

## Evaluación catalítica de intercrecimientos MFI/MEL

José A. Mercado<sup>1</sup>, Zoraya E. López<sup>2</sup>, Michelle Francesconi<sup>1</sup>, Gema González<sup>2</sup>,  
Álvaro Uzcátegui<sup>1</sup> y Freddy Imbert<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes (ULA), La Hechicera, Mérida, Venezuela. <sup>2</sup>Laboratorio de Materiales, Centro Tecnológico, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (Ivica), Carretera Panamericana, Km 11, Altos de Pipe, Los Teques, Venezuela.

Recibido: 19-01-07 Aceptado: 12-11-07

### Resumen

Se sintetizaron intercrecimientos MFI/MEL y las fases puras con relación Si/Al= 22-25. La proporción MFI/MEL en cada intercrecimiento se evaluó utilizando el programa DiFFAX. Las proporciones obtenidas fueron 90/10, 95/5 y 97/3. Los catalizadores se caracterizaron por medio de diferentes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET), adsorción de N<sub>2</sub>, termodesorción de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>) y quimisorción de CO. A estos sólidos se les incorporó platino, vía intercambio iónico en estado sólido. Se empleó la reacción de hidroconversión de n-decano para evaluar el comportamiento catalítico de intercrecimientos MFI/MEL y caracterizar su estructura porosa. Los intercrecimientos y la zeolita MEL mostraron una alta actividad y estabilidad catalítica. Se encontró que la estructura porosa de la zeolita MEL y los intercrecimientos poseen mayor selectividad intrínseca a la hidroisomerización de n-decano que la zeolita MFI. La estructura MFI muestra una alta selectividad intrínseca al hidrocrackeo de n-decano. El máximo en hidroisomerización decrece al pasar de la estructura MEL a la MFI. La proporción de isómeros birramificados de C<sub>10</sub> aumenta con el contenido de MEL. La pequeña proporción de la estructura MEL en los intercrecimientos tuvo un efecto muy pronunciado y determinante en el comportamiento catalítico de estos sólidos. Los catalizadores con base en estructuras de intercrecimiento MFI/MEL o MEL pura presentaron un comportamiento catalítico interesante para procesos de de-parafinado.

**Palabras clave:** Intercrecimiento; hidroconversión; MFI/MEL; n-decano; platino; síntesis.

## Catalytic evaluation of MFI/MEL intergrowths

### Abstract

Intergrowth MFI/MEL and pure phases were synthesized with molar Si/Al ratio of 22-25. The MFI/MEL proportions were evaluated by using the DiFFAX program. The proportions obtained were MFI/MEL= 90/10, 95/5 y 97/3. The solids were characterized by several techniques: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission (TEM), N<sub>2</sub> adsorption, ammonium thermo-programmed-desorption (TPD-NH<sub>3</sub>) and CO chemisorption. N-Decane hydroconversion was used as a test reaction to evaluate the catalytic behaviour and

\* Autor para la correspondencia. Telf.: 0274 2401371. Fax: 0274 2401360. E-mail: imbert@ula.ve.

pore structure. The platinum was incorporated via solid ion exchange. Intergrowth and MEL structures showed high activity and catalytic stability. It was found that MEL and intergrowths structures had an intrinsic selectivity to hydroisomerization. The MFI structure preferentially hydrocracked n-decane. The proportion of di-branched C10 isomers and i-C5 yield increased with MEL content. The small MEL proportion, in the intergrowth, had a pronounced and determining effect on the catalytic behaviour of these solids. The catalysts based on MFI/MEL intergrowth or pure MEL presented interesting properties for dewaxing processes.

**Key words:** Intergrowth; hydroconversion; MFI/MEL; n-decane; platinum; synthesis.

## Introducción

El deparafinado es uno de los procesos esenciales para el mejoramiento de los aceites lubricantes (1). Se sabe que el deparafinado catalítico tiene un menor costo operativo y ambiental que el deparafinado con solventes (2). Para mejorar el desempeño del deparafinado catalítico se ha propuesto la isomerización de alcanos lineales, dejando los isómeros en el aceite, para producir aceites de mayor calidad en mayor cantidad (3-5). Por esta razón, la hidroisomerización y el hidrocrqueo selectivo de parafinas normales de cadena larga se ha estado estudiando intensivamente (6-11). Las restricciones que imponen las leyes ambientales han conducido a realizar un gran esfuerzo en el desarrollo de tecnologías catalíticas no contaminantes y de alta eficiencia. En ese sentido, se trata de sustituir los catalizadores tradicionales de isomerización, como HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y AlCl<sub>3</sub>, ya que el primero es particularmente peligroso, y los otros dos son corrosivos y causan serios problemas ambientales (12). Actualmente, tanto el sector industrial como el sector académico trabajan en el desarrollo de catalizadores sólidos, más amigables con el ambiente, con altos rendimientos en isomerización y mínimo craqueo (13-15). En este contexto, los catalizadores bifuncionales metal-ácido han sido muy exitosos, especialmente cuando la función ácida es provista por zeolitas, particularmente la MFI (16-20). Las zeolitas MFI y MEL pertenecen a la familia pentasil y sus estructuras se encuentran estrechamente relacionadas. Las capas de la MFI están relacionadas por un centro de inversión, mientras que las de la MEL, por un plano de reflexión. La combina-

ción de estas capas y de estos elementos de simetría puede dar lugar a estructuras intermedias entre las zeolitas MFI y MEL, denominadas intercrecimientos MFI/MEL. Este conjunto de nuevas estructuras puede presentar una nueva estructura de poros y canales con posibilidades de aplicación catalítica en diversas reacciones, como el craqueo de n-decano (21) y la hidroconversión de n-decano, entre otras. La conversión de n-parafinas de cadena larga es una reacción atractiva para la caracterización de la estructura de poros de zeolitas (22). Sobre la base de la distribución de los productos de hidroisomerización e hidrocrqueo se han desarrollado criterios independientes para la caracterización del espacio intracristalino de las zeolitas (23-26). El objetivo del presente trabajo es, por un lado, evaluar el desempeño catalítico de los intercrecimientos MFI/MEL en las reacciones de hidroconversión de n-decano y, por otro, emplear la selectividad de los isómeros para caracterizar la estructura porosa de estos sólidos.

## Parte experimental

### Materiales

En las síntesis de estas zeolitas se emplearon, como agentes directores de estructura (ADE), bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) para la MFI y bromuro de tetrabutilamonio (TBABr) para el caso de la MEL; para el intercrecimiento se utilizó una mezcla de TPABr/TBABr, en proporciones 3:1, 1:1 y 1:3 molar, y una relación Si/Al nominal de 25, como ha sido reportado previamente (27-29). Además, se reportan sólidos con estructura MFI y relaciones nominales Si/Al = 10 y 50, con el objeto de establecer compara-

ciones. Para el intercambio protónico se usó una solución de nitrato de amonio. En la determinación de las propiedades catalíticas se usó, como reactivo, n-decano.

### Metodología

El gel de síntesis se obtiene a partir de dos soluciones: la solución A se prepara a partir de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{NaOH}$  en agua desionizada, con agitación por 30 min, mientras que la solución B se prepara disolviendo el ADE o la mezcla de ellos, con el agua restante, agitando vigorosamente por 30 min. Ambas soluciones se agregan simultáneamente en un envase y se agitan, para luego agregar la sílice bajo constante agitación. El gel obtenido se introduce en un reactor de acero inoxidable y se calienta a  $150^\circ\text{C}$  por 3 días. Posteriormente, el material obtenido se lava, se seca y se calcina a  $550^\circ\text{C}$  con flujo de aire constante. La identidad y pureza de estos sólidos fue investigada mediante DRX (difractómetro Siemens D-5005, con fuente de radiación de  $\text{Cu}$  y filtro de  $\text{Ni}$ , operando a 40 kV y 20 mA), espectroscopia de infrarrojo (IRFT), difracción de electrones, microscopía electrónica de transmisión,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS, y ha sido reportada previamente (27-29).

Para la obtención de las zeolitas en forma ácida, se intercambian en reflujo con solución de nitrato de amonio 2M a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por 24 h. Luego la solución es filtrada y el sólido es lavado y secado en una estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 4 h, para ser luego calcinado en flujo de 30 mL/min de nitrógeno a  $450^\circ\text{C}$  por 4 h. 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  $450^\circ\text{C}$  en corriente de nitrógeno por 4 h. En la Tabla 1 se presenta la lista de catalizadores preparados y evaluados en este trabajo. Los códigos de las muestras informan la presencia de platino, la estructura pura (MFI o MEL), seguida de la relación Si/Al nominal (por ejemplo, Pt/MEL (25) representa el catalizador preparado a partir de la estructura pura MEL con una relación nominal Si/Al= 25), o la presencia de intercreci-

miento (Pt/Inter), seguida de la relación de ADE en el gel de síntesis (por ejemplo, Pt/inter (1/1) representa el catalizador preparado a partir del intercrecimiento preparado con 50% de TPABr y 50% de TBABr). Finalmente, los catalizadores se caracterizaron por medio de diferentes técnicas: difracción de rayos-X (DRX) (un difractómetro marca Phillips, modelo PW 1050/25), microscopía electrónica de barrido (SEM) (microscopios electrónicos Hitachi, FESEM-4500 y FESEM-5000), análisis químico semicuantitativo por energía dispersiva de rayos X (EDX) (espectrómetro de rayos-X por dispersión marca KEVEX, modelo DELTA-3, acoplado a un microscopio electrónico de barrido marca HITACHI, modelo S2500), y de transmisión (MET), adsorción/desorción  $\text{N}_2$  a 77 K (sortómetro marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, y sortómetro Quantacrhom, modelo Quantasorb Jr QSJR-2), termodesorción de amoníaco (TPD- $\text{NH}_3$ ) y quimisorción de  $\text{CO}$  (Micromeritics TPD/TPR 2900).

Las pruebas catalíticas se realizaron en flujo, con una masa de catalizador de 100 mg, en un reactor de cuarzo de lecho fijo, a temperaturas en un rango de  $130^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$ . El hidrocarburo fue alimentado utilizando una bomba perfusora (marca Harvard Apparatus 22); se empleó  $\text{H}_2$  como gas de arrastre. La relación  $\text{H}_2$ /hidrocarburo usada fue de 100, para lo cual se empleó un flujo de reactivo (n-decano) igual a 0,52 ml/h y un flujo de gas de arrastre de 100 ml/min. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases (HP 5890, dotado de un detector FID y una columna capilar tipo PONA, integrador HP 3392A) conectado en línea con el reactor. El programa de temperatura del horno del GC es:  $30^\circ\text{C}$  por 30 min, rampa  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $200^\circ\text{C}$ , temperatura en la que permanece durante 10 min.

## Resultados y Discusión

### Caracterización

Los patrones de difracción y las micrografías de MEB y HRTEM de estas muestras han sido reportados previamente (27-29).

Tabla 1  
Condiciones de preparación de las muestras: relación Si/Al y porcentajes de TPABr y TBABr dentro del total de ADE empleado en el gel de síntesis

Catalizador	Si/Al en el gel de síntesis	TPABr (%)	TBABr (%)
Pt/MEL (25)	25	0	100
Pt/Inter (1/3)	25	25	75
Pt/Inter (1/1)	25	50	50
Pt/Inter (3/1)	25	75	25
Pt/MFI (25)	25	100	0
Pt/MFI (10) <sup>a</sup>	10	-	-
Pt/MFI (50)	50	100	0

<sup>a</sup>Muestra comercial; valor (Si/Al = 10) dado por el fabricante.

Las muestras obtenidas son altamente cristalinas. Se determinó, empleando el programa DiFFAX (30), que las proporciones de los intercrecimientos resultaron 95/5, 97/3 y 90/10. La composición química obtenida por EDX indica que las muestras tienen relaciones Si/Al entre 22 y 25 (Tabla 2). Para efectos de comparación se emplearon también muestras de Pt/MFI con relación nominal Si/Al de 10 y 50. El porcentaje en peso de platino resultó muy cercano al valor nominal esperado de 1% (Tabla 2).

Las áreas superficiales específicas, volúmenes de poro, dispersión metálica, tamaño de cristal de platino y acidez se reportan en la Tabla 3. Los valores de área superficial específica y volumen de poro están dentro del rango esperado.

La dispersión metálica medida por quimisorción de CO resultó de 21% para la muestra de MFI (50), 7% para MFI (25) y 0,7% para la muestra de MFI (10). Como se puede apreciar, para este conjunto de muestras, en la medida que aumenta la relación Si/Al, aumenta la dispersión metálica debido, probablemente, a un efecto asociado a la dispersión de los átomos de aluminio en la estructura. Para los intercrecimientos y la MEL se obtuvieron valores en un rango más

estrecho, entre 13% y 17% de dispersión metálica. Los tamaños de los cristallitos de las nanopartículas de platino se calcularon empleando la ecuación de Scherrer (31, 32):

$$D_p = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad [1]$$

Donde  $D_p$  (nm) es el tamaño de los cristallitos,  $\lambda$  es la longitud de onda incidente (1,542 Å) de rayos X,  $\beta$  es el ancho de pico a media altura y  $\theta$  se obtiene de la posición del pico en la escala 2 del difractograma. Los tamaños de los cristallitos oscilan entre 8 nm para Pt/MEL y 25 nm para Pt/MFI (50). Las dimensiones de estos cristallitos indican que se encuentran fuera de los canales de las zeolitas, ya que sus dimensiones son superiores a las subnanométricas de los canales (0,5 nm-0,6 nm) e intersecciones (0,9 nm).

### Actividad y estabilidad catalítica

Los catalizadores más activos y más estables en la reacción de hidroconversión de n-decano resultaron la MEL y los intercrecimientos. El catalizador Pt/MFI es claramente menos activo y se desactiva más rápidamente que los intercrecimientos, como se ilustra en la Figura 1, para la hidroconversión de n-decano a 250°C. Esta baja activi-

Tabla 2  
Composición química determinada por EDX.

Catalizador	Si/Al	Pt/Al	O/(Al+Si)	Pt (%p)	Fórmula
Pt/MEL	22,3	0,106	2,6	1,1	$H_{4,12}Al_{4,12}Si_{91,86}O_{192} \times 16H_2O$
Pt/Inter (1/3)	–	–	–	–	–
Pt/Inter (1/1)	25,5	0,080	2,0	0,9	$H_{3,62}Al_{3,62}Si_{92,38}O_{192} \times 16H_2O$
Pt/Inter (3/1)	22,5	0,093	2,3	1,2	$H_{4,09}Al_{4,09}Si_{91,91}O_{192} \times 16H_2O$
Pt/MFI (25)	24,0	0,118	2,2	1,4	$H_{3,84}Al_{3,84}Si_{92,16}O_{192} \times 16H_2O$
Pt/MFI (10)	10,4	–	2,1	–	$H_{8,42}Al_{8,42}Si_{87,58}O_{192} \times 16H_2O$
Pt/MFI (50)	212	0,753	1,6	1,3	$H_{0,45}Al_{0,45}Si_{95,55}O_{192} \times 16H_2O$

Tabla 3  
Volumen de poro ( $V_p$ ,  $cm^3/g$ ), área superficial específica ( $A_s$ ,  $m^2/g$ ), dispersión metálica ( $D$ , %), tamaño de cristal de platino ( $D_p$ , nm) y acidez débil, fuerte y total de los catalizadores, medida por TPD- $NH_3$  (meq $NH_3/g$ ).

Catalizador	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$A_s$ ( $m^2/g$ )	$D$ (%)	$D_p$ (nm)	Acidez (meq $NH_3/g$ )		
					A débil (<300°C)	A fuerte (>300°C)	A total
Pt/MEL	0,35	435	17	8	0,59	0,31	0,91
Pt/Inter (1/3)	–	–	–	–	–	–	–
Pt/Inter (1/1)	0,28	442	15	9	0,45	0,21	0,66
Pt/Inter (3/1)	0,28	423	13	15	0,53	0,26	0,79
Pt/MFI (25)	0,31	419	7	20	0,48	0,20	0,68
Pt/MFI (10)	0,22	398	0,7	25	0,58	0,48	1,06
Pt/MFI(50)	0,19	398	21	13	0,21	0,05	0,26

dad puede estar asociada a las limitaciones estéricas para la formación de isómeros del C10, intrínsecas a la estructura de los canales e intersecciones de la estructura MFI. La pronunciada desactivación puede estar determinada, igualmente, por una adsorción fuerte de productos e intermediarios –tiempos de residencia mucho más largos–. Esto conduce a la formación de precursores de coque y, finalmente, al envenenamiento de los sitios activos y/o bloqueo de los poros.

Se puede apreciar en la Figura 2 que la actividad inicial (medida a los 3 min de reacción) es una función monótona de la acidez total medida por termodesorción de amoníaco (TPD- $NH_3$ ).

### Selectividad

Para obtener datos en todo el rango de conversiones, se varió la temperatura de reacción en un rango de 130°C a 250°C. Para todos los catalizadores la reacción de isomerización es la reacción primaria y el craqueo



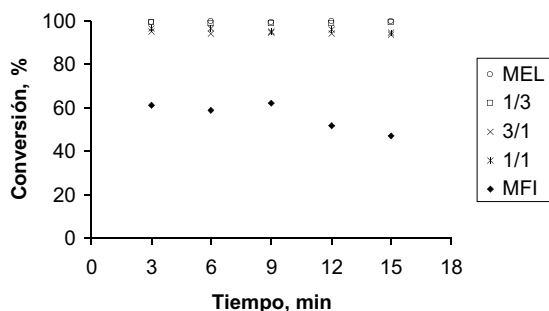


Figura 1. Hidroconversión de n-decano en función del tiempo en corriente sobre Pt/MEL(O); Pt/intercrecimientos 3/1(x), 1/1(\*), 1/3 (□); y Pt/MFI (25) (◆), a 250°C.

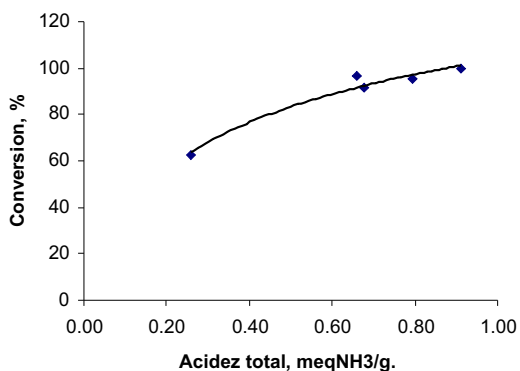


Figura 2. Conversión inicial, medida a los 3 min de reacción, a 250°C, en función de la acidez total, medida por termodesorción de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>), para los catalizadores de la Figura 1.

es secundario, como se puede ver en las Figuras 3(a) y 3(b), respectivamente. La isomerización crece, inicialmente, con la conversión, alcanza el máximo y luego decae, como consecuencia del craqueo de los isómeros formados. Los catalizadores con mayor selectividad a la isomerización (Figura 3) fueron Pt/MEL, Pt/MFI/MEL (95/5), Pt/MFI/MEL (90/10) y Pt/MFI/MEL (97/3); en contraste, los catalizadores Pt/MFI resultaron más efectivos para el hidro craqueo. La zeolita MEL posee una mayor selec-

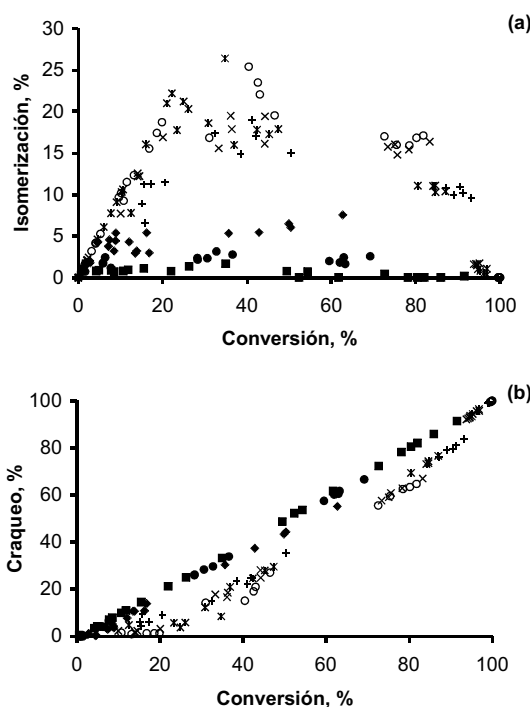


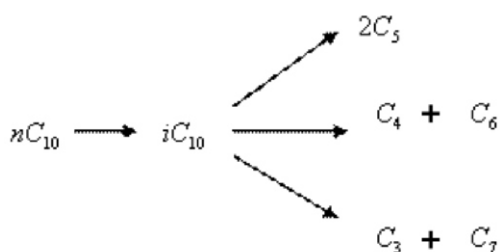
Figura 3. Selectividad a isomerización (a) y a craqueo (b), en función de la conversión sobre Pt/MEL(O); Pt/intercrecimientos 3/1(x), 1/1(\*), 1/3 (+); y Pt/MFI (50, ◆), (25, ●) y (10, ■).

tividad intrínseca a la hidroisomerización de parafinas que la MFI (22, 23). La estructura y tamaño del único tipo de intersección en la MFI es significativamente diferente de los dos tipos de intersecciones presentes en la MEL. La selectividad de forma que imponen los sistemas de canales y las intersecciones de estos en las zeolitas MEL y MFI limitan la fracción de isómeros del C10 a monorramificados y birramificados, cuyas formas se ajusten a los poros de estas estructuras. Cuando la velocidad de la reacción catalizada por los sitios ácidos determina la velocidad de hidroconversión de n-C10, las zeolitas MEL y MFI hidroisomerizan las parafinas normales a parafinas con dimetilos geminales o cuasi vecinales y luego los hidro craquean. Especial atención merecen los birra-

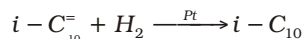
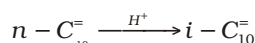
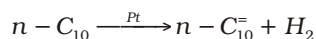
mificados con grupos metilos geminales o separados por un grupo metileno: todos los otros birramificados hidrocraquean  $\sim 10^2$  veces más lento que estos, por lo que tienen suficiente tiempo para hidroisomerizar (su velocidad de hidroisomerización es  $\sim 10^3$  veces mayor que la de hidrocraqueo).

El análisis de los productos de hidrocraqueo y las propiedades de adsorción, calculadas mediante simulación molecular (33), indica que la MFI intrínsecamente hidrocraquea más parafinas geminales y menos cuasi vecinales que la MEL. Como consecuencia de que las parafinas geminales se hidrocraquean más rápido que las cuasi vecinales a bajas temperaturas, la MFI presenta mayor selectividad al hidrocraqueo que la MEL. Por otra parte, la MFI adsorbe más parafinas ramificadas que la MEL; esto también contribuye a la mayor selectividad a hidrocraqueo de la zeolita MFI. Por el contrario, la zeolita MEL adsorbe con mayor selectividad las parafinas lineales que las ramificadas, lo que facilita que las primeras se hidroisomericen y se resorban; esto explica su mayor selectividad hidroisomerizante. La selectividad a hidroisomerización permite distinguir entre la estructura MEL y la MFI. Sin embargo, no distingue entre MEL y los intercrecimientos MFI/MEL, aun cuando estos posean porcentajes de MFI tan altos como los estudiados en este trabajo.

En vista de que la reacción de isomerización es la reacción primaria y el craqueo es secundario, como se puede ver en las Figuras 3(a) y 3(b), respectivamente, los productos de reacción se pueden explicar con base en el siguiente esquema de reacción:



La reacción de hidroisomerización sigue el mecanismo clásico bifuncional:



Los productos de craqueo se obtienen, en consecuencia, del craqueo de los isómeros formados en el primer estadio de la reacción.

### Distribución de los productos de craqueo

Los catalizadores estudiados presentaron selectividad hacia craqueo a las temperaturas de reacción más altas. Los productos se encontraron en el rango de C3 a C7. A temperaturas bajas se observó selectividad hacia los isómeros de n-decano. En la Figura 4 se presenta el gráfico de barra donde se ilustra la selectividad de los productos de craqueo catalítico para los diferentes catalizadores utilizados, a 250°C y 3 minutos de reacción. Las selectividades a productos de craqueo a esta temperatura son similares para todos los catalizadores utilizados. Es necesario resaltar que la fracción C4+C6 es predominante y que las fracciones C5 y C3+C7 se obtienen aproximadamente en proporciones similares entre sí. Esto puede estar asociado al hecho de que estas fracciones provienen del craqueo de los isómeros del C10.

### Rendimiento a iso-pentano

El rendimiento absoluto a iso-pentano, formado durante la transformación de n-decano, es un parámetro muy sensible a efectos estructurales, ya que mientras más ramificado sea el carbocatión a craquearse, mayor será la probabilidad de formar el fragmento i-C5. En este caso, las estructuras MEL, los intercrecimientos y la MFI se pueden diferenciar de acuerdo al rendimiento a i-C5 que produzcan.

En la Figura 5 se presentan los resultados del rendimiento a i-C5 a 250°C; en ella se

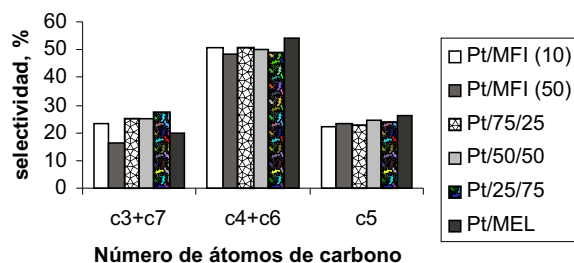


Figura 4. Distribución de los productos de craqueo a 250°C.

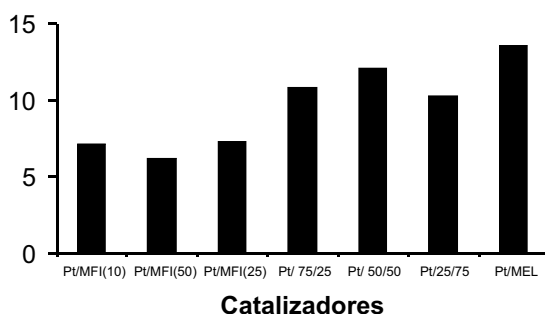


Figura 5. Rendimiento a i-C5 (%), a 250°C, sobre Pt/MEL, Pt/intercrecimientos y Pt/MFI.

puede observar que el rendimiento a i-C5 diferencia claramente entre Pt/MEL y Pt/MFI. Para el catalizador Pt/MEL se obtuvo en mayor proporción (~13,6%), de acuerdo con lo reportado (22-26), mientras que para las muestras de MFI los valores son mucho menores (~6%-7%). Los intercrecimientos muestran un comportamiento intermedio (10%-12%) entre Pt/MEL y Pt/MFI, aún cuando la proporción de MFI (evaluado por DiFFAX) en ellos es alta. Por lo tanto, el rendimiento a i-C5 no solo permite distinguir entre las estructuras de MFI y MEL, sino también parece ser suficientemente sensible

para distinguir entre los intercrecimientos y las estructuras MEL y MFI puras.

### Distribución de los isómeros birramificados y monorramificados de C10

Otro criterio relevante para caracterizar la estructura porosa de estos sólidos es la relación birramificados/monorramificados (B/M) evaluada en el máximo de isomerización. En los sólidos de poro grande esta relación se aproxima al valor de equilibrio, ya que no habría limitaciones estéricas a la formación y difusión de los isómeros birramificados. En la Figura 6 se ilustra la distribución de birramificados y monorramificados en el máximo de isomerización alcanzado por cada catalizador. Se puede observar que la proporción de birramificados crece al pasar de la estructura puramente MFI hacia la MEL. De manera que parece existir una relación bien definida entre el porcentaje de cada fase en los intercrecimientos y la cantidad de birramificados de C10. Este comportamiento se debe a que las intersecciones de los canales en la zeolita MEL son más grandes que en la zeolita MFI. Por otra parte, como se argumentó previamente, las diferencias en las propiedades de adsorción de estas estructuras con respecto a los isómeros explica la mayor formación de birramificados en la estructura MEL. En consecuencia, la distribución de birramificados y monorramificados permite diferenciar no solo entre las estructuras MEL y MFI puras, sino también entre los distintos grados de intercrecimiento.

### Energías aparentes de activación

Las energías aparentes de activación se evaluaron a través de los gráficos de Arrhenius. El comportamiento de los catalizadores Pt/MEL, intercrecimientos y Pt/MFI



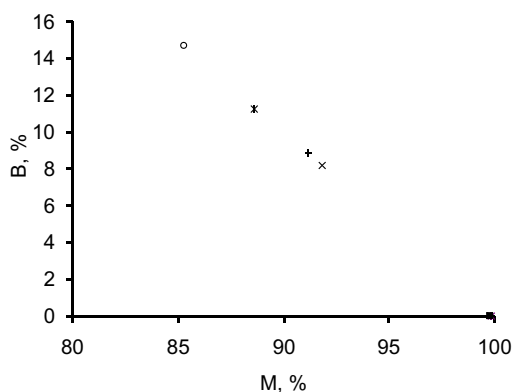


Figura6. Distribución de birramificados y monorramificados en el máximo de isomerización alcanzado para cada catalizador: Pt/MEL(O); Pt/intercrecimientos 3/1(x), 1/1(\*), 1/3 (+); y Pt/MFI (25, ●) y (10, ■).

(25) es similar. Estos presentan un cambio en la pendiente a altas temperaturas ( $\geq 200^\circ\text{C}$ ), indicando un cambio en el mecanismo de reacción. Este cambio probablemente se deba a que a altas temperaturas la velocidad de reacción química es tan alta que los procesos difusionales pasan a controlar la velocidad global de la reacción; de allí que las energías aparentes de activación sean inferiores. Al contrario, a bajas temperaturas, los procesos químicos son los que determinan la velocidad global de la reacción. Las energías aparentes de activación se obtuvieron de las pendientes de los gráficos de Arrhenius y se presentan en la Tabla 3. El catalizador Pt/MFI (25) presentó una  $E_a$  alta de 190 Kj/mol, lo que explica su baja actividad respecto a las muestras de MEL y los intercrecimientos que presentan energías de activación en el rango de 85 Kj/mol-107 Kj/mol. Estos valores sugieren que los sitios catalíticos de la MEL y los intercrecimientos son más activos que los de la MFI.

### Conclusiones

Se sintetizaron los intercrecimientos MFI/MEL con proporciones 90/10, 97/3 y

95/5, altamente cristalinos y con relaciones Si/Al= 23-25. La incorporación de platino vía intercambio iónico resultó altamente efectiva. Los intercrecimientos junto con la estructura MEL mostraron una alta actividad, con alta selectividad hidroisomerizante y estabilidad catalítica. La reacción de hidrogenación de n-decano permite distinguir entre las estructuras porosas de MFI, MEL y sus intercrecimientos. Las selectividades en i-C10 birramificados y el rendimiento de i-C5 son una función de la proporción de MEL en estos catalizadores.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (Fonacit): Agenda Petróleo, Proyecto Conicit-Conipet N° 97003795.

### Referencias Bibliográficas

1. ROMERO M.D., DE LUCAS A., CALLES J.A., RODRIGUEZ A. *Appl Catal A* 146: 425-441, 1996.
2. TAYLOR R.J., McCORMACK A.J. *Ind Eng Chem Res* 31: 1731-1738, 1992.
3. PARK K.C., IHM S.K. *Appl Catal A* 203: 201-209, 2000.
4. CAMPELO J.M., LAFONT F., MARINAS J.M., *Appl Catal A General* 170: 139-144, 1998.
5. CORMA A., MARTINEZ A., PERGHER S., PERATELLO S., PEREGO C., BELLUSI G. *Appl Catal A General* 152: 107-125, 1997.
6. REZGUI Y., GUEMINI M. *Appl Catal A General* 282: 45-53, 2005.
7. PARTON R., UYTTERHOEVEN L., MARTENS J.A., JACOBS P.A. *Appl Catal A General* 76: 131, 1991.
8. ZHANG S., ZHANG Y., TIERNEY J. W., WENDER J. *Fuel Proc Tech* 69: 59, 2001.
9. G. GIANNETTO G., PEROT G. R., GUISET M. R. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 25: 481-490, 1986.
10. CALEMMMA V., PERATELLO S., PEREGO C. *Appl Catal A General* 190: 207-218, 2000.

11. REN X.T., LIU N., CAO J.Q., WANG Zh.Y., LIU S.Y., XIANG S.H. *Appl Catal A General* 298: 144-151, 2006.
12. ZHANG S., ZHANG Y., TIERNEY J.W., WENDER J. *Appl Catal A General* 193: 155-171, 2000.
13. TANABE K., ITOH M., MORISHIGE K., HATTORI H. Preparation of catalysts I, Studies in surface science and catalysis. DELMONT B., JACOBS P.A., PONCELET G. (editores), Elsevier, Amsterdam (Países Bajos), pp. 65-71, 1976.
14. YORI J.C., LUY J.C., PARERA J.M. *Appl Catal A General* 46: 103, 1989.
15. FANG K., WEI W., REN J., SUN K. *Catal Lett* 93(3-4): 235-245, 2004.
16. SIE S.T. *Ind Eng Chem Res* 32: 403-408, 1993.
17. MARTENS J.A., JACOBS P. A. *Theoretical aspects of heterogeneous catalysis*. Van Nostrand Reinhold, Nueva York (Estados Unidos), 1990.
18. WELTERS W. J.J., VAN DER WAERDEN O.H., ZANDBERGEN H.W., DE BEER V.H.J., VAN SANTEN R.A. *Ind Eng Chem Res* 34: 1156-1165, 1995.
19. MOLINA R., MORENO S., VIERIRA-COELHO A., MARTENS J.A., PONCELET G. *J Catal* 148: 304-314, 1994.
20. ONO Y. *Catal Rev Sci Eng* 34: 179, 1992.
21. FRANCESCONI M.S., LÓPEZ Z.E., UZCÁTEGUI D., GONZÁLEZ G., HERNÁNDEZ J.C., UZCÁTEGUIA., LOAIZA A., IMBERT F.E. *Catal Today* 107-108: 809-815, 2005.
22. JACOBS P.A., MARTENS J.A., WEITKAMP J., BEYER H.K. *Faraday Discuss Chem Soc* 72: 353-369, 1981.
23. WEITKAMP J., JACOBS P.A., MARTENS J.A. *Appl Catal* 8: 123-141, 1983.
24. MARTENS J.A., TIELEN M., JACOBS P.A., WEITKAMP J. *Zeolites* 4: 98-107, 1984.
25. MARTENS J.A., JACOBS P.A. *Zeolites* 6: 334-348, 1986.
26. MARTENS J.A., JACOBS P.A. *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*. DEROUANE E. G. et al (editores), Kluwer Academic Publishers, (Países Bajos), pp. 511-529, 1992.
27. GONZÁLEZ G., STRACKE W., LÓPEZ Z., KELLER U., RICKERA., REICHELT R. *Microscopy & Microanalysis* 10: 224-235, 2004.
28. GONZÁLEZ G., LÓPEZ Z., REICHELT R. *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Studies in Surface Science and Catalysis*. GALARNEAU, A. Di RENZO F., FAJULA F., VEDRINE J. (editores), Elsevier, Amsterdam (Países Bajos), 2001.
29. LÓPEZ Z.E. *Síntesis y caracterización de intercrecimientos de zeolitas del sistema MFI/MEL con diferentes relaciones Si/Al* (M. Sc. Theses). Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (Ivic), Los Teques (Venezuela), 2004.
30. TREACY M.M.J., NEWSAN J.M., DEEM M.W. *Proc Royal Society London A* 433: 499-520, 1991.
31. KLUG H., ALEXANDER L. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. John Wiley Sons, Inc., Nueva York (Estados Unidos), pp. 530-538, 1967.
32. YUVARAJ S., CHANG T., YEH C. *J of catal* 221: 466-473, 2004.
33. MAENSEN Th.L.M., SCHENK M., VLUGT T.J.H., SMIT B. *J of Catal* 203: 281-291, 2001.