vapor and chemical treatment with (NH₄)₂SiF₆. The samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), CO chemisorption, temperature programmed reduction (TPR) and 1-butene isomerization. The Si / Al ratio of the dealuminated samples determined by FTIR and chemical analysis indicated that the removal of aluminum was very low and the

* Autor para la correspondencia: fdominguez@fing.luz.edu.ve

ratio obtained after treatments remained in the order of 2,6 to 5,7. The results of the chemical dealuminated sample under mild conditions showed that the applied conditions were not appropriate for an effective dealumination using this treatment. There was not significant variation in isobutene selectivity of the dealuminated samples with respect to the reference. Due to the small variation of the Si / Al obtained with chemical treatments compared with that obtained by hydrothermal treatment, steam dealumination employment is more viable for more effective due to lower costs involved.

Keywords: Y zeolite, dealumination, hydrothermal treatment, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Introducción

El isobuteno es un intermediario clave utilizado en muchas reacciones de la industria petroquímica, donde destacan la producción de isopreno y de los antidetonantes metil-terbutil-eter (MTBE) y etil-terbutil-eter (ETBE) (1).

Industrialmente se produce a partir de n-butano en un reactor (gemelo/doble) donde inicialmente se realiza un proceso de deshidrogenación seguido de un proceso de isomerización, o viceversa (1). En los últimos años, se ha estudiado una alternativa para la síntesis directa del isobuteno, conocida como deshidroisomerización de n-butano, la cual involucra un catalizador bifuncional, que comprende una función metálica para la deshidrogenación de n-butano a n-butenos, y una función ácida para la isomerización de los n-butenos a isobutileno; por lo general, utilizando un catalizador de Pt soportado sobre una zeolita (Pt/Zeolita), donde se ha demostrado que el Pt promueve la reacción de deshidrogenación y la zeolita provee los sitios ácidos de Brønsted responsables de la reacción de isomerización (2).

La presencia del Ga_2O_3 , mejora la selectividad a los productos de deshidrogenación (3, 4). Está reportado que la adición de Ga en concentraciones $\leq 1\%$ p/p es una opción adecuada para obtener una gran selectividad a isobuteno (5).

La ocurrencia de múltiples reacciones secundarias en la deshidroisomerización tales como craqueo, oligomerización e hidrogenólisis, sugieren que los catalizadores bifuncionales utilizados para esta reacción, deben

ser optimizados con respecto a su actividad de deshidrogenación y de isomerización (2, 6).

La literatura indica que la relación Si/Al en las zeolitas, es un parámetro importante que influye fuertemente en las propiedades del catalizador tales como: capacidad máxima de intercambio iónico, estabilidad térmica e hidrotérmica, concentración y fuerza de los sitios ácidos de Brønsted. La desaluminación es una técnica que permite incrementar dicha relación y consiste en la remoción del aluminio de la red mediante una serie de tratamientos químicos o físicos (7). En general, la extracción de aluminio se puede lograr mediante dos tipos de tratamiento: hidrotérmico y químico (8).

Se ha sugerido que en el tratamiento hidrotérmico se generan un sustancial número de vacantes o sitios de defectos, y especies de Al extrarreticulares que pueden afectar la acidez intrínseca de la zeolita y producir un patrón de selectividad distinto al del Al de la red de la misma (9, 10). Algunos autores han reportado la formación de sitios inusualmente activos a craqueo (sitios Brønsted muy fuertes) debido al proceso de desaluminación con vapor (11, 12).

Skeels y Breck (8) patentaron un método de desaluminación química que consiste en un tratamiento de la zeolita con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ a temperaturas relativamente bajas. Estos autores afirman que el Al se extrae en forma de un complejo soluble, mientras que el Si se inserta en las vacantes dejadas por el Al. Por lo tanto, presumen que debería ser posible preparar zeo-

litas tipo Y ricas en Si, esencialmente libres de defectos y sin especies de Al extrarreticulares, mediante este procedimiento.

No está claro en la literatura el efecto sobre la acidez con la variación de la relación Si/Al utilizando dichos tratamientos, y muy pocos autores realizan una comparación directa entre los mismos.

El presente trabajo plantea determinar las propiedades fisicoquímicas de catalizadores bifuncionales preparados con 0,5%p/p Pt y 1%p/p Ga₂O₃ soportados sobre una zeolita tipo Y desaluminada mediante dos tratamientos de distinta naturaleza (hidrotérmico y químico con (NH₄)₂SiF₆), con la finalidad de evaluar el efecto de los tratamientos y sugerir el mejor soporte preparado para su uso futuro en la reacción de deshidroisomerización de parafinas lineales.

Materiales y métodos

Preparación y caracterización de las muestras

Una serie de zeolitas con diferente relación Si/Al, se prepararon a partir de una zeolita tipo Y marca Linde SK-40, mediante intercambio iónico por triplicado y posterior desaluminación. El intercambio iónico se realizó utilizando una solución de NH₄NO₃ 0.5 M en reflujo por 3 h y 80°C siguiendo el procedimiento descrito en la referencia (13). La desaluminación mediante tratamiento hi-

drotérmico, se realizó en un sistema de generación de vapor de agua a 101,325 kPa y 550°C, por 6 h. La desaluminación con tratamiento químico se aplicó a la zeolita intercambiada en su forma amoniacal de acuerdo al procedimiento descrito en la referencia (9). El tiempo de reacción y la concentración de la solución de (NH₄)₂SiF₆, se variaron de acuerdo al grado de desaluminación deseado tal como se muestra en la tabla 1.

Las muestras fueron preparadas mediante impregnación secuencial a humedad incipiente de las zeolitas desaluminadas utilizando una solución acuosa de Ga(NO₃)₃ (Aldrich, 20 mL/g) y otra de H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich, 50 mL/g) para obtener una carga de 1% de Ga₂O₃ y de 0,5% p/p de Pt respectivamente. Entre la adición de cada sal, los sólidos impregnados se colocaron en un rotavapor a 80°C y se almacenaron en una estufa a 75°C durante toda la noche para luego ser calcinados por 6 h a 600°C.

Los sólidos fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X (XRF) en un espectrómetro dispersivo de energía de alta sensibilidad Shimadzu EDX-700 HS, operando a 50 kV y 30 mA, utilizando el método de polvo. Los espectros de FTIR se registraron en un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier Prestige-21 Shimadzu, en un rango de barrido entre 400 y 4000 cm⁻¹ en el modo de absorbancia. La cantidad de metal expuesto superficialmente en relación a la cantidad total de metal incorporado, se determinó mediante quimisorción de CO. Se

Tabla 1
Condiciones de reacción para desaluminación química con (NH₄)₂SiF₆

Relación Si/Al	Conc. del medio de reacción	Solución de AFS [†]	Tasa de adición (mL/ min)	pH	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)
Alta	100 mL de solución de	50 mL (0,089 M)	0,3	6,5	75	6
Baja	A.A*(3,4 M)	50 mL (0,064 M)	0,8	6,5	30	1

*A.A: Solución de acetato de sodio.

†A.F.S: Solución de hexafluorosilicato de amonio.

realizó la técnica de reducción a temperatura programada entre 25 y 850°C para evaluar la reducibilidad de las especies y la fortaleza de las interacciones metálicas con el soporte. Con la finalidad de comparar la influencia de la variación de la relación Si/Al sobre la acidez del soporte, se llevó a cabo la reacción de isomerización de 1-buteno, utilizando un cromatógrafo Perkin-Elmer Autosystem XL con un FID. Se pesaron 100 mg de muestra, se secaron a 120°C en 30 cm³/min de flujo de Ar durante 1h. Luego, se inyectaron pulsos de 30 μmol de 1-buteno cada 15 min por 2 h. La relación Si/Al se estimó mediante FTIR utilizando la ecuación reportada en la referencia (14).

Resultados y discusión

En la tabla 2 se presentan las cargas de Pt y Ga₂O₃ de las muestras preparadas determinadas mediante XRF, la relación Si/Al obtenida mediante XRF y FTIR y la relación CO/Pt por quimisorción de CO. La primera columna corresponde a la nomenclatura utilizada para identificar las muestras preparadas, donde HY corresponde a la zeolita intercambiada en su forma protonada (referencia), HYTH a la zeolita intercambiada desaluminada por tratamiento hidrotérmico, HYTQB a la zeolita intercambiada desalu-

minada por tratamiento químico bajo condiciones leves y HYTQA a la desaluminada por tratamiento químico bajo condiciones severas.

Se puede observar que el contenido de Pt varió entre 0,49 y 0,82%p/p, mientras que el contenido de Ga₂O₃, varió entre 0,94 y 1,5%p/p. Cabe destacar que no se detectó presencia de Cl proveniente de la sal precursora en ninguna muestra impregnada con Pt.

Los valores de la relación CO/Pt para las muestras bimetalicas estuvieron alrededor de 0,40, indicando que la cantidad de metal expuesto superficialmente se encuentra por debajo del 50%. Ninguno de los soportes mostró consumo de CO, aun con la adición de Ga₂O₃.

En la tabla 2 se puede apreciar que la relación Si/Al determinada por FTIR de la mayoría de las muestras aumentó con respecto a la zeolita original, a excepción de la muestra HYTQB, cuya relación se mantuvo prácticamente constante, por lo cual parece que no se produjo desaluminación en la red. Sin embargo, dicha relación difiere de la relación determinada mediante análisis químico determinada por Fluorescencia de Rayos X (XRF), lo cual parece indicar que se produjo una desaluminación selectiva de la superficie del cristal o una posible deposición de

Tabla 2

Análisis químico, relación Si/Al intrarreticular y relación CO/Metal de las muestras preparadas

Catalizador	Pt (%p/p)*	Ga ₂ O ₃ (%p/p)*	Si/Al*	Si/Al [†]	CO/Pt
HY	-	-	2,6	3,2	-
HYTH	-	-	2,6	5,7	-
HYTQB	-	-	3,8	3,1	-
HYTQA	-	-	4,3	4,7	-
PtGaHY	0,49	0,94	-	-	0,42
PtGaHYTH	0,82	1,02	-	-	0,36
PtGaHYTQB	0,68	1,5	-	-	0,30
PtGaHYTQA	0,63	1,05	-	-	0,38

*Determinado por XRF.

[†]Determinado por FTIR.

sílice en la superficie. Los valores de relación Si/Al determinados por FTIR, indican que el tratamiento más efectivo fue el hidrotérmico (HYTH), cuya relación fue la más alta, seguido del tratamiento químico bajo condiciones severas (HYTQA). La diferencia entre la relación determinada por análisis químico y FTIR de la muestra HYTH, se debe a que el tratamiento hidrotérmico genera especies extrarreticulares de Al que permanecen en la zeolita, las cuales no pueden ser diferenciadas del Al tetraédrico mediante XRF, ya que esta prueba da una composición global que no toma en cuenta cambios estructurales (15). En cuanto a la muestra HYTQA, ambas relaciones son similares, ya que este tratamiento no genera especies extrarreticulares de Al dado que el mismo es removido en forma de un complejo soluble en el agua de lavado, y hay sustitución de estas vacantes por átomos de Si provenientes del reactivo (8).

Los resultados de fisisorción de N₂ se presentan en la tabla 3, y evidencian una caída en el área superficial de las muestras desaluminadas con respecto a la zeolita de referencia en la misma tendencia observada que para la disminución de la relación CO/Pt, probablemente debido al proceso de desaluminación y posible deposición de especies extrarreticulares en la superficie que se encuentran taponando los poros de la zeolita.

La distribución de tamaño de poros determinada por el método BJH (no mostrados), evidenció una ligera formación de mesoporos de diámetro entre 4-18 nm para el caso de la muestra HYTH en concordancia con el aumento en S_{ext} y V_{meso} observado en la tabla 3, mientras que el resto de las muestras no presentó variación respecto a la referencia. La distribución de tamaño de microporos determinada por el método de Horvath-Kawazoe (no mostrados), no evidenció variación con la aplicación de los tratamientos con respecto a la distribución de la zeolita de referencia. Las isothermas de adsorción (no mostradas) de las zeolitas desaluminadas muestran una similitud en cuanto a forma con respecto a la zeolita de referencia, y corresponden a una isoterma tipo I con lazo de histéresis tipo H4, característica de los sólidos microporosos con poros de forma y tamaño uniforme según la IUPAC, con una diferencia en la capacidad de adsorción de las muestras en la misma tendencia mostrada por la caída en el área superficial.

En comparación con los cambios reportados por otros autores bajo las mismas condiciones de tratamiento, las ligeras variaciones observadas en los resultados de fisisorción de N₂, sugieren que el tratamiento hidrotérmico aplicado corresponde a uno más suave de lo deseado, probablemente debido

Tabla 3
Resultados de fisisorción de N₂ de las zeolitas modificadas e impregnadas con galia

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{meso} * (cm ³ /g)
HY	690	81,2	609	0,37	0,29	0,080
HYTH	673	81,9	593	0,36	0,26	0,100
HYTQB	599	77,1	522	0,33	0,26	0,070
HYTQA	679	76,0	603	0,36	0,29	0,070
GaHY	532	62,4	532	0,30	0,25	0,050
GaTH	464	50,0	414	0,29	0,21	0,080
GaTQB	274	43,1	231	0,19	0,15	0,040
GaTQA	409	48,1	361	0,23	0,17	0,060

$$*V_{meso} = V_T - V_{mic}$$

a una falla o fluctuación del flujo de vapor producto de la dificultad para controlar el mismo durante el tratamiento. En la tabla 3 también se observan los resultados de fisiorción de N_2 de las muestras impregnadas con la sal de galio. Se observa una disminución de todos los parámetros reportados con respecto a los de las muestras sin impregnar, lo cual puede deberse al taponamiento de los poros y bloqueo de los canales de la zeolita por parte de las especies de galio.

Los perfiles de reducción de las muestras impregnadas únicamente con Ga_2O_3 y con Pt y Ga_2O_3 soportadas en las zeolitas se presentan en las figuras 1A y 1B respectivamente. Cabe destacar que ninguna muestra sin impregnar, tanto las de referencia como las desaluminadas (no mostradas), evidencian señales de reducción. En la figura 1A se observó para la mayoría de las muestras, un pico de reducción que inicia a los $600^\circ C$, el cual alcanza un máximo alrededor de los $750^\circ C$, a excepción del perfil 1c en donde dicho pico se desplazó a temperaturas más altas y no terminó su reducción antes del tramo isotérmico a $850^\circ C$, utilizado para que las señales retornaran a la línea base. La señal de este pico alrededor de los $750^\circ C$ varía en intensidad entre las muestras, siendo mayor para las muestras de los perfiles 1a y 1b en ese orden, y de menor intensidad para las de los perfiles 1c y 1d. Las muestras correspondientes a los perfiles 1a y 1c también presentan un pequeño hombro alrededor de los $350^\circ C$, el cual no fue apreciable en el resto de las muestras. En la figura 1B se observó que todas las muestras presentan picos de reducción a bajas temperaturas entre 25 y $150^\circ C$ (región I), entre $150^\circ C$ y $400^\circ C$ (región II), entre 400 y $500^\circ C$ (región III) y otro que inicia aproximadamente a $600^\circ C$ (región IV).

Moretti y Sachtler (16), reportaron que luego de una calcinación a $550^\circ C$, los iones de Pt^{+2} completan la migración de la supercaja hacia las cajas sodalitas de la zeolita tipo Y, y atribuyeron los picos a bajas temperaturas (de 0 a $200^\circ C$), a la reducción de los iones de Pt^{+2} ubicados en la supercaja.

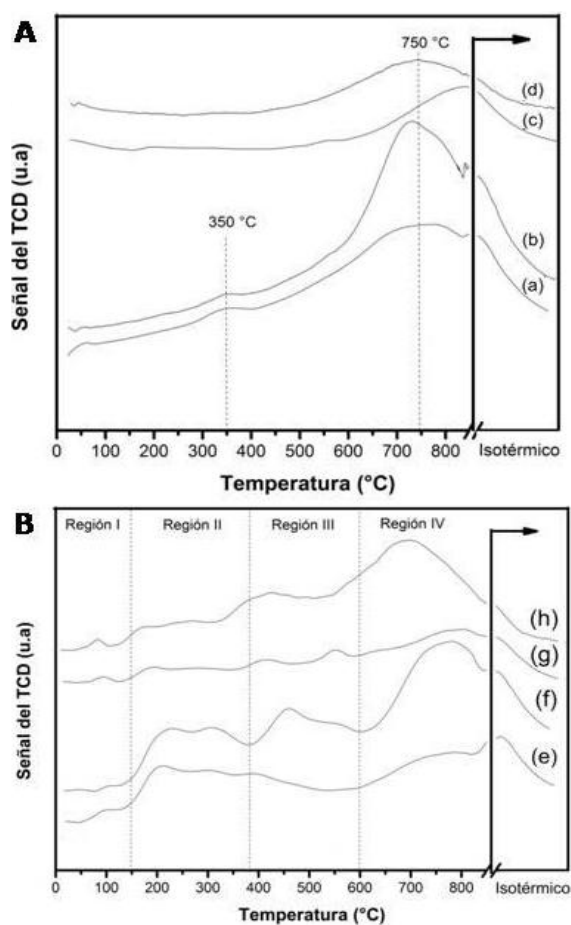


Figura 1. Perfiles de reducción a temperatura programada: (A) muestras impregnadas con Ga_2O_3 (a) GaHY; (b) GaHYTH; (c) GaHYTQB; (d) GaHYTQA.; (B) muestras impregnadas con Pt y Ga_2O_3 (e) PtGaHY; (f) PtGaHYTH; (g) PtGaHYTQB; (h) PtGaHYTQA.

Jordão y col. (17), observaron dos picos de reducción en las muestras de Pt soportadas sobre una zeolita ultraestable (HUSY) calcinadas a $550^\circ C$, el primero a $200^\circ C$ que atribuyeron a especies de Pt^{+2} ubicadas en las cajas sodalita y el segundo ubicado aproximadamente a $400^\circ C$ atribuido a la reducción de especies de Pt^{+2} ubicado en los prismas hexagonales de la zeolita.

Torodova y col. (18), observaron en los perfiles de reducción de las muestras im-

pregnadas con 1,5% p/p de galia sobre una zeolita ZSM-5, la presencia de dos picos principales de reducción, el primero a 585 °C posiblemente resultado de la reducción de galia interaccionando débilmente con la superficie de la zeolita, y el segundo alrededor de 700°C que atribuyeron a galia interaccionando fuertemente con la zeolita. Lo cual se asemeja a lo observado en las muestras de TPR de Ga₂O₃/Zeolitas presentadas en la figura 1A.

En la figura 1B se puede observar que para el sistema Pt-Ga₂O₃/HY el perfil de reducción a temperatura programada de las muestras presenta dos zonas de reducción, una en el rango de las temperaturas correspondientes a la reducción de especies de Pt y otra en la zona de reducción de la galia.

Luego de la calcinación a 550°C, el Pt presente en las muestras ha migrado casi por completo desde las supercajas y se encuentra en su mayoría distribuido entre las cajas sodalitas y los prismas hexagonales de la zeolita, debido a que el consumo de hidrógeno en las regiones II y III es mayor que en la región I, lo cual se confirmó en los TPR de Pt/Zeolitas realizados (no mostrados). El pico a altas temperaturas presente en todas las muestras de la figura 1A y en la región IV de la figura 1B, puede atribuirse a la reducción de la galia interactuando fuertemente con el soporte. La diferencia en cuanto a intensidad y posición de este pico de reducción en los perfiles, puede deberse a que parte de la galia se encuentra interaccionando más fuertemente con el soporte dificultando su reducibilidad a temperaturas por debajo de 850°C.

Con respecto al perfil 1d correspondiente a la muestra PtGaHYTQA, se puede observar que el pico correspondiente a la reducción de la galia, se desplaza a bajas temperaturas respecto al resto de las muestras, lo cual puede deberse a que la adición de Pt promueve la reducción de la galia vía spillover, probablemente debido a la cercanía tanto de las partículas de Ga₂O₃ como de Pt en la superficie externa de la zeolita. Cabe

destacar que no se descarta una posible contribución a la zona de reducción de Pt debido a la reducción de una parte de la galia.

La distribución de los productos de isomerización catalítica de 1-buteno se utiliza ampliamente como prueba de caracterización para evaluar cualitativamente la acidez Brønsted del soporte en catalizadores heterogéneos (5).

En la figura 2a se presenta la selectividad a los productos de isomerización de 1-buteno de las zeolitas modificadas. Cabe destacar que se requiere aumentar la selectividad a isobuteno con respecto a la zeolita de referencia (HY) mediante los distintos tratamientos. En la figura 2 no se observó diferencia significativa en cuanto a la selectividad a isobuteno de las distintas zeolitas modificadas con respecto a la de referencia, lo cual sugiere que los tratamientos no fueron lo suficientemente severos para producir un cambio significativo en la selectividad. Sin embargo, se observan ligeras variaciones en cuanto a la selectividad a craqueo e isomerización geométrica para las muestras HYTH y HYTQB.

En la figura 2A se observa que la muestra HYTQB obtuvo mayor selectividad a los isómeros Cis y Trans-2-buteno en comparación con el resto de las muestras. Es de resaltar que este tratamiento no fue efectivo puesto que no se observó desaluminación bajo estas condiciones (leves).

Por otro lado, la muestra HYTH mostró una mayor selectividad a productos de craqueo y oligomerización que el resto de las muestras. Se plantea que la presencia de aluminio extrarreticular en la muestra HYTH producto del tratamiento hidrotérmico, podría ser el responsable del incremento en la fuerza ácida del soporte al comportarse como un sitio con carácter ácido de Lewis fuerte (aceptor de electrones) que al interaccionar mediante un sinergismo con el oxígeno de sitios ácidos Brønsted adyacentes, mejora su carácter donador de protones, incrementando la fuerza del sitio Brønsted, lo

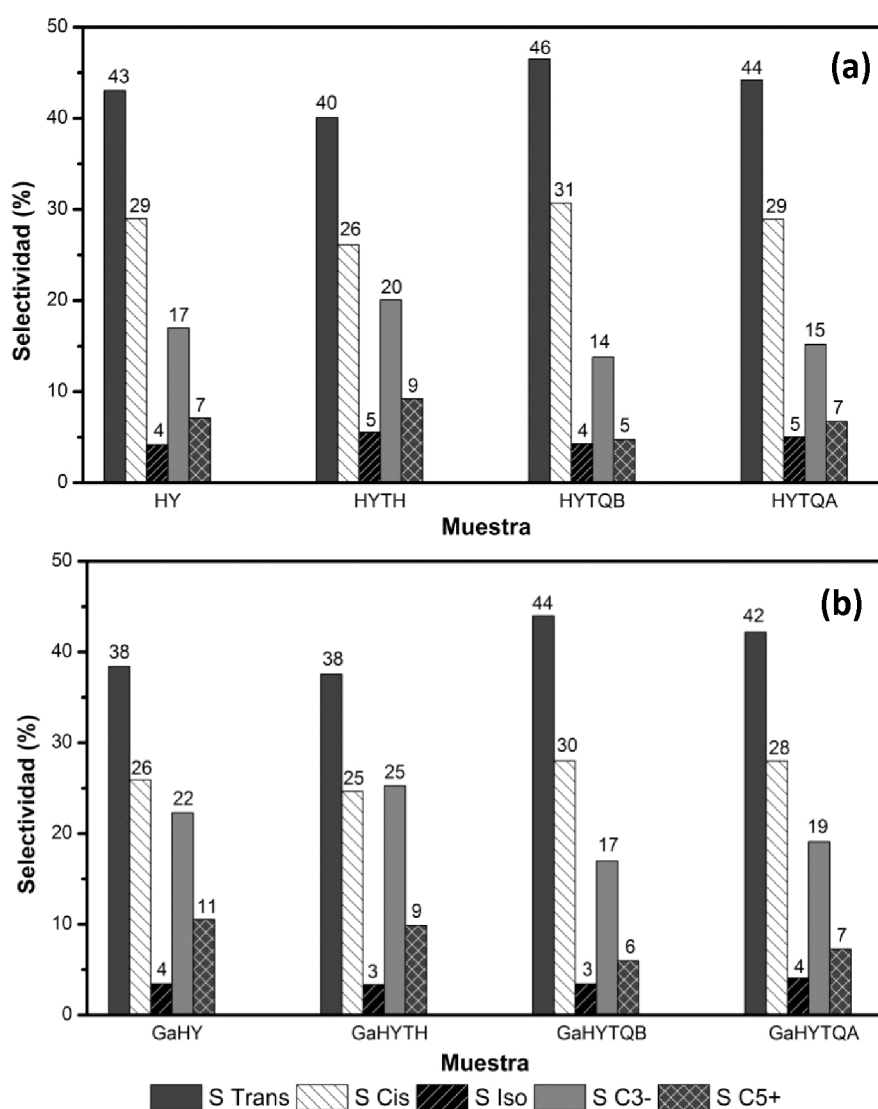


Figura 2. Selectividad a los productos de isomerización de las muestras: (a) sin impregnar; (b) impregnadas con galia.

cual puede ser responsable de la alta selectividad a productos de craqueo de la muestra HYTH (19-21).

La muestra HYTQA no presentó variación en cuanto a selectividad a los distintos productos con respecto de la referencia, a pesar de que está reportado para este tratamiento bajo las condiciones seleccionadas (severas) se produce un incremento de aproximadamente 50% en la acidez de tipo

Brönsted (22, 23). Se sugiere que estas condiciones no son lo suficientemente severas para que dicho incremento en la acidez sea significativo.

En la figura 2b se observan las selectividades a los distintos productos de isomerización de 1-buteno de las muestras impregnadas con galia (sin contenido de Pt). En dicha figura se puede apreciar que nuevamente no se produjo variación significativa en las

selectividades a isobuteno. Sin embargo, la adición de galia con la carga de 1%p/p, genera un ligero aumento de entre 3% y 5% en la selectividad a productos de craqueo, lo cual puede deberse a que la galia presenta un comportamiento similar al de las especies de Al extrarreticular, comportándose como un sitio ácido de Lewis e interactuando mediante un sinergismo con los sitios Brönsted adyacentes, incrementando su fuerza ácida (24).

Conclusiones

Los resultados obtenidos por medio de FTIR para la relación Si/Al evidencian que el tratamiento más efectivo para la remoción de Al de la red es el hidrotérmico, seguido del químico bajo condiciones severas. Las condiciones seleccionadas de desaluminación química leve, no son adecuadas para una desaluminación efectiva. Luego de una calcinación a 550°C, el Pt se encuentra principalmente distribuido entre las cajas sodalitas y los prismas hexagonales de la zeolita. El tratamiento químico severo no evidenció variación en las selectividades a los distintos productos de isomerización de 1-buteno respecto a la zeolita de referencia. La zeolita de tratamiento hidrotérmico es más selectiva a productos de craqueo probablemente debido a la presencia de especies de Al extrarreticulares. No se evidenció variación significativa en la selectividad a isobuteno respecto a la zeolita de referencia con la aplicación de los distintos tratamientos de desaluminación bajos las condiciones seleccionadas. Debido a la poca variación de la relación Si/Al obtenida con los tratamientos químicos en relación con el tratamiento hidrotérmico resulta más viable el empleo del vapor para una desaluminación más efectiva.

Referencias bibliográficas

1. POZAN G., TAVMAN A., POZ I. *Chem Eng J* 143: 180-185. 2008.
2. PIRNGRUBER G. *J Catal* 186: 188-200. 1999.
3. JABLONSKI E., CASTRO A., SCELZAS., DE MIGUEL S. *Appl Catal A-Gen* 183: 189-198. 1999.
4. SAITO M., WATANABE S., TAKAHARA I., INABAM., MURATA K. *Catal Lett.* 89: 213-217. 2003.
5. DOMÍNGUEZ F. Deshidroisomerización de n-butano en catalizadores de Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃ y Pt/Ga₂O₃/Zeolita Y (para obtener el título de doctor en Ingeniería Química mención Superficies y Catálisis). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 128 pp. 2010.
6. PIRNGRUBER G. *J Catal* 190: 374-386. 2000.
7. KARGE H., WEITKAMP J. *Molecular Sieves*. Vol 3. Springer. Budapest (Hungary). 204-248. 2002.
8. BRECK D., Blass H., SKEELS G. Patent US Patent. 4.503.023. 1985.
9. ZI G., YIT. *Zeolites* 2: 232. 1988.
10. BEYERLEIN R., MCVICKER G., YACULLO L., ZIEMIAK J. *J PhysChem-US* 92: 1967. 1988.
11. LUNSFORD J. *Fluid Catalytic Cracking II: Concepts in Catalyst Design*. ACS Symp. Ser. vol 452. 1991.
12. BEYERLEIN R., CHOI-FENG C., HALL J., HUGGINS B., RAY G. *Top Catal* 4:27. 1997.
13. ARRIETA M., MARQUEZ C. Alquilarción de benceno con dodeceno sobre zeolitas con diferente relación Si/Al (para obtener el título de Ingeniero Químico). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 98 pp. 2011.
14. SOHN J., DECANIO S., LUNSFORD J., O'DONELL D. *Zeolites* 6: 225-227. 1986.
15. GIANNETTO G., MONTES A., RODRÍGUEZ G. *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas (Venezuela). 2000.
16. MORETTI G., SACHTLER W. *J Catal* 116: 350-360. 1989.
17. JORDÃO M., SIMÕES V., CARDOSO D. *Appl Catal A-Gen* 319: 1-6. 2007.
18. TODOROVA S., TENCHEV K., SU B. *Stud Surf Sci Catal* 158: 1725.2005.

-
19. FLEISCH T., MEYERS B., RAY G., HALL J., MARSHALL C. **J Catal** 99: 117-125. 1986.
 20. LÓNYI F., LUNSFORD J. **J Catal** 136: 566-577. 1992.
 21. WICHTERLOVÁ B., ZILKOVA N., UVAROVA E., CEJKA J., SARV P., PAGANINI C., LERCHER J. **Appl Catal A-Gen** 182:297-308. 1999.
 22. CHAUVIN B., BOULET M., MASSIANI P., FAJULA F., FIGUERAS F., DESCOURIÉRES T. **J Catal** 126: 532-545.1990.
 23. GARRALÓN G., FORNÉS V., CORMA A. **Zeolites** 8: 268.1988.
 24. KWAK B., SACHTLER W. **J Catal** 145: 456-463. 1994.