

Isomerización de n-pentano sobre intercrecimientos FAU/EMT

Lynda Nayeli Belandría¹, Carmen Soraya González², Juan Carlos Hernández¹,
Alvaro Uzcátegui¹, Gema González², Joaquín Brito³, Alvaro Calafat⁴,
Freddy Arenas⁵ y Freddy Imbert^{1*}

¹Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes (ULA), La Hechicera, Mérida-Venezuela. ²Laboratorio de Ciencias e Ingeniería de Materiales, Departamento de Ingeniería. ³Laboratorio de catálisis y fisicoquímica de superficies, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Carretera Panamericana Km 11 Altos de Pipe, Los Teques - Venezuela. ⁴Laboratorio de catálisis, Universidad Nacional Experimental del Táchira (UNET), San Cristóbal, Venezuela. ⁵Laboratorio de materiales, Instituto Universitario Tecnológico, "Dr. Federico Rivero Palacio" (IUT-FRP), Km 8 Carretera de Los Teques.

Recibido: 22-02-06 Aceptado: 14-07-06

Resumen

Se sintetizaron las zeolitas FAU, EMT y sus intercrecimientos empleando como plantillas 15-crown-5, 18-crown-6 y sus mezclas al 50%, respectivamente. Las muestras fueron caracterizadas por XRD, SEM-EDX, adsorción de N₂, y TPD-NH₃, todas las muestras se obtuvieron altamente cristalinas. Los cristallitos de FAU están constituidos por octaedros submicrométricos y los de EMT poseen una morfología de platos hexagonales de 2 a 5 μm. Las partículas de los intercrecimientos están formadas por placas hexagonales típicas de la estructura EMT, sobre cuyas caras hexagonales se observan cristales octaédricos de FAU producidos por intercrecimiento. La proporción de intercrecimiento se evaluó usando el programa DIFFaX, resultando en diferentes proporciones de intercrecimiento dependiendo de la relación molar de templante/Al₂O₃ y de las proporciones relativas de los plantillas usados en el gel de síntesis. Para la relación molar de templante/Al₂O₃ = 0,70 se obtuvo 50%FAU/50%EMT con apilamientos tipo cluster, y para la relación molar de templante/Al₂O₃ = 0,30 se obtuvieron proporciones de intercrecimiento 12%FAU/88%EMT, tanto con apilamientos tipo cluster como apilamientos aleatorios. A estas zeolitas y sus intercrecimientos se les incorporó platino vía intercambio iónico en estado sólido, la dispersión del platino se determinó por TEM, obteniéndose partículas entre 4 y 10 nm para la mayoría de los catalizadores. Los catalizadores preparados a partir de las estructuras de intercrecimiento resultaron los más activos; sin embargo, todos los catalizadores resultaron activos en la conversión de pentano. La selectividad a isopentano fue de 82% independiente del tiempo de reacción, acidez, relación Pt/Al, dispersión del Pt. La estabilidad catalítica (actividad remanente a 10 min) disminuye en el orden: FAU > EMT > intercrecimiento.

Palabras clave: Fau-emt; intercrecimiento; isomerización; n-pentano; platino.

* Autor para la correspondencia. E-mail: imbert@ula.ve

N-pentane isomerization on FAU/EMT intergrowths

Abstract

Zeolites FAU, EMT and their intergrowths have been synthesized using 15-crown-5. 18-crown-6 and their mixture in proportion of 50% of each, respectively. The samples were characterized by the following techniques XRD, SEM-EDX, N_2 adsorption and TPD- NH_3 , the samples obtained were all highly crystalline. The FAU samples were formed by octahedral submicrometric crystallites, EMT samples have hexagonal plate morphology of 2 to 5 μm . The intergrowth crystals are micrometric hexagonal plates through whose hexagonal faces intergrow the octahedral crystallites of FAU. The intergrowth proportion was evaluated by means of DiFFaX, resulting in different intergrowth proportions depending on the molar ratio of template/ Al_2O_3 and relative template proportion used in the gel. For template/ $Al_2O_3 = 0.70$, a 50%FAU/50%EMT intergrowth proportion was obtained, with stacking arranged as clusters and for template/ $Al_2O_3 = 0.30$ the intergrowth proportion was 12%FAU/88%EMT with both stacking arrangements as clusters and as random stackings. Platinum was incorporated to these zeolites and their intergrowths by solid ion exchange, the metal dispersion was evaluated by TEM. For most catalysts the platinum particles were between 4 and 10 nm. The intergrowth catalysts were the most active materials. However, the catalysts were all active for n-pentane conversion. The iso-pentane selectivity was 82 % independent of time on stream, acidity, Pt/Al ratio, Pt dispersion. The catalytic stability (remaining activity at 10 min) decreased in the following order: FAU > EMT > intergrowth.

Key words: Fau-emt; intergrowth; isomerization; n-pentane; platinum.

Introducción

La zeolita FAU es una de las más importantes en aplicaciones catalíticas, esto está relacionado al gran tamaño de poro y la accesibilidad a los sitios activos en su interior. Esta zeolita tiene una estructura cúbica, con un grupo espacial de $Fd\bar{3}m$ y puede ser descrita por el apilamiento de capas en una secuencia ABCABC, las capas están relacionadas entre si por un centro de inversión. En el año 1990 fue sintetizada por primera vez la zeolita EMT (1), la cual presenta una estructura hexagonal con un grupo espacial $P6_3/mmc$, el apilamiento de capas resulta de una secuencia ABAB y existe una relación de reflexión entre las capas vecinas. Las estructuras FAU y EMT tienen sistemas tridimensionales de cajas y poros grandes. Estas estructuras pueden relacionarse una con la otra simplemente cambiando un elemento de simetría entre las capas vecinas, por lo cual es relativamente sencillo formar intercrecimientos de ambas estructuras. La síntesis de intercrecimientos FAU/EMT ha sido reportada en la literatura (2-5). Sin embargo, no se

encuentran reportes sobre el efecto de la estructura de intercrecimiento sobre la actividad catalítica. Para aplicaciones industriales la preparación de catalizadores metálicos debe ser tan simple y económica como sea posible. Entre los métodos más usados, para introducir metales en zeolitas, están la impregnación y el intercambio iónico. La impregnación conduce a una interacción metal soporte débil, lo que se traduce en partículas metálicas grandes. El intercambio iónico por el contrario conduce a una alta dispersión inicial. Entre las limitaciones de los métodos convencionales vía intercambio iónico en fase líquida están: la solubilidad de los precursores, limitaciones estéricas asociadas al volumen de las esferas de hidratación de los iones metálicos en solución, limitaciones termodinámicas, que en algunos casos conducen a repetidos intercambios con calcinaciones intermedias para facilitar la migración de los cationes, el manejo de grandes volúmenes de solución en los procesos de preparación. En el intercambio en estado sólido, la zeolita y la sal respectiva, frecuentemente se emplea cloruro, se mezclan mecánica-

mente, se calcinan en vacío o en corriente de gas inerte. La mayor ventaja de este método es lograr un alto grado de intercambio y por lo tanto una alta dispersión, en un solo paso. Por estas razones el intercambio en estado sólido seguido de la reducción *in situ*, se propone como una alternativa, para preparar catalizadores bifuncionales. Las gasolinas reformuladas deben mantener un alto octanaje, con bajos niveles de aromáticos, olefinas, sin MTBE. La necesidad de disminuir la presión de vapor de las gasolinas, requiere eliminar los compuestos C5. En consecuencia, se impone encontrar o desarrollar procesos que puedan dar valor agregado a los pentanos. Una de estas posibles procesos es la hidroisomerización de n-pentano ($(\text{MON}+\text{RON})/2 = 64$) a iso-pentano ($(\text{MON}+\text{RON})/2 = 102$) con el consecuente aumento en octanaje, además este isopentano puede, también, emplearse en las plantas de alquilación.

El objetivo del presente trabajo es determinar el comportamiento catalítico de los intercrecimientos FAU/EMT y compararlos con las fases FAU y EMT puras, en la reacción de isomerización de n-pentano, reacción que tiene particular interés en procesos de refinación de hidrocarburos.

Experimental

Preparación y caracterización de catalizadores

Los catalizadores fueron preparados a partir de las zeolitas FAU, EMT y sus intercrecimientos mediante intercambio iónico con NH_4NO_3 , filtrado, lavado, secado a 120°C por 4 h y finalmente calcinado a 450°C por 4 h, este procedimiento se repitió varias veces. Una vez obtenida la zeolita ácida se le incorporó platino (~1% p/p) vía intercambio iónico en estado sólido con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ a 500°C en corriente de nitrógeno por 4 h. Las zeolitas FAU y EMT se sintetizaron empleando como templates (T) 15-crown-5 (1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecano) (T_1) y 18-crown-6 (1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano) (T_2), respectivamente (2-5). Para obtener los intercrecimientos se emplearon mezclas equimolares de estos templates. La síntesis de FAU fue realizada utilizando una relación molar template/alúmina ($T_1/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 0,70 a dos pH

diferentes, para la síntesis I el pH fue de 9 y para la síntesis II de 11 (4-5). Las zeolitas EMT y los intercrecimientos se sintetizaron empleando dos relaciones molares $T_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,33$ y 0,7. Las síntesis se llevaron a cabo en autoclaves de acero con vaso de teflón, a 110°C durante un tiempo de cristalización de 15 días, como fuente de aluminio se empleó aluminato de sodio (NaAlO_2) y como fuente de silicio Ludox AS-40. Los sólidos obtenidos se lavaron con agua bi-distilada y desmineralizada, se filtraron se secciona estufa toda la noche a 110°C , posteriormente se calcinaron en corriente de aire a 550°C por 16 horas, para eliminar el template.

Los difractogramas se tomaron en un difractómetro PHILLIPS PW 1050/25 utilizando una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a un paso de $0,02^\circ$, en un intervalo de 2θ de 5 a 70° . Las medidas de área superficial y volumen de poro se llevaron a cabo en un sortómetro, marca Micromeritics, modelo ASAP 2010 a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K). Las medidas de EDX fueron realizadas utilizando un sistema EDAX, modelo 8400. El análisis por microscopía electrónica de barrido fue realizado en un equipo Hitachi Field emission FE, modelo S-4500 y el análisis de microscopía electrónica de transmisión se realizó en un equipo marca Philips, modelo CM10. Los análisis de acidez se realizaron por termodesorción de NH_3 en un TPD/TPR 2900 de Micromeritics.

Ensayos catalíticos

La reacción de hidroisomerización se llevó a cabo a 350°C y a presión atmosférica, en flujo, en un reactor de pyrex, con lecho fijo en línea con un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer, Auto System), dotado de una columna capilar alumina/KCl PLOT conectada a un detector de ionización de llama (FID), cuya señal se registró y almacenó en un integrador PE Nelson modelo 1022. La reducción del catalizador previo a la reacción se llevó a cabo en flujo de hidrógeno de 30 ml/min, en un horno eléctrico utilizando una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a una temperatura de 450°C , la cual se mantuvo durante 4h.

Resultados y Discusión

Las zeolitas y sus intercrecimientos se obtuvieron con alta cristalinidad como se evidenció en los difractogramas de rayos-X, en los análisis de microscopía electrónica de barrido y área específica superficial. Todos los sólidos presentaron isoterma de adsorción de nitrógeno tipo I (Langmuir) típica de sólidos microporosos. Como se puede apreciar en la Tabla 1, todos los sólidos presentan áreas superficiales totales y de microporo muy desarrolladas.

Las áreas externas son relativamente pequeñas (entre 3 y 7% del área total). La presencia de intercrecimiento no parece afectar el volumen de poro o el área superficial, pero si la distribución de tamaño de poros, observándose la presencia de dos tamaños de 7,5 y 10 Å, indicando, que las intersecciones, producidas por los intercrecimientos crean poros más grandes, aumentando por lo tanto, la accesibilidad a los sitios activos. A partir de los difractogramas y empleando el programa de ajuste DiffFax (6) se evaluó el porcentaje de intercrecimiento, cuyos resultados mostraron que la proporción de intercrecimiento obtenida dependía fuertemente de la concentración inicial de templante en el gel de síntesis. Así, cuando la relación molar de templante (T_1+T_2)/ Al_2O_3 fue 0,70, esto resultó en la formación de intercrecimientos en una proporción 50%FAU/50%EMT distribuidos en forma de

"clusters" es decir, se presentan regiones de FAU con una extensión de varios nanómetros y regiones de EMT bastante extendidas, esto distribuido en todos los cristales. Cuando la relación molar (T_1+T_2)/ Al_2O_3 en el gel de síntesis fue 0,33 esto resultó en una distribución de intercrecimientos totalmente diferente con pequeñas regiones de FAU distribuidas aleatoriamente en los cristales de EMT. La simulación de estas estructuras mediante DiffFax resultó en proporciones de 12%FAU/88%EMT, con los intercrecimientos formando pequeños "clusters" o distribuidos en apilamientos aleatorios. Es importante hacer notar, que se logró sintetizar la zeolita EMT y una estructura de intercrecimiento, a partir de geles con relaciones T/ Al_2O_3 bajas (0,33), lo que, por un lado, abarata los costos de síntesis y por otro, disminuye los problemas de contaminación, asociados con las aguas de lavado y la calcinación del material para eliminar el templante. La estructura FAU se obtuvo con una relación Si/Al entre 3 y 4, valor cercano al de la FAU ultra estable (USY), por síntesis directa, a partir de geles con 0,7. Lo cual evita los procesos de desaluminación post síntesis. En el caso de los intercrecimientos el carácter hexagonal crece según se disminuye la relación T/ Al_2O_3 de 0,7 a 0,33.

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de las muestras después del intercambio protónico y la incorporación de platino. Como se

Tabla 1
Valores de Área Superficial específica (m^2/g) de Langmuir (Alang), de microporo (A_m), externa (A_{ext}) y Volumen de microporo (V_m , cm^3/g).

Catalizadores	Alang (m^2/g)	t- Plot		
		A_m (m^2/g)	A_{ext} (m^2/g)	V_m (cm^3/g)
FAU Y sin Templante	969,8	939,6	30,3	0,33
FAU Y I síntesis (0,70)	796,3	752,5	43,8	0,26
EMT (0,33)	734,5	680,9	53,6	0,23
EMT (0,70)	1073,2	1031,9	41,2	0,36
50%T ₁ /50%T ₂ (0,33)	587,9	565,3	22,6	0,20
50%T ₁ /50%T ₂ (0,70)	870,2	831,8	38,5	0,29

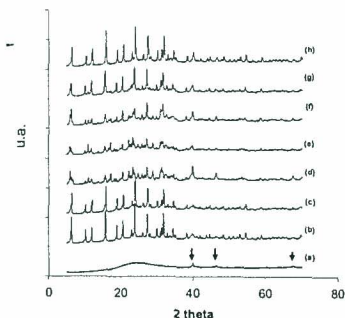


Figura 1. Difractogramas de las zeolitas modificadas con Pt: (a) FAU sin Templante, (b) FAU I síntesis (0,7), (c) FAU II síntesis (0,7), (d) EMT (0,33), (e) EMT (0,7), (f) T_1/T_2 (50/50) (0,33), (g) T_1/T_2 (50/50) (0,7), (h) FAU/EMT (75/25)



Figura 2. Micrografías de SEM de intercrecimientos FAU/EMT (50/50) a) $T/Al_2O_3 = 0,7$ y b) $T/Al_2O_3 = 0,33$.

puede apreciar todas las muestras conservan su cristalinidad, excepto la muestra FAU sintetizada sin templante (Figura 1a). Esta muestra perdió completamente su estructura, posiblemente como consecuencia de los tratamientos térmicos y la baja relación Si/Al, debido al efecto desestructurante del Al. Los únicos picos que se detectan en el difractograma corresponden a los de platino metálico: $2\theta = 39,9; 46,4$ y $67,6^\circ$. La presencia de estos picos en el resto de los difractogramas, corrobora la presencia del platino, incorporado vía intercambio iónico en estado sólido.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) mostraron cristales de FAU y EMT bien definidos. Las muestras de FAU están formadas por cristales octaédricos $< 1 \mu m$, las muestras de EMT presentan una morfología de platos hexagonales de 2 a 5 μm . La Figura 2 muestra los intercrecimientos.

Los intercrecimientos muestran claramente los cristallitos de FAU creciendo de las caras hexagonales de las placas de la EMT (Figura 2), evidenciando también la distribución en forma

de "clusters", obtenida del análisis por DiFFaX. En la Tabla 2 se presenta la composición química de los catalizadores.

Las muestras EMT y $50T_1/50T_2$ (0,33) fueron parcialmente intercambiadas, por lo que aún parte de sus posiciones de intercambio están ocupadas por metales alcalinos, lo que disminuye sustancialmente su acidez. En la Tabla 3 se presentan la relación atómica Pt/ H^+ , la fórmula de la celda unidad de las zeolitas FAU y EMT y la acidez (meqNH₃/g) de los catalizadores.

La dispersión del platino fue alta como se observa en la Figura 3, en donde se pueden distinguir nanocristales de Pt altamente dispersos en la superficie de la EMT (0,7). El tamaño de las

Tabla 2
Composición química elemental (% atómico) de los diferentes catalizadores obtenidos por EDX.

Catalizadores	O (% atómico)	Al (% atómico)	Si (% atómico)	Pt (% atómico)	Na (% atómico)	K (% atómico)
FAU sin templante	57,8	11,1	31,0	0,13	-	-
FAU (0,7) I síntesis	50,8	8,11	38,2	0,11	-	-
FAU (0,7) II síntesis	57,7	8,32	33,8	0,25	-	-
EMT(0,33)	52,2	9,73	35,3	0,21	2,56	-
EMT(0,7)	56,6	7,72	35,5	0,19	-	-
50T ₁ /50T ₂ (0,33)	53,7	9,33	33,6	0,21	2,90	0,63
50T ₁ /50T ₂ (0,7)	58,4	6,95	34,4	0,18	-	-

Tabla 3
Relación atómica Pt/H⁺, fórmulas de las celdas unidad y acidez (meqNH₃/g) de los catalizadores utilizados para las pruebas de reacción.

Catalizadores	Pt / H ⁺	celda unitaria	meqNH ₃ /g
FAU I síntesis (0,7)	0,014	H ₃₄ Al ₃₄ Si ₁₅₆ O ₃₈₄	2,06
FAU II síntesis (0,7)	0,030	H ₃₀ Al ₃₆ Si ₁₅₁ O ₃₈₄	2,35
EMT(0,33)	0,028	Na _{5,5} H _{13,5} Al ₂₁ Si ₇₅ O ₁₉₂	1,57
EMT(0,7)	0,024	H ₁₇ Al ₁₇ Si ₇₀ O ₁₉₂	2,24
50T ₁ /50T ₂ (0,33)	0,036	-	1,84
50T ₁ /50T ₂ (0,7)	0,026	-	2,55

partículas de platino se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión.

El tamaño de las partículas de platino para las muestras se encontró entre 4 y 10 nm, excepto para la muestra FAU/EMT (50/50; 0,33) en la cual fue de 1,5 a 3,5 nm y en la muestra EMT (0,33) que presentó clusters entre 20 y 50 nm.

Ensayos catalíticos

Todos los catalizadores resultaron activos en la conversión de n-pentano particularmente en la isomerización a iso-pentano. En la Figura 4a se puede observar el comportamiento de los

catalizadores de platino soportado sobre zeolitas FAU. El catalizador preparado a partir de la zeolita FAU II (pH= 11) resultó el más activo y también el más estable de esta serie. Esto probablemente se deba a dos factores: el primero, una acidez ligeramente mayor que la de la muestra FAU I (pH= 9) y segundo una mayor relación Pt/H⁺ (Tabla 3). El catalizador preparado a partir de la zeolita FAU (síntetizada sin templante) resultó el menos activo de esta serie, lo cual se puede atribuir a la destrucción de la estructura zeolítica, ocurrida durante la preparación del catalizador, como consecuencia de su baja relación Si/Al, lo que le confiere una baja estabilidad térmica e hi-

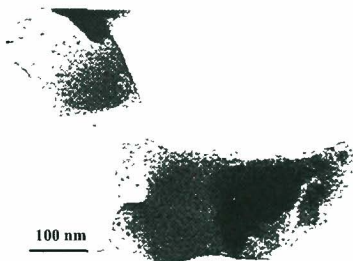


Figura 3. Micrografía de TEM de la muestra EMT (0,70).

drotérmica (7); sin embargo, el catalizador posee cierta actividad inicial debido a la presencia de sitios activos metálicos, que con el transcurso del tiempo de reacción se envenenan y el catalizador pierde su actividad. En la Figura 4b se ilustra el comportamiento de los catalizadores elaborados en base a zeolitas EMT, para esta serie el catalizador obtenido a partir de EMT (0,7) fue el más activo. La menor actividad de la muestra EMT (0,33) puede estar asociada a la cantidad de sodio que contiene y en consecuencia a la menor cantidad de sitios ácidos (Tablas 2 y 3), lo cual corrobora la importancia de la acidez del catalizador en su actividad (8-10), en concordancia con lo obtenido para los catalizadores en base a zeolitas FAU.

Otro factor, que favorece la actividad del catalizador Pt/EMT (0,7) frente al Pt/EMT (0,33), es el menor tamaño de las partículas de platino. En la Figura 4c se presentan los resultados correspondientes a los catalizadores de platino soportado sobre intercrecimientos de FAU/EMT. Como se puede observar el catalizador basado en FAU/EMT (0,7) es más activo que el basado en FAU/EMT (0,33), a pesar de que éste último posee una mayor relación Pt/H⁺; ambos se desactivan. La baja actividad del catalizador Pt/FAU/EMT (0,33) puede estar asociada a la baja acidez, consecuencia de la presencia de sodio y potasio (Tablas 2 y 3). También se debe tomar en cuenta que este material posee una menor proporción de intercrecimiento

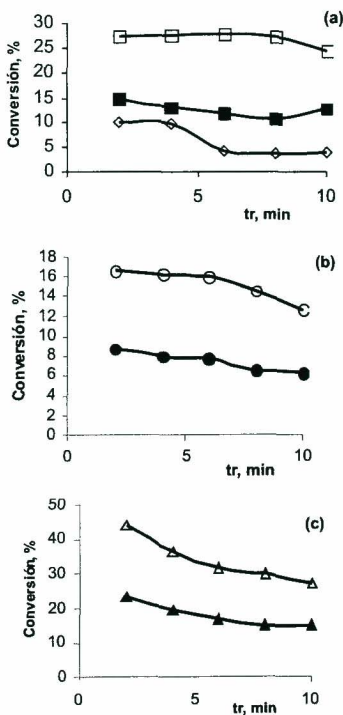


Figura 4. Conversión (%) en función del tiempo de reacción (tr, min) para: a) zeolitas FAU: (□) síntesis II (pH = 11); (■) síntesis I (pH = 9); (◇) sin templante; b) zeolitas EMT: (○) relación molar T/Al₂O₃ = 0,7 y (●) relación molar T/Al₂O₃ = 0,33; y c) los intercrecimientos (50T₁/50T₂): △, relación molar T/Al₂O₃ = 0,7 y (▲) relación molar T/Al₂O₃ = 0,33.

(12%FAU/88%EMT), es decir, mayor proporción de EMT está presente y por lo tanto esta modifica el comportamiento. Comparando los catalizadores Pt/FAU/EMT ($T/Al_2O_3 = 0,33$; $(Na+K)/Al = 0,38$) con Pt/EMT ($T/Al_2O_3 = 0,33$) ($Na/Al = 0,26$), Figuras 4c (\blacktriangle) y 4b (\bullet) que poseen relaciones Si/Al similares, acidez y relación Pt/H⁺ mayores para el intercrecimiento (Tabla 3), se encontró que el catalizador basado en el intercrecimiento es más activo, pero el basado en EMT es más estable. En este caso, claramente se evidencia que la presencia del intercrecimiento le confiere al catalizador una mayor actividad catalítica, que la simple estructura EMT no posee. Sin embargo, también se debe considerar que la dispersión del Pt en este catalizador fue mayor y por lo tanto esta diferencia en actividad podría también estar asociada a la mayor dispersión del platino en el caso del catalizador Pt/FAU/EMT (0,33).

Al comparar los catalizadores obtenidos a partir de zeolitas sintetizadas con relaciones ($T/Al_2O_3 = 0,7$) se observa que la estructura de intercrecimiento ofrece una mayor actividad catalítica inicial que las estructuras EMT o FAU solas, mientras que la estructura FAU es catalíticamente más estable (Figura 5).

Como se ilustra en la Figura 6 el rendimiento a iso-pentano es una función lineal única de la conversión, para todas las estructuras estudiadas: FAU, EMT o FAU/EMT, y a distintos tiempos de reacción. La pendiente de este gráfico es la selectividad, en consecuencia ésta parece ser independiente de la estructura, del tiempo de reacción, de la acidez, de la relación Pt/H⁺ y de la dispersión metálica, para esta serie de catalizadores. A partir de la pendiente de este gráfico se obtiene 82 % de selectividad. Para Pt/MOR se ha reportado que la selectividad es una función de la conversión y del grado de desactivación del catalizador (11). El valor de selectividad calculado termodinámicamente (72%), empleando el valor de la energía libre de Gibbs (-1,18 Kcal/mol) (12) coincide con el reportado en la bibliografía (72%) (13).

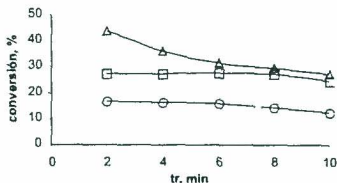


Figura 5. Conversión (%) en función del tiempo de reacción (tr , min) para: intercrecimiento (Δ), zeolita FAU (síntesis II) (\square) y zeolita EMT (\circ)

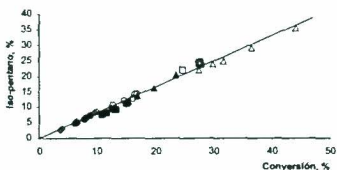


Figura 6. Rendimiento a iso-pentano (%) en función de la conversión (%): (\square) zeolitas FAU síntesis II; (\blacksquare) síntesis I; (\diamond) sin templante; zeolitas EMT: (\circ) $T/Al_2O_3 = 0,7$ y (\bullet) $T/Al_2O_3 = 0,33$; y los intercrecimientos (50/50): (Δ) $T/Al_2O_3 = 0,7$ y (\blacktriangle) $T/Al_2O_3 = 0,33$.

La actividad residual a 10 min de reacción medida como la relación entre el valor de conversión (X , %) final (tiempo de reacción: 10 min, X_{10}) e inicial (tiempo de reacción: 2 min, X_2) se presenta en la Tabla 4, en la cual se puede apreciar que, el orden de la estabilidad catalítica de los catalizadores estudiados para 10 min de reacción es FAU síntesis I y II > EMT > intercrecimientos. Dougnier y colaboradores (3) reportaron resultados similares para la reacción de craqueo de *n*-heptano y Berreghis y colaboradores (8) para el hidrocrqueo de *n*-heptano.

Tabla 4
Relación de conversiones (X_{10}/X_2)

Catalizadores	X_{10}/X_2
FAU sin templantes	0,38
FAU I (0,7)	0,85
FAU II (0,7)	0,90
EMT (0,33)	0,72
EMT (0,70)	0,76
50T ₁ /T ₂ 50(0,33)	0,65
50T ₁ /T ₂ 50(0,7)	0,62

Conclusiones

Se sintetizaron intercrecimientos de zeolitas FAU/EMT empleando como templantes mezclas de 15-crown-5 y 18-crown-6 en los geles de síntesis. La incorporación del platino vía intercambio iónico en estado sólido fue efectiva y en general se logró una buena dispersión metálica. La actividad catalítica de la estructura de intercrecimiento FAU/EMT presentó mayor actividad catalítica que las estructuras puras de EMT o FAU, bajo las mismas condiciones de reacción. La actividad catalítica remanente a los 10 min, se encontró que sigue el siguiente orden FAU > EMT > intercrecimientos FAU/EMT. La selectividad fue de 82% independientemente de la estructura, del tiempo de reacción, acidez, y la relación Pt/Al o dispersión metálica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de las siguientes instituciones FONACIT: Agenda Petróleo CONICIT-CONIPET N° 97003795, G-2000001537 y CDCHT-ULA (C-1231-04-08-B).

Referencias Bibliográficas

- DELPRATO F., DEMONTE L., GUTH J.L., HUVE L. *Zeolites* 10: 546-552, 1990.
- HANIF N., ANDERSON M.W., ALFREDS-SON V., TERASAKI O. *Phys Chem hem Phys* 2: 3349, 2000.
- DOUGNIER F., PATARIN J., GUTH J.L., ANGLEROT D. *Zeolites* 12: 160, 1992.
- GONZÁLEZ C.S. Síntesis y caracterización de sistemas de intercrecimiento FAU/EMT (M.Sc. Theses), Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), 2004.
- GONZÁLEZ G., GONZÁLEZ C.S., VILLALBA R. Influencia de los parámetros de síntesis sobre la cristalización de zeolitas FAU Y, EMT y sus intercrecimientos. **XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis** Margarita (Venezuela), pp. 1327-1333, 2002.
- TREACY M.M.J., NEWSAM J.M., DÈEM M.W. *Proc R Soc Lond* 433: 499, 1991.
- GIANNETTO G., MONTES A., RODRÍGUEZ G. *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales* Editorial Innovación Tecnológica, UCV, Caracas (Venezuela), 2000.
- BERREGHIS A., MAGNOUX P., GUISET M. Comparative study of n-heptane hydrocracking over Pt HEMT and Pt HFAU catalysts. **Proceedings of 12th International Zeolite Conference** Baltimore (USA), Vol. IV, pp. 2719-2726, 1998.
- ALMANZA L. O., NARBESHUBER T., D'ARAÚJO P., NACACHE C., TAART Y. B., *Appl Catal* 178: 39-47, 1999.
- HOLLÓ A., HANCSÓK J., LALLÓ D. *Appl Catal* 229: 93-102, 2002.
- CORMA A., MARTÍNEZ A. *Zeolites for Cleaner Technologies* (Eds. Guisnet M., Gilson P.): Imperial College Press, London (Great Britain), pp. 29-55, 2002.
- STULL D., WESTRUM E., SINKE G. *The Thermodynamics of Organic Compounds* New York (USA), pp. 69-71, 1969.
- SCHMIDT F., KOHLER E. *Zeolites for Cleaner Technologies* (Eds. Guisnet M., Gilson P.), Imperial College Press, London (Great Britain), pp. 153-166, 2002.