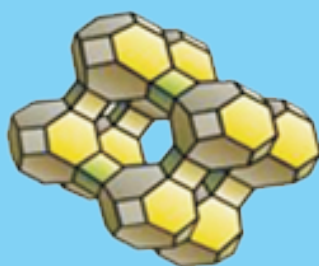




Faraute

de Ciencias y Tecnología

XVII
Encuentro
Venezolano de
CATALISIS



Sociedad Venezolana de Catálisis



ISSN: 1698-7418
Depósito Legal:
PP200402CA1617

Revista
**Faraute**
de Ciencias y Tecnología
Vol. 4 N° 2

La revista **FARAUTE de Ciencias y Tecnología** es una publicación periódica y arbitrada de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, cuyo objetivo es divulgar los resultados de las investigaciones científicas y tecnológicas de la comunidad científica

Se publican un volumen anual en dos números bajo los auspicios del Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología



Comité Editorial

Editora Jefe

Dra. Sonia Ardito

Asistente Editorial

MsC. José Luis Ramírez

MsC. Aarón Muñoz
Dr. Daniel Arias
Dr. Pedro Linares
Dr. Juan Carlos Pereira
Dra. Luciana Scarioni

Dr. Jorge Rodríguez
Dr. José G. Marcano
Dr. Luís Rodríguez
Dr. Mario Palacios
Dr. José G. Rodríguez

Editor Fundador

Dr. Oscar Valbuena

Comité Asesor

Dr. José Rodríguez
Dra. Silvia Pérez

ENVÍO DE ARTÍCULOS Y CORRESPONDENCIA

Revista FARAUTE de Ciencias y Tecnología
Decanato de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Universidad de Carabobo
Bárbula-Valencia. Código Postal 3336. Estado Carabobo. Venezuela
Teléfonos: (58 241) – 8678243
Email: faraute@uc.edu.ve, farauteuc@gmail.com
Web site: <http://www.facyt.uc.edu.ve> | <http://servicio.cid.uc.edu.ve/revistas>

Esta revista está indexada y acreditada en el Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología – REVENCYT bajo el código RVF008 y en el catálogo Latindex con el número de folio 17789

La revista no se hace responsable ni solidaria de los juicios emitidos por los autores de los artículos publicados en la misma.

Diseño y Diagramación: **Jaime R. Aguilar, Sonia Ardito y Carolina Corao**
Diseño de Portada: **Jaime R. Aguilar. 0416-126.44.00**; Fotos de Portada: **Paulino Betancourt**
Impreso en: **Impresos Rápidos, C.A. Telfs.: (0421) 8389113 - 8382240.**

Universidad de Carabobo

AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

Jessy Divo de Romero
Rectora

Ulises Rojas
Vicerrector Académico

José A. Ferreira
Vicerrector Administrativo

Pablo Aure
Secretario



AUTORIDADES DE LA FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA

Profesor José Gregorio Marcano
Decano

Profesora Luciana Scarioni
Asistente del Decano

Profesor José Guaregua
Director del Dpto. de Química

Profesora Reina Loaiza
Directora del Dpto. de Computación

Profesor Orlando Alvarez
Director del Dpto. de Física

Profesor Saba Infante
Director del Dpto. de Matemática

Profesor Rafael Fernández
Director del Dpto. de Biología

Profesora Sharon Basso
Coordinadora de la Unidad de Formación
Socio-humanística

Profesor Harold Vásquez
Director Académico

Profesor Carlos F. Linares
Director de Investigación

Profesor Eber Orozco
Director de Estudios para Graduados

Profesora Marlene Arias
Directora de Extensión





Contenido

Editorial.....	1
Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de Carburo y Nitruro de Molibdeno en La Hidrodechloración De Bifenilos Policlorados. Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Molybdenum Carbide and Nitride for Hydrodechlorination of Polychlorinated Biphenyls.....	7
Raquel S. Del Toro T., Marian Minichini, Paulino J. Betancourt F. y Joaquín L. Brito G.	
Actividad Catalítica de Los Complejos $[Rh(\mu-Pz)(Co)(Tffms)]_2$ y $RuHCl(Ncme)(Tffms)_2$ En Las Reacciones Secuenciales de Hidroformilación e Hidrogenación Bifásicas de Olefinas Presentes en una Nafta Liviana. Catalytic Activity of the complexes $[Rh(\mu-Pz)(CO)(TPPMS)]_2$ and $RuHCl(NCMe)(TPPMS)_2$ in the Hydroformylation And Hydrogenation Biphasic Sequential Reactions of the Olefins present in a Light Naphtha Cut.....	18
Víctor Guanipa Q., Nattasha Sciarrino, Zalied Escalona, Mariandry Rodríguez, María Modroño, Ángel González, Merlín Rosales y Pablo Baricelli	
Síntesis De Sba-15 y su Modificación Mediante Incorporación de 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano (Mptms). Synthesis of SBA-15 and Its Modification by Incorporation of 3-Mercaptopropyltrimetoxisilane (MPTMS).....	28
Freddy Imbert, Yenny Guerrero, Edder García, Pedro Rodríguez, Álvaro Uzcátegui, Marlín Villarroel.	
Síntesis y Caracterización de Nitruros y Carburos de Metales de Transición de los Grupos 4, 5 y 6 (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo) para Hds de C_4H_4S . Synthesis and Characterization of Nitrides and Carbides of Groups 4, 5 and 6 Transition Metals (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo) for HDS of C_4H_4S	37
Iliana Hernández, Minela Moncada, Elizabeth García, Yraida Diaz, Rosevelyn Serrano, Fredy Arenas, Alberto Albornoz y Joaquín L. Brito.	
Tamices Moleculares Micro y Mesoporosos para La Transformación de Corrientes C5. Micro and Mesoporous Molecular Sieves for C5 Streams Transformation.....	49
Carmen M. López, Virginia Sazo, Vanessa Escobar, Carolina Ortiz, Vanessa Aguilar y Luis V. García	
Proceso Innovador para La Valorización de Corrientes C5 Provenientes de una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado. Innovative Process for The Improvement of C5 Stream from A Fluidized Catalytic Cracking Unit.....	59
Klaus A. Serny T., Milexi J. Pacheco M. y Pablo Baricelli	
Evaluación de Catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃ Modificados con Zn para La Reacción de Deshidrogenación de N-Butano. Evaluation of Pd/Al ₂ O ₃ Catalysts Modified with Zn for the Reaction of Dehydrogenation of n-Butane.....	68
Luis D. Virla A., Verónica Medina O., Douglas R. Rodríguez O., Roger J. Solano C., Jonathan E. Méndez M. y Geomar J. Arteaga B.	
Índice Acumulativo FARAUTE, Volúmenes 1 al 4.....	78
Guía para los Autores.....	90
Guide for Authors.....	94

1964-2009: 45 años de Catálisis en Venezuela

La concepción de la actividad catalítica comenzó a concretarse en la Universidad Central de Venezuela, hacia 1964 con la firma de un convenio de cooperación con la Universidad de Munich, Alemania. El director de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias para ese entonces, Prof. Luís Benito Tugues, inicia al amparo de este convenio un programa de impulso a la catálisis por considerarse de importancia para el desarrollo de la industria química y petroquímica del país. De esta forma contrataron a los Doctores Paulino Andreu y Heinrich Noller del Instituto de Fisicoquímica de la Universidad de Munich, quienes junto al profesor Edmundo Schmitz organizaron el primer grupo de catálisis, convirtiéndose en los pioneros del desarrollo de esta actividad científica y tecnológica en Venezuela.

Para el año de 1966, la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, funda el Centro Experimental de Materiales con la finalidad de fomentar la investigación en catálisis, petroquímica y materias afines. Años después en 1971, se crea en el IVIC el Centro Tecnológico para atender problemas relacionados con nuestra industria petrolera y petroquímica, y así el Centro de Química pasó a denominarse Centro de Petróleo y Química.

En la Universidad de Los Andes igualmente se instalan dos grupos de investigación en catálisis, uno en homogénea y el otro en heterogénea, fundados en 1972. En 1974, se crean grupos de investigación en el área, en el IUT Región Capital, así como en La Universidad del Zulia. Y en el año 1977 se fundó el Centro de Investigación y Desarrollo de Petróleos de Venezuela, S. A. (INTEVEP) como una consecuencia de la nacionalización de la industria petrolera, donde se continua realizando una fuerte actividad en el desarrollo de procesos y catalizadores.

Ya en el año 1976 se realiza la primera reunión de la Sociedad Venezolana de Catálisis (SVC) en la Universidad de Los Andes, Mérida, aunque su legalización ocurre en 1984. Las primeras reuniones se denominaron “Encuentro Nacional sobre las Relaciones entre Catálisis Homogénea y Heterogénea”, y a partir de la quinta, celebrada en el IVIC en 1982, recibieron el nombre de “Encuentro Nacional de Catálisis.”

En este cuadragésimo quinto aniversario, la Sociedad Venezolana de Catálisis, quiso agradecer el apoyo de quienes contribuyeron de forma relevante en algún momento de su trayectoria, al desarrollo de la catálisis en Venezuela y por esta razón, durante la celebración del XVII Encuentro Venezolano de Catálisis (XVII EVC, Choroní, Edo. Aragua, entre los días 15 y 17 de septiembre de 2009) se rindió merecido homenaje a los Dres. Andréu, Mireya Goldwasser, Marcos Rosa-Brussin y Carmelo Bolívar. Cabe destacar que estos Encuentros no se celebraban desde el año 1991 y que la organización de la XVII edición fue el primer reto que se planteó la actual junta directiva al iniciar sus funciones para el período 2007-09, que la asamblea general de la SVC extendió hasta el año 2011.

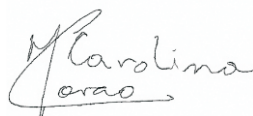
Ya en el año 1976 se realiza la primera reunión de la Sociedad Venezolana de Catálisis (SVC) en la Universidad de Los Andes, Mérida, aunque su legalización ocurre en 1984. Las primeras reuniones se denominaron “Encuentro Nacional sobre las Relaciones entre Catálisis Homogénea y Heterogénea”, y a partir de la quinta, celebrada en el IVIC en 1982, recibieron el nombre de “Encuentro Nacional de Catálisis.”

En este cuadragésimo quinto aniversario, la Sociedad Venezolana de Catálisis, quiso agradecer el apoyo de quienes contribuyeron de forma relevante en algún momento de su trayectoria, al desarrollo de la catálisis en Venezuela y por esta razón, durante la celebración del XVII Encuentro Venezolano de Catálisis (XVII EVC, Choroni, Edo. Aragua, entre los días 15 y 17 de septiembre de 2009) se rindió merecido homenaje a los Dres. Andréu, Mireya Goldwasser, Marcos Rosa-Brussin y Carmelo Bolívar. Cabe destacar que estos Encuentros no se celebraban desde el año 1991 y que la organización de la XVII edición fue el primer reto que se planteó la actual junta directiva al iniciar sus funciones para el período 2007-09, que la asamblea general de la SVC extendió hasta el año 2011.

El objetivo del XVII-EVC fue convocar e integrar a representantes de la academia, de los grupos de investigación y de la industria para compartir experiencias investigativas y prácticas, presentar nuevos desarrollos, conformar alianzas estratégicas, fortalecer la articulación industria-academia y promover el desarrollo de la investigación en catálisis en el país. El éxito se evidenció con una importante asistencia de la comunidad catalítica del país, y muy especialmente, con la participación de estudiantes e investigadores jóvenes de las diferentes regiones de Venezuela.

Se presentaron 51 trabajos en modalidad oral repartidos en las siguientes sesiones: Preparación y caracterización de catalizadores, Catálisis homogénea y bifásica, Sólidos mesoporosos y microporosos, Catálisis ambiental y Procesos industriales. De este conjunto de trabajos, presentamos hoy la selección realizada por el Comité Organizador y la SVC, con el apoyo de los revisores de los trabajos propuestos, a quienes extendemos nuestro sincero agradecimiento, para la revista Faraute de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo.

Esperamos seguir contribuyendo con el desarrollo de la catálisis en Venezuela, tal como lo establecen los estatutos de la Sociedad y desde ya los invitamos a participar en el XVIII Congreso Venezolano de Catálisis 2011.



Carolina Corao
Presidenta del Comité Organizador



Joaquín Brito
Presidente de la
Sociedad Venezolana de Catálisis

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE CARBURO Y NITRURO DE MOLIBDENO EN LA HIDRODECLORACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS.

Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Molybdenum Carbide and Nitride for Hydrodechlorination of Polychlorinated Biphenyls.

RAQUEL S. DEL TORO T.¹, MARIAN MINICHINI², PAULINO J. BETANCOURT F.² y JOAQUÍN L. BRITO G.¹

¹Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC, Centro de Química, Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Caracas, Venezuela.

²Universidad Central de Venezuela-UCV, Facultad de Ciencias, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Caracas, Venezuela.
paulino.betancourt@ciens.ucv.ve, {joabrito, rdeltoro}@ivic.gob.ve

Fecha de Recepción: 03/06/2010, Fecha de Revisión: 16/06/2010, Fecha de Aceptación: 07/07/2010

Resumen:

Un Precursor oxídico de MoO_3 fue preparado por calcinación de la sal $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. El producto se carburizó y nitruró por reacción a temperatura programada usando CH_4/H_2 y NH_3 . Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodechloración (HDCl) de bifenilos policlorados (BPCs) utilizando Aroclor 1260 y caracterizados por difracción de rayos-x (DRX), área superficial B.E.T, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x (XPS) y oxidación a temperatura programada. DRX mostró las fases carburadas: $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ y $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ y nitrurada: $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. XPS indicó estados de oxidación superficiales asignables a molibdeno de carburo/nitruro, oxi-carburo/nitruro, y MoO_3 . La activación de catalizadores por sulfuración previa a la HDCl mejoró la conversión del Mo_2C (64,2%) y Mo_2N (28,8%) comparado al tratamiento con H_2 (<7%), haciéndonos suponer que la fase activa de la reacción es carbo- y nitrosulfurada. La elevada actividad del carburo podría deberse a la mayor proporción de especies oxídicas Mo^{4+} y Mo^{6+} , las cuales facilitan la sulfuración.

Palabras Clave: BPCs, Carburo, Hidrodechloración, Molibdeno, Nitruro.

Abstract:

An MoO_3 oxidic precursor was prepared by calcination of the salt $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The product was carburized and nitrided by temperature programmed reaction using CH_4/H_2 and NH_3 . The catalysts were evaluated in the hydrodechlorination (HDCl) of polychlorinated biphenyls (PCBs) using Aroclor 1260 and characterized by x-ray diffraction (XRD), B.E.T surface area, spectroscopy x-ray photoelectron (XPS) and temperature programmed oxidation. XRD showed the phases carburized $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ and $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ and nitrided: $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. XPS indicated surface oxidation states assigned to molybdenum carbide/nitride, oxi-carbide/nitride, and MoO_3 . The catalyst activation by pre-sulfiding to HDCl improved the conversion of Mo_2C (64.2%) and Mo_2N (28.8%) compared to treatment with H_2 (<7%), making us suppose that the active phase of the reaction is carbo- and nitrosulfided. The high activity of the carbide could be due to the higher proportion of oxidative species Mo^{4+} and Mo^{6+} , which facilitate the sulfidation.

1. Introducción

Los bifenilos policlorados (BPCs) están compuestos de dos anillos de bencenos enlazados por el carbono C-1. En los cuales hay sustituciones en variadas combinaciones, con 1-10 átomos de cloros en las posiciones *orto*, *meta* y/o *para* (Fig. 1) generando así 209 posibles compuestos (llamados congéneres). Cuando los BPCs son clasificados por el grado de cloración, el término homólogo es usado, ej. Los homólogos de triclorobifenilo. Los homólogos de BPCs presentan diferentes posiciones en las sustituciones de cloro y son llamados isómeros (Wiegel & Wu, 2000).

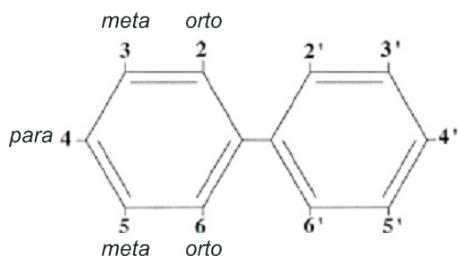


Fig. 1. Estructura química básica de bifenilos policlorados (Wiegel & Wu, 2000).

Los bifenilos policlorados fueron sintetizados por primera vez en 1881 y su producción y uso comercial se inició desde 1929. La producción a nivel industrial de BPCs involucra la cloración del bifenilo en presencia de un catalizador (Fe, FeCl₃) y dependiendo de las condiciones de reacción, el grado de cloración varía entre 21 y 68% p/p de cloro (Breivik *et al.*, 2002, Shiu & Mackay, 1986).

Los productos químicos industriales de BPCs son mezclas de numerosos congéneres separados por destilación dentro de rangos de ebullición definidos. Éstas generalmente

contienen un cierto rango de BPC homólogos y congéneres, como es indicado por el contenido de cloro. Los arocloros fabricados por Monsanto (EE.UU.) fueron identificados con un número de cuatro dígitos, los dos primeros se refieren al número de carbonos que tiene la molécula de BPC y los dos últimos designan el porcentaje en peso de cloro. Así, Aroclor 1260 contendrá aproximadamente 60% p/p de cloro (Shiu *et al.*, 1986; Ross, 2004). Otros nombres internacionales de las mezclas comerciales de BPCs incluyen: Kaneclor (Japón), Fenclor (Italia), Pyralene (Francia), Clophen (Alemania occidental) y Delor (Checoslovaquia) (Breivik *et al.*, 2002).

Las propiedades de los congéneres de bifenilos policlorados dependen no sólo del número de cloros sino también de su configuración. En general, los BPCs se caracterizan por su hidrofobicidad o lipofilidad (gran coeficiente de partición octanol-agua y baja solubilidad acuosa), presión de vapor relativamente baja y poca reactividad química. Las propiedades que los hicieron valiosos para aplicaciones industriales incluyen su estabilidad térmica, inercia química, no inflamabilidad y alta resistividad eléctrica o alta constante dieléctrica. Ahora bien, estas propiedades resultan en persistencia a acumularse en la biota y sedimentos y en la habilidad de ser transportados a través de la atmósfera a regiones remotas desde la fuente de descarga (Bidleman, 1988; Breivik *et al.*, 2002; Yak *et al.*, 2000).

Los BPCs tienen una variedad de efectos adversos en la salud, incluyendo problemas inmunológicos, neurológicos, reproductivos y de desarrollo. En animales modelo, mezclas de BPCs son completamente carcinógenas. Resultados de estudios

epidemiológicos, muestran la asociación entre la exposición con BPCs y el cáncer humano. Debido a que los datos en humanos expuestos son inadecuados, se ha sugerido que BPCs son probables carcinógenos (Environmental Protection Agency, 1996). La carcinogenicidad está relacionada a la acción disruptora endocrina. Mezclas de BPCs y congéneres individuales atacan variados receptores celulares y nucleares y son eficientes inductores de enzimas que transforman sustancias exógenas y endógenas, tales como las hormonas (Smith *et al.*, 2002, Ritchie *et al.*, 2005).

Los bifenilos policlorados por su bioacumulación y toxicidad, fueron prohibidos en toda Norteamérica y Europa occidental a finales de los setenta. La recopilación de información en la literatura indica que la producción total global de BPCs fue de ~1,3 millones de toneladas, con un pico de producción en 1970 (Ockenden *et al.*, 2003). Se ha estimado que el 31% de la producción mundial de BPCs ha sido descargado al ambiente. Más del 60% permanece en uso o almacenado representando un problema potencial de contaminación y sólo el 4% ha sido destruido (Tanabe, 1988).

La hidrodechloración catalítica (HDCI) de compuestos orgánicos clorados es una alternativa segura para el tratamiento de estos desechos y tiene potenciales ventajas económicas y ambientales sobre el método de tratamiento convencional de incineración térmica (Kalnes & James, 1988). Sin embargo, una gran barrera en el desarrollo y comercialización del proceso de HDCI es la fácil desactivación de los catalizadores.

Los estudios en hidrodechloración catalítica de bifenilos policlorados hasta ahora, se han enfocado en los factores que influyen la

velocidad de remoción de los cloros en la molécula, utilizando congéneres representativos de la familia.

En este sentido, la reacción de HDCI BPCs presentes en una mezcla comercial de Aroclor 1248 utilizando catalizadores de Ni y Pd soportados en alúmina (LaPierre *et al.*, 1978) mostró un modelo de reacción consecutiva en la cual un átomo de cloro es removido a la vez de la estructura del bifenilo policlorado y entre isómeros de BPCs, los cloros ubicados en posición *orto* son más difíciles de remover que los ubicados en posición *meta* y *para*, lo cual se ha atribuido al impedimento estérico para rotar el anillo ortosustituido dada la no coplanaridad de éste último, limitando así el acceso de los cloros *orto* a la superficie planar del catalizador.

De forma similar, la HDCI de tetraclorobifenilos, decaclorobifenilo y aceite dieléctrico comercial con el catalizador comercial sulfurado de Ni-Mo/Al₂O₃ (Murena & Schioppa, 2000, Murena & Gioia, 2002, Murena *et al.*, 2000) indican que en estas reacciones un átomo de cloro es progresivamente sustituido por un átomo de hidrógeno y la velocidad de remoción del cloro depende de la posición de éste con respecto al enlace fenílico (*orto*, *meta* o *para*) así como de la naturaleza de los átomos o grupos adyacentes al cloro a ser removido. La hidrodechloración en una molécula de BPC es más rápida cuando el cloro a remover está entre dos átomos de hidrógeno que entre dos cloros, y así mismo es más difícil remover un cloro cuando esta adyacente a un grupo fenílico (el caso *orto*).

A nivel industrial aceites dieléctricos contaminado con BPCs se han hidrodechlorado (Brinkman *et al.*, 1995) a través de procesos de “re-refinación”

de crudo y aceite dieléctrico usando catalizador sulfurado de Ni-Mo/Al₂O₃. La completa conversión HDCl es obtenida a condiciones relativamente suaves de presión y temperatura, indicando la viabilidad industrial de la HDCl en la destrucción de BPCs en paralela remoción de azufre y nitrógeno del crudo.

El efecto inhibitor del H₂S sobre la actividad HDCl de BPCs en Aroclor 1242 fue evidenciado con un catalizador comercial de CoMo/γ-Al₂O₃ y Mo/γ-Al₂O₃ (Betancourt *et al.*, 2006). Observándose decrecimiento en la velocidad de reacción con el incremento de la presión parcial de H₂S, sin embargo, la inhibición fue hasta cierta extensión. Los calores de adsorción de BPCs y H₂S sobre los catalizadores de Co-Mo y Mo mostraron que en ambos casos, la adsorción del H₂S es más fuerte que la de los BPCs, no obstante la decloración es observada, sugiriendo una adsorción relativamente débil y dinámica de las especies de azufre en la superficie del catalizador.

Con respecto a los sistemas catalíticos, sustanciales mejoras se han hecho al catalizador sulfurado de molibdeno debido a su inserción dentro del proceso industrial de hidrotratamiento (HDT) hace más de 60 años (Furimsky, 2003). Las investigaciones para optimizar los catalizadores sulfurados se han enfocado en modificar las propiedades catalíticas del molibdeno. En este sentido, carburos y nitruros de molibdeno han atraído la atención como catalizadores potenciales para procesos de HDT (Sajkowski & Oyama, 1996; Dolce *et al.*, 1997; Nagai *et al.*, 1993) dadas sus excelentes propiedades catalíticas, por lo que muchos métodos de síntesis de carburos y nitruros de metales de transición han sido desarrollados.

El método típico de obtención de carburos y nitruros es la “reacción a temperatura programada” TPRs en el cual un precursor oxídico del metal es tratado con el agente nitrurante (NH₃, N₂/H₂) y/o carburizante (CH₄/H₂) bajo un programa de temperaturas que permite el control de sinterización y así generar sólidos con áreas específicas de interés catalítico (Volpe & Boudart, 1985; Lee *et al.*, 1988).

En virtud de las excelentes propiedades catalíticas de carburos y nitruro de molibdeno en reacciones de hidrotratamiento, resulta interesante probarlos en la HDCl de BPCs, por lo que el objetivo de este trabajo fue sintetizar carburo y nitruro de molibdeno por el método de TPRs y evaluar su actividad catalítica en la hidrodecloración de bifenilos policlorados.

2. Materiales y métodos

2.1. Síntesis del nitruro y carburo de molibdeno

Se preparó el precursor oxídico de MoO₃, pesando una cantidad de sal de heptamolibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, secando a 120 °C por 24 h y posterior calcinación en aire a 500 °C por 5 h. En la síntesis del nitruro de molibdeno, el óxido precursor se sometió a una nitruración a temperatura programada. Aproximadamente 1,5 g de MoO₃ fueron colocado dentro del reactor de cuarzo y colocado en un horno (Thermolyne modelo 21100). A continuación, la muestra se calentó de 25 °C a 700 °C a 5 °C/min. en flujo de NH₃ y se mantuvo a 700 °C por 2 h, luego de lo cual se enfrió a temperatura ambiente. El producto fue pasivado con 1%O₂/Ar por 45min. Por otro lado, para la síntesis del Mo₂C, el óxido se sometió a una carburación a temperatura programada. 1,5 g de

precursor se colocaron dentro del reactor de cuarzo y se calentó a 5 °C/min. de 25 a 700 °C en flujo de 20%CH₄/H₂ y mantenido a 700 °C por 2 h. Posteriormente, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se pasivó.

2.2. Caracterización de los catalizadores y precursor oxidico

Los sólidos frescos y post-reacción fueron caracterizados por: difracción de rayos x (DRX) usando un difractor SIEMENS 5000D con radiación K α del Cu (1.5456Å); espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS), utilizando un equipo VG-ESCALAB modelo 220 i-XL empleando radiación K α de magnesio o de aluminio; medición de área superficial BET, realizadas en un instrumento ASAP Micromeritics 2010 por adsorción de N₂ a la temperatura de 77K y oxidación a temperatura programada (TPO) realizadas en un Netzsch, STA 409 PC con termobalanza acoplada a cuadrupolo masas.

2.3. Pretratamiento y evaluación catalítica en hidrodeshlorinación de bifenilos policlorados

Se activaron 350 mg de catalizador por reducción ó sulfuración en un reactor de flujo continuo con H₂ ó CS₂/H₂ a 350°C por 2 h y 1 atm de presión.

Una mezcla comercial de Aroclor 1260 fue utilizada para preparar una solución de 500ppm de cloro (BPC/n-heptano), la cual se ingresó al reactor con flujo de H₂ de 100mL/min una vez estuvo activado el catalizador. La conversión corresponde al porcentaje de cloro que es removido del BPC como HCl, el cual fue cuantificado por la reacción de neutralización con una solución 0.4 N de KOH a 25 °C, usando un conductímetro Amber Science y

corroborado por cromatografía iónica usando un ICS1500 con columna AS4A, supresora de ionización ASRS-ULTRA II, eluente NaHCO₃:Na₂CO₃ 1,7:1,8mM y flujo de 1.5 mL/min con detección por conductividad.

El interés es evaluar el avance de la reacción (Ec. 1):



La reacción de HCl de BPCs es asumida como se muestra en Ec. 2 (Murena *et al.*, 2000):



Cl_{org}^i : moles de cloro orgánico inicial, es el cloro enlazado a la molécula de BPC.

Cl_{org}^f : moles de cloro orgánico final, es el cloro enlazado al BPC que no reaccionó.

Cl_{inorg} : moles de cloro inorgánico, es el cloro eliminado como Hcl.

Por tanto, el porcentaje de conversión de cloro se define por la Ec. 3:

$$\%ConversionCl = \frac{Cl_{org}^i - Cl_{org}^f}{Cl_{org}^i} \times 100 \quad (3)$$

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de catalizadores frescos y precursor

La Fig. 2 muestra el análisis por DRX de las fases carburadas y nitruradas, en ésta se observa para la fase nitrurada la formación de nitruro de molibdeno γ -Mo₂N (Power Diffraction File, 1995). El carburo exhibe una mezcla de carburos de molibdeno con señales de difracción asigna-

bles a α - MoC_{1-x} y β - Mo_2C (Power Diffraction File, 1995; Giraudon *et al.*, 2000). La fase precursora del carburo y nitruro obtenida a partir de la calcinación de heptamolibdato de amonio presenta señales de difracción que coinciden con la fase MoO_3 (Power Diffraction File, 1995). Los picos de difracción del carburo, nitruro y precursor son estrechos respecto al fondo, por lo que se asume que poseen buena cristalinidad.

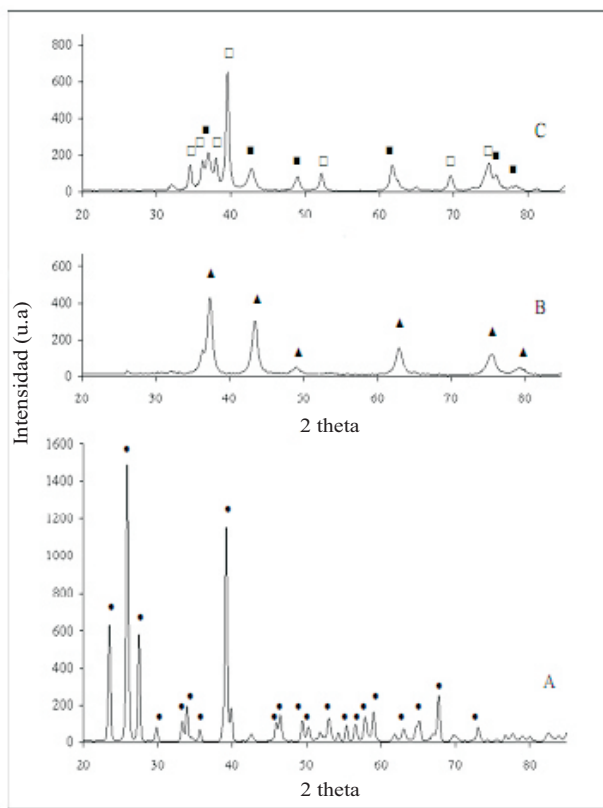


Fig. 2. Difractogramas de rayos x del precursor oxidico y catalizadores (carburo y nitruro); A: precursor (•, MoO_3), B: nitruro de molibdeno γ - Mo_2N (▲) y C: carburo de molibdeno: α - MoC_{1-x} (□) y β - Mo_2C (○)

Las áreas superficiales BET de los sólidos fueron relativamente bajas, 6, 12 y $13\text{m}^2/\text{g}$ para el óxido, nitruro y carburo de molibdeno respectivamente, por tratarse de catalizadores mäsicos.

El análisis por XPS mostró señales de carbono (C1s), oxígeno (O1s), nitrógeno (N1s) y molibdeno (Mo3d) correspondientes a óxido, carburo y nitruro de molibdeno (Manoli *et al.*, 2004).

El espectro XPS de $\text{Mo } 3d_{5/2}$ (Fig. 3) para el nitruro y carburo de molibdeno muestra tres tipos de señales que son asignables a: $\text{Mo}^{\delta+}$ (228-228,4eV) atribuida a la fase de Mo_2C o Mo_2N , donde $0 < \delta < 2$; Mo^{4+} (229,6-230eV) debida a oxicarburo u oxinitruro, y Mo^{6+} (232-232,4eV) correspondiente a MoO_3 (Ledoux *et al.*, 1992, Portela *et al.* 1995)

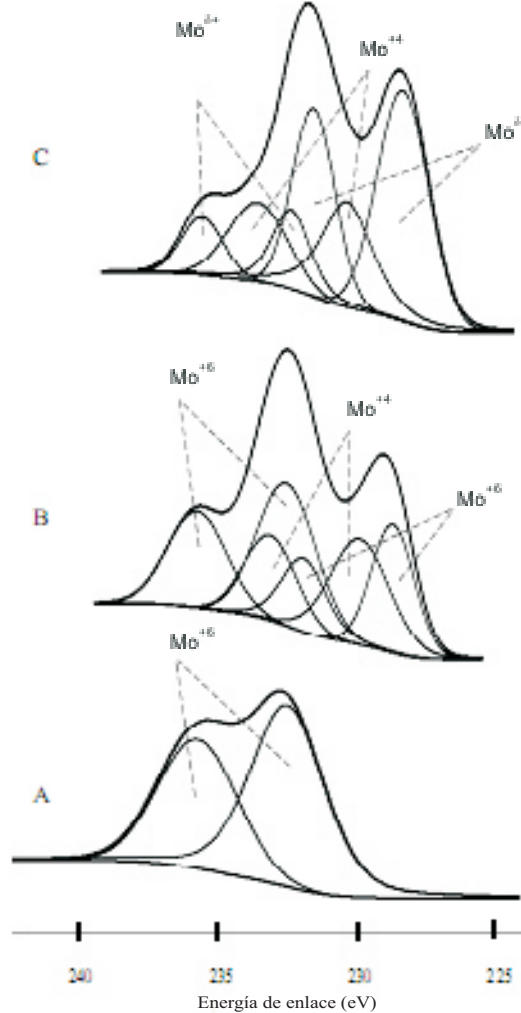
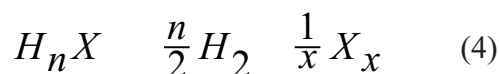


Fig. 3. Espectro de XPS del precursor oxidico (A), carburo (B) y nitruro (C) en la región Mo 3d.

La proporción de especies en la superficie indicó el tipo de sólido (Tabla 1), así, el nitruro presenta mayor abundancia de especies con estado de oxidación bajo ($Mo^{\delta+}$ y Mo^{4+}), lo cual indica un mayor carácter reductor, mientras que el carburo presentó mayor abundancia de especies con estado de oxidación Mo^{6+} . Este comportamiento se debe posiblemente a una mayor reducción metálica en el nitruro por la naturaleza del gas de síntesis, siendo ambos (CH_4 y NH_3), hidruros covalentes del tipo H_nX ($X = C, N$), la fuerza de enlace H-X es menor para el N y por consiguiente tiene una mayor tendencia a la reacción de descomposición (Ec. 4) (Cotton & Wilkinson, 1962):



Catalizador	$Mo^{\delta+}/e.V.(\%)$	$Mo^{4+}/e.V.(\%)$	$Mo^{6+}/e.V.(\%)$
Precursor	-	-	232.4 (100)
Carburo	228.4 (27)	229.6 (32)	232.2 (41)
Nitruro	228.0 (53)	230.0 (31)	232.0 (16)

Tabla 1. Energías de enlace y abundancias de Mo $3d_{5/2}$ por XPS de catalizadores

Es importante mencionar que la presencia de oxígeno en las muestras se debe al proceso de pasivación y exposición al aire durante la manipulación, de aquí la presencia de altos estados de valencia del molibdeno por oxidación de la superficie.

3.2. Reacción de Hidrodechloración catalítica de BPCs

La Fig. 4 muestra los porcentajes de conversión de cloro para el nitruro y carburo de molibdeno. El carburo de molibdeno presulfurado presenta aprox. el doble de actividad hacia la remoción de cloro que el nitruro. Adicionalmente, al evaluar la actividad HDCl de ambos catalizadores utilizando un tratamiento con H_2 a $350^\circ C$ por 2h, el valor de conversión obtenido fue muy bajo ($<7\%$), lo cual sugiere que la sulfuración es un paso primordial en la activación de carburos y nitruros de molibdeno para la reacción de hidrodechloración catalítica de bifenilos policlorados, este resultado permite presumir que la fase activa para este tipo de reacciones pueden ser del tipo carbo- y nitrosulfuros, las cuales se han propuesto para reacciones HDS y HDN (Ramanathan & Oyama, 1995).

Ahora bien, se puede explicar el hecho de la mayor actividad del carburo por dos razones: 1) la mayor proporción de especies Mo^{4+} y Mo^{6+} (Tabla 1) facilitaría mayor sulfuración, y 2) la mayor abundancia de carbón gráfico en el nitruro visto por XPS, afectándose así su actividad por el cubrimiento de los sitios activos. No obstante, la primera explicación pareciera no estar del todo clara si comparamos la relación S/Mo del nitruro y carburo que son relativamente iguales (Tabla 2), lo que nos hace suponer que ocurre un efecto de “envenenamiento” por parte del azufre con el molibdeno del nitruro, que al presentar en su superficie mayor cantidad de $Mo^{\delta+}$ adsorberá el azufre con mayor fuerza, además el Mo en el nitruro se espera sea más electropositivo por la transferencia de carga del metal al nitrógeno (N es mas electronegativo que el C), lo que conlleva a un enlace metal-azufre más fuerte (Chen, 1996).

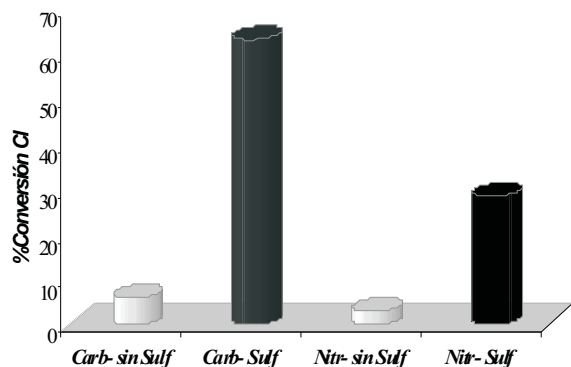


Fig. 4. Conversión de cloro del carburo y nitruro de molibdeno a distintas activaciones: sin sulfurar (barras grises) y sulfurando (barras negras).

3.3. Caracterización del nitruro y carburo post reacción HDCl de BPCs

Los difractogramas de rayos x del nitruro y carburo de molibdeno, pre- y post-reacción HDCl son mostrados en las Fig. 5 y 6. En estas gráficas se puede observar claramente que ambos catalizadores retienen su estructura cristalina una vez son usados en la reacción de interés, indicando su estabilidad a las condiciones de reacción como se ha mostrado en otros trabajos con diversas moléculas organocloradas (Ramanathan & Oyama, 1995; Aegerter *et al.*, 1996)

Los resultados de caracterización por XPS de los catalizadores utilizados en la reacción HDCl se muestran en la Tabla 2 e indican que la superficie del carburo y nitruro de molibdeno fue sulfurada, hecho que puede ser posible debido a la sulfuración de la capa oxídica presente en estos sólidos.

La Fig. 7 muestra la señal de S2p encontrada para ambos catalizadores y presentó las señales en el espectro de XPS en los intervalos 161.5-161.8, 162.0-163.1 y 163.8-164.0 eV, asignables a sulfuro (S^{2-}), disulfuro (S_2^{2-}) (Weber *et al.*, 1995; Weber

et al., 1996,) y S^0 y/o especies aromáticas sulfuradas adsorbidas (Patterson *et al.*, 1876; De Jong *et al.*, 1993).

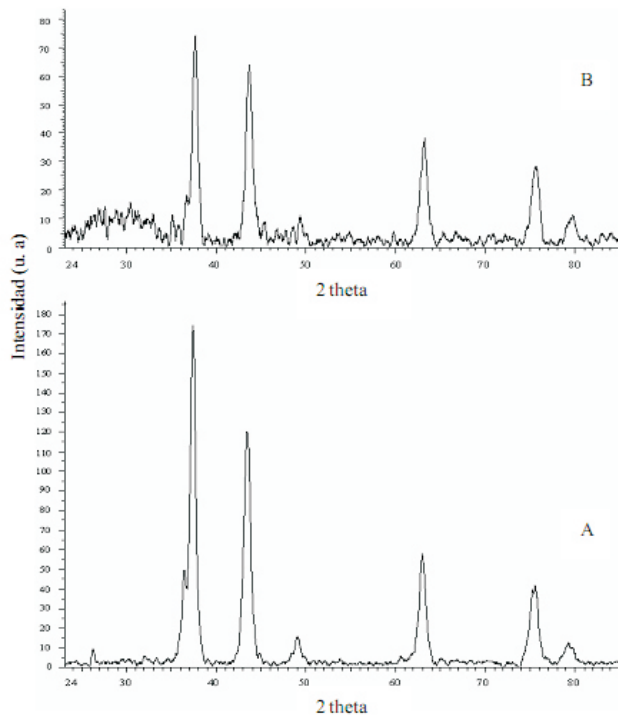


Fig. 5. Difractograma de rayos x del nitruro de molibdeno. A: fresco, B: post-HDCl

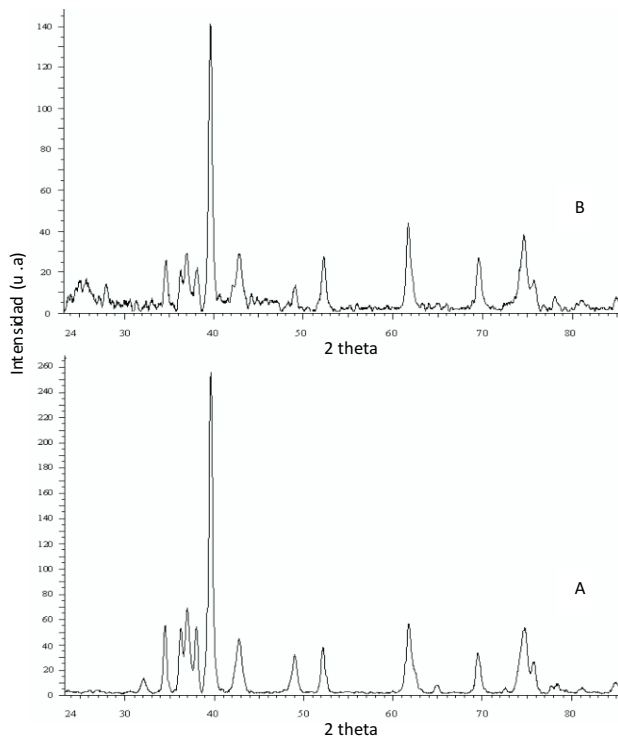


Fig. 6. Difractogramas de rayos x del carburo de molibdeno. A: fresco, B: post-HDCl

Los resultados de XPS de catalizadores pre- y post-reacción (Tabla 2), indican que la relación C/Mo se asemeja a la proporción esperada para la fase Mo₂C, mientras que la relación N/Mo es casi tres veces el valor esperado, este último comportamiento puede ser debido a la deposición de carbón en este material que de algún modo estaría cubriendo parte del molibdeno superficial. Posterior a la reacción HDCl hay un incremento de carbono grafitico para el carburo y nitruro indicando que hubo deposición de carbón durante la reacción lo que provoca un incremento en las relaciones C/Mo y N/Mo.

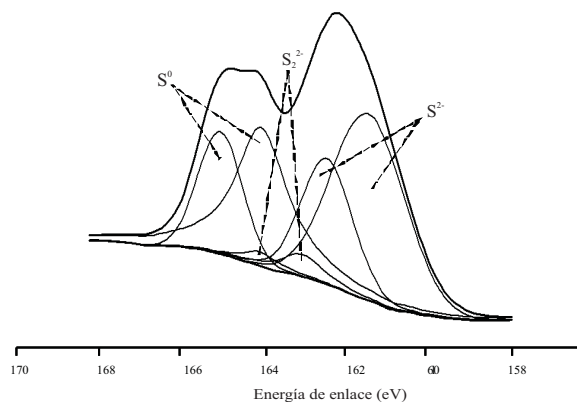


Fig. 7. Espectro XPS del carburo de molibdeno en la región S 2p

Catalizador	C/Mo	N/Mo	O/Mo	S/Mo
Nitruro fresco	-	1,47	2,45	-
Nitruro post-reacción	-	2,00	3,23	0,53
Catalizador				
Carburo fresco	0,56	-	3,25	-
Carburo post-reacción	0,83	-	7,63	0,7

Tabla 2. Relaciones atómicas de catalizadores pre y post reacción HDCl por XPS

Los resultados de XPS también demuestran una alta relación O/Mo en ambos catalizadores pre- y post- reacción, siendo superior en el carburo, corroborando resultados de otros estudios (Aegerter *et al.*, 1996).

Se mencionó anteriormente la importancia

que tiene la activación por sulfuración en la conversión HDCl. En este sentido, los resultados por XPS confirmaron la presencia de azufre a nivel superficial en el catalizador y en vista de que por DRX no hubo cambio sustancial de la estructura cristalina del nitruro y carburo de molibdeno, entonces suponemos que la fase activa de estos catalizadores sea un carburo o nitruro de molibdeno con superficie sulfurada.

Finalmente, se observó claramente que no hubo presencia de cloro, como se muestra en los espectros XPS de Cl 2p para el carburo y nitruro de molibdeno (Fig.8). De manera que la poca cantidad de azufre incorporada al catalizador durante el proceso de activación y la ausencia de cloro en la superficie permite establecer que los carburos y nitruros de molibdeno son materiales tolerantes al azufre (baja relación S/Mo) y a las condiciones de hidrodechloración.

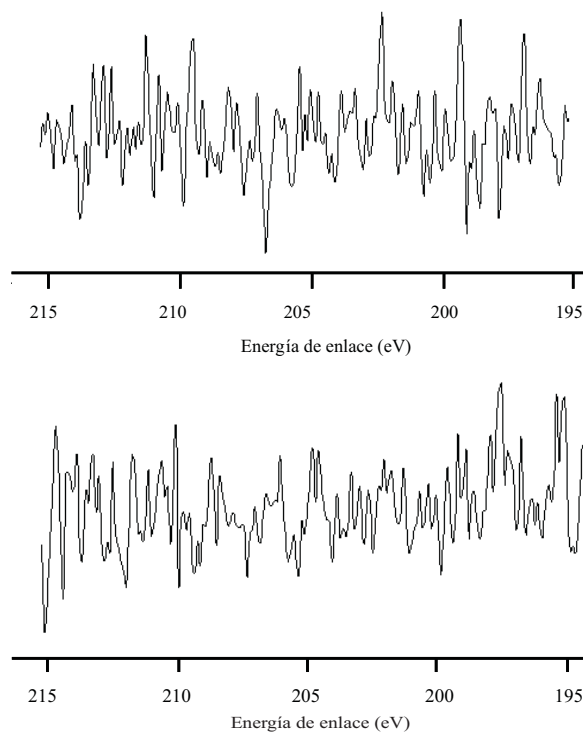


Fig. 8. Espectro de XPS del carburo (A) y nitruro (B) de molibdeno en la región de Cl 2p.

El perfil OTP de ambos catalizadores post-HDCI indicó un 2 - 3% en peso por debajo del perfil del catalizador fresco, lo cual se adjudicó a ligeros depósitos de carbón y/o especies sulfuradas en el catalizador usado.

4. Conclusiones

Las fases carburadas y nitruradas de molibdeno presulfuradas son más activas que las no presulfuradas, poniendo de manifiesto que los carburos y nitruros de molibdeno con superficies sulfuradas podrían ser las fases activas en HDCI de BPCs. El carburo presentó mayor actividad que el nitruro lo cual se correlacionó con una mayor abundancia de especies oxídicas de Mo^{4+} y Mo^{6+} en su superficie que facilitan la sulfuración.

El análisis por difracción de rayos x del carburo y nitruro de molibdeno post-reacción mostró que ambos catalizadores retienen su estructura cristalina, lo que demuestra la estabilidad de estos materiales frente a las condiciones de activación y reacción.

La poca cantidad de azufre y coque incorporado durante el proceso de activación y la ausencia de cloro a nivel superficial indicaron que los carburos y nitruros de molibdeno son materiales tolerantes al azufre y a las condiciones de hidrodecloración.

5. Agradecimientos

A FONACIT por el financiamiento del Proyecto G-2000001537.

6. Bibliografía

Aegerter P., W. Quigley, G. Simpson, D. Ziegler,

J. Logan, K. McCrea, S. Glazier & M. Bussell. (1996). Thiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide and nitride catalysts: adsorption sites, catalytic activities, and nature of the active surface. *J. Catal.* 164(1): 109-121.

Betancourt P., M. De La Rosa, A. Díaz, C. Pfaff & J. Brito. (2006). XX Simposio ibero-americano de catalise. Gramado. Brasil. VI 500-507.

Bidleman T. (1988). Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.* 22(4):361-367.

Borja J., D. Taleon, J. Auresenia & S. Gallardo. (2005). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochem.* 40 (6): 1999-2013.

Breivik K., A. Sweetman, J. Pacyna & K. Jones. (2002). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners- a mass balance approach: 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.* 290(1-3): 181-198.

Brinkman D., J. Dickson & D. Wilkinson. (1995). Full-Scale hydrotreatment of polychlorinated biphenyls in the presence of used lubricating oils. *Environ. Sci. Technol.* 29(1):87-91.

Chen J. (1996). Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: preparation, characterization, and reactivities. *Chem. Rev.* 96(4): 1477-1498.

Cotton A. & G. Wilkinson. (1962). Advanced inorganic chemistry, Jhon Wiley & Sons, Great Britain.

- De Jong A., H. Borg, L. van Ijzendoorn, V. Soudant, V. de Beer, J. van Veen & J. Niemantsverdriet. (1993). Sulfidation mechanism by molybdenum catalysts supported on silica/silicon (100) model support studied by surface spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 97(24): 6477-6483.
- Delannoy L., J. Giraudon, P. Granger, L. Leclercq & G. Leclercq. (2000). Group VI transition metal carbides as alternatives in the hydrodechlorination of chlorofluoro-carbons. *Catal. Today.* 59(3-4): 231-240.
- Dolce G., P. Savage & L. Thompson. (1997). Hydrotreatment activities of supported molybdenum nitrides and carbides. *Energy Fuels.* 11(3): 668-675.
- Environmental Protection Agency. (1996). PCBs: Cancer dose-response assessment and application to environmental mixtures. Washington DC., U. S. Disponible en internet: [<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/pcb.pdf>]. (12/09/09).
- Furimsky E. (2003). Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Appl. Catal., A.* 240(1-2): 1-28.
- Kalnes T. & R. James. (1988). Hydrogenation and recycle of organic waste streams. *Environ. Prog.* 7(3):185-188
- LaPierre R., L. Guzzi, W. Kranich & A. Weiss. (1978). Hydrodechlorination of polychlorinated biphenyl. *J. Catal.* 52(2): 230-238.
- Lee J., L. Volpe, F. Ribeiro & M. Boudart. (1988). Molybdenum carbide catalysts: II. Topotactic synthesis of unsupported powders. *J. Catal.* 112(1): 44-53.
- Ledoux M., C. Huu, J. Guille & H. Dunlop. (1992). Compared activities of platinum and high specific surface area Mo₂C and WC catalysts for reforming reactions: I. Catalyst activation and stabilization: reaction of n-hexane. *J. Catal.* 134(2): 383-398.
- Manoli J., P. Da Costa, M. Brun, M. Brinat, F. Maugé & C. Potvin, (2004). Hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldiben-zothiophene over promoted (Ni, P) alumina-supported molybdenum carbide catalysts: activity and characterization of active sites. *J. Catal.* 221(2): 365 - 377.
- Murena F., E. Schioppa & F. Gioia. (2000). Catalytic hydrodechlorination of a PCB dielectric oil. *Environ. Sci. Technol.* 34(20): 4382-4385.
- Murena F. & E. Schioppa. (2000). Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Appl. Catal., B.* 27(4): 257-267.
- Murena F. & F. Gioia. (2002). Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl. *Appl. Catal., B.* 38(1): 39-50.
- Nagai M., T. Miyao & T. Tuboi. (1993). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on alumina-supported molybdenum nitride. *Catal. Lett.* 18(1-2): 9-14.
- Ockenden W., K. Breivik, S. Meijer, E. Steinnes, A. Sweetman & K. Jones. (2003). The global recycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environ. Pollut.* 121(1): 75-80.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS COMPLEJOS $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFMS})]_2$ Y $\text{RuHCl}(\text{NCMe})(\text{TFFMS})_2$ EN LAS REACCIONES SECUENCIALES DE HIDROFORMILACIÓN E HIDROGENACIÓN BIFÁSICAS DE OLEFINAS PRESENTES EN UNA NAFTALIVIANA

Catalytic Activity of the complexes $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$ and $\text{RuHCl}(\text{NCMe})(\text{TPPMS})_2$ in the Hydroformylation And Hydrogenation Biphasic Sequential Reactions of the Olefins present in a Light Naphtha Cut

VICTOR J. GUANIPA Q.¹, NATTASSHA SCIARRINO¹, ZALIED ESCALONA¹, MARIANDRY RODRÍGUEZ¹

MARÍA MODROÑO¹, ÁNGEL GONZÁLEZ², MERLÍN ROSALES² y PABLO BARICELLI¹

¹Centro de Investigaciones Químicas, Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería.

²Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.
victorjgq@hotmail.com, nattassha.s@gmail.com, za_vanessa@hotmail.com, mariandry76@hotmail.com, mmodrono@yahoo.com, angelemirogg@yahoo.es, merlin2002@canv.net, pbaricel@uc.edu.ve

Fecha de Recepción: 21/10/2009, **Fecha de Revisión:** 16/06/2010, **Fecha de Aceptación:** 07/07/2010

Resumen:

Los complejos hidrosolubles $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFMS})]_2$ y $\text{RuHCl}(\text{CNMe})(\text{TFFMS})_2$ fueron sintetizados y evaluados como precursores catalíticos en las reacciones secuenciales de hidroformilación e hidrogenación bifásicas de las olefinas presentes en una nafta liviana de la Refinería El Palito, bajo las condiciones siguientes: 80 °C, 850 psi de gas de síntesis ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$), 760 rpm, y una relación sustrato/catalizador de 200/1, durante 72 h. La nafta liviana estudiada contenía 39,8 % de olefinas reactivas de C5-C7. Los productos fueron identificados por GC-MS, mostrando 47,5 % de aldehídos de C6 para la hidroformilación y 71,6 % de alcoholes de C6; representando cerca del un 93,9 % de conversión de las olefinas alimentadas y un 59,8 % de los aldehídos hidrogenados. De los aldehídos obtenidos, el 2-metil-pentanal y el 2-metil-hexanal fueron los principales formados con un 31,1 y 12,7 % respectivamente, al cabo de 72 h de reacción. El principal alcohol identificado fue el 2-metil-pentanol con un 21,1 % con respecto a los alcoholes restantes. Estos compuestos oxigenados son productos atractivos para ser usados como aditivos mejoradores en la formulación de gasolinas, al mismo tiempo contribuyendo en un menor impacto ambiental.

Palabras Clave: Hidroformilación, Hidrogenación, Naftas, Bifásica.

Abstract:

The complexes $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$ and $\text{RuHCl}(\text{NCMe})(\text{TPPMS})_2$ were synthesized and evaluated as catalytic precursors in the biphasic sequential hydroformylation and hydrogenation reactions of the olefins present in a light naphtha cut from "El Palito" refinery in Venezuela, under the following conditions: 80 °C, 850 psi of syngas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$), 760 rpm, and substrate/catalyst ratio of 200/1, 72 hours. The light naphtha studied contained 39,8 % of C5-C7 reactive olefins. The product, characterized by GC-MS, showed 47,5 % of C6 aldehydes and 71,6 of C6 alcohols; which represents about 93,9 % conversion from the fed olefins and 59,8 % of the hydrogenated aldehydes. The 2-methyl-pentanal and 2-methyl-hexanal were the major form aldehydes with a 31,1 and 12,7 % respectively after 72 h of reaction. The 2-methyl-pentanol was the primary identified alcohol with 21,1 % compared to the other alcohols. This makes the products attractive to be used as oxygenated additives in the final gasoline formulation, while contributing to a lower environmental impact.

Key words: PCBs, Carbide, Hydrodechlorination, Molybdenum, Nitride.

1. Introducción

A nivel mundial se ha intensificado la búsqueda de mejores condiciones operacionales, alta calidad de los complejos organometálicos hidrosolubles y la simplicidad del proceso de hidroformilación e hidrogenación de mezclas de olefinas en medio bifásico (Páez, 1997; Baricelli *et al.*, 2001, 2003, 2004, 2007; Guanipa *et al.*, 2006; González, 2007). De esta forma, el desarrollo de aditivos oxigenados empleando reacciones de hidroformilación de olefinas contenidas en naftas ligeras de refinería con el objetivo de proponer nuevas formulaciones de gasolinas, ha representado una ardua tarea científica (González, 2007; Guanipa *et al.*, 2006, 2009; Reyes 2007; Modroño *et al.*, 2008; Sciarrino & Escalona, 2009), en virtud del mejoramiento del octanaje de las gasolinas con la adición de aldehídos (Guanipa, 2007) y de utilizar un sistema catalítico favorable de sencilla separación de los productos y reducción de costos de producción frente a un sistema catalítico homogéneo (Páez, 1997), hacen que se fortalezca el gran interés en el estudio de la catálisis bifásica.

Actualmente, la corriente olefínica mencionada anteriormente, es distribuida a una unidad de alquilación (para producir el iso-octano, principal componente antidetonante de las gasolinas), a una unidad de oxigenados (para producir MTBE y TAME, principales componentes mejoradores de las características de las gasolinas) y el excedente es llevado a la unidad de mezcla para producir gasolinas, una vez hidrotratadas (para darles mayor estabilidad química y disminuir el contenido de compuestos azufrados y nitrogenados) (Guanipa *et al.*, 2006). Además, existen fuertes restricciones en cuanto la incorporación del MTBE en las formulaciones de gasolinas de exportación (Baricelli *et al.*, 2004), y la aplicación necesaria de

procesos de hidrodesulfuración provocan una disminución del octanaje de esta corriente.

En tal sentido, se pretende proponer alternativas para la obtención de compuestos oxigenados que permitan mejorar la calidad de los combustibles, al incorporar en la formulación de estos aldehídos y alcoholes, mediante los procesos secuenciales de hidroformilación e hidrogenación de naftas, empleando $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFMS})_2]_2$ (Joó *et al.*, 1998; Baricelli *et al.*, 2001) y $\text{RuHCl}(\text{CNMe})(\text{TFFMS})_2$ (Varshavskii *et al.*, 1967; Baricelli *et al.*, 2001), respectivamente. Así mismo, aportará beneficios económicos (Páez, 1997). Por otra parte, ampliará la comprensión de la catálisis bifásica, aportando conocimientos positivos al avance científico de nuestro país.

2. Experimental

2.1. Procedimiento general

Los solventes orgánicos y el 1-hexeno fueron purificados por destilación. Las sales de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fueron obtenidas de Pressure Chemicals. La nafta proveniente de la Refinería El Palito fue tratada directamente y conservada adecuadamente. Los otros químicos son productos comerciales y fueron purificados por destilación. Todos los gases empleados tenían una alta pureza (>99 %) y fueron obtenidos de Aga Gases. El espectro de infrarrojo fue tomado en el espectrómetro Perkin-Elmer 1000 o Nicolet Magna 560 FTIR en muestras con KBr. Los análisis de GC fueron desarrollados con un cromatógrafo Hewlett Packard 5971 Plus Series II con detector de ionización de flama Ultra-1, columna capilar DB-1, (10 % dimetil polysiloxano), 25 m, 0.32 mm, columna de 0.52 m para separar los productos. La cuantificación se realizó utilizando heptano

como estándar interno y todos los picos fueron identificados por sistema acoplado GC/MS o un HP 5890/5971 usando una columna Quadrex PONA 10 % dimetil polysiloxano, 25 m, columna de 0.52 μm .

2.2. Síntesis de los complejos organometálicos

Para la síntesis del ligando hidrosoluble (m-sulfofenil)difosfina de sodio $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})]$, se siguió la metodología propuesta por Joó *et al.*, (1998) y mejorada por Baricelli *et al.*, (2001), la cual consiste en la sulfonación de la trifenilfosfina; para el complejo intermediario (acetilacetato) dicarbonilrodio (I) $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ se empleó la metodología propuesta por Varshavskii *et al.*, (1967) y para la síntesis del complejo intermediario $\text{RuCl}_2(\text{NCMe})_4$, se utilizó la de Newton & Searles, (1973). Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno utilizando la técnica estándar Schlenck.

2.3. Hidroformilación e hidrogenación catalítica

Todas las reacciones catalíticas fueron evaluadas a presión constante en un autoclave de acero inoxidable (Parr), de alta presión de 100 mL, con agitación mecánica interna, con un reservorio de alta presión, una unidad de control de temperatura y una válvula para toma de muestra. Para cada catálisis, las corridas de hidroformilación e hidrogenación secuencial fueron llevadas a cabo para las mezclas de olefinas presentes en la nafta liviana proveniente de la Refinería El Palito, (2008), a objeto de comprobar la actividad de estos precursores catalíticos frente a un gran número de alquenos y aldehídos presentes y chequear la distribución de los productos. Las

reacciones de hidroformilación fueron estudiadas en régimen continuo de alimentación de gas de síntesis, para lo cual se dispone de un tanque de almacenamiento de gas de síntesis y olefinas con sus líneas de interconexión respectivas (Guanipa *et al.*, 2006); y las reacciones de hidrogenación fueron estudiadas en régimen por carga, en el reactor tipo Parr.

2.4. Reacción hidroformilación bifásica

En un experimento típico, se colocan 0,1467 g de complejo intermediario de Rh, 0,0405 g de pirazolato y 0,2178 g de TFFMS, previamente disueltos en 20 mL de agua destilada, posteriormente se agrega una solución que contiene el sustrato (18 mL de nafta) al reactor. Se purga 3 veces el sistema. Seguidamente, se adiciona CO e H_2 a una relación $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$, dentro del reactor y quede presurizado hasta la presión de trabajo. Se fija la temperatura y velocidad de agitación deseada en el controlador. Se va retirando pequeñas porciones de mezcla, como muestras a analizar, a diferentes periodos de tiempo durante el avance de la reacción. Una vez transcurrido el tiempo de reacción (72 h para la mezcla de olefinas en las naftas provenientes de la refinería El Palito), se separan las fases, procediendo al análisis de la fase orgánica por cromatografía de gases (GC) y espectroscopia de masa (MS), y el análisis de la fase acuosa por espectrofotometría de UV-Visible. El análisis de la fase orgánica se realiza a las 8, 12, 24, 36, 48, 56 y 72 horas después de estabilizada la temperatura, así como antes de iniciar la reacción, para la estimación de la conversión. En este procedimiento, la presión en el reactor permanece invariable, gracias al régimen continuo de dosificación de gas de síntesis.

2.5. Reacción secuencial de hidroformilación e hidrogenación bifásica

Se realiza de forma análoga el experimento, donde esta vez se colocan 0,0600 g de complejo intermediario de Ru y 0,3190 g de TFFMS, previamente disuelto en 20 mL de agua destilada, posteriormente se agrega una solución que contiene el sustrato (18 mL de nafta hidroformilada, obtenida según el procedimiento anteriormente descrito) al reactor. Se purga 3 veces el sistema. Seguidamente, se adiciona H₂, dentro del reactor y quede presurizado hasta la presión de trabajo. Todo el procedimiento posterior es similar al de las reacciones de hidroformilación bifásica, a excepción de que la presión en el reactor que debe ser restituida después de cada toma de muestra, con la adición de H₂, por ser un régimen por carga.

3. Resultados y Discusión

En cuanto a la distribución de los alquenos de la nafta liviana según el número de carbonos se encontraron cinco grupos olefínicos, en la Tabla 2 puede notarse que en cantidad, las olefinas C₆= están en mayor proporción C₆= 36,67 %, seguidamente se encuentran las olefinas con 7 átomos de carbono C₇= 30,00 %, luego en tercer lugar se encuentran las C₅= con un 20,00 %, posteriormente encontramos las olefinas que poseen 4 átomos de carbono con un 10,00 % y en menor proporción las olefinas C₁₁= con un 3,33 %. Cabe destacar que en la nafta estudiada no existe presencia de compuestos oxigenados, los cuales podrían interferir significativamente y de forma negativa sobre la solubilidad de la mezcla en el medio. Por otra parte, se reporta que solo el 46,15 % de las olefinas es de tipo lineal, lo cual es un indicativo del impedimento estérico sobre las olefinas a hidroformilar,

así como también de la reactividad de las olefinas; y en la Tabla 2 también se aprecia que el 15,38 % de las olefinas presentes en la nafta liviana son cíclicas. Esto es un indicio de la reactividad de las olefinas, debido al impedimento estérico que existe sobre el doble enlace.

3.1. Caracterización de las olefinas presentes en la nafta a evaluar

Como puede observarse en la Tabla 1, existe un elevado contenido de olefinas en esta corriente de nafta liviana, ya que se tiene que un 39,83 % de la composición de volumétrica de la nafta corresponde a material olefínico y por datos bibliográficos se conoce que este porcentaje usualmente está por el orden de los 33 % (Guanipa *et al.*, 2006; González, 2007; Sciarrino & Escalona, 2009), esta variación puede deberse a las condiciones de operación de la refinería y la procedencia del crudo utilizado en el proceso. Esto puede observarse con la variación de los otros grupos que constituyen la nafta liviana como se muestra en la Tabla 1, donde se puede detallar que el grupo principal corresponde a las parafinas con un 49,43 %, las cuales dan el carácter liviano a esta corriente de nafta. Por otra parte, se evidencia una mínima porción de compuestos aromáticos (1,21 %) y una total ausencia de compuestos oxigenados.

En la Tabla 3 se presenta el listado correspondiente a los principales componentes olefínicos de la nafta liviana proveniente de la Unidad de FCC de la refinería El Palito, allí se puede observar que la olefina con un porcentaje másico mayor (5,17 %) es el 3-metil-2-penteno, lo cual indica que es la olefina en mayor proporción. Mientras que el 1-undeceno se encuentra en menor porcentaje con un 0,12 %.

Grupos	Porcentaje Volumétrico*(%)	Grupos	Porcentaje Volumétrico*(%)
Parafinas	49,43	Olefinas	39,83
Naftenos	9,53	Oxigenados	0,00
Aromáticos	1,21		

Tabla 1. Distribución de los grupos de la nafta liviana proveniente de la Unidad de FCC de la Refinería El Palito, (2008).

Según el número de átomos de carbono de los alquenos	Porcentaje (%)	Según el grado de impedimento del doble enlace	Porcentaje (%)
C ₄	10,00	Lineal	46,15
C ₅	20,00	Ramificada	53,85
C ₆	36,67		
C ₇	30,00	Cíclica	15,38
C ₈ -C ₁₁	3,33	No cíclica	84,62

Tabla 2. Distribución de los alquenos presentes en la nafta liviana proveniente de la Unidad de FCC de la Refinería El Palito.

Compuestos	Porcentaje (%p/p)*	Compuestos	Porcentaje (%p/p)*
2-metil-1-propeno	0,66	3-metil-2-penteno	5,17
1-buteno	0,38	4-metil-1-penteno	1,34
2-buteno	0,30	ciclohexeno	0,30
2-metil-1-buteno	1,97	4,4-dimetil-2-penteno	0,25
2-penteno	5,10	3-metil-3-hexeno	0,36
1-penteno	3,84	4,4-dimetil-ciclopenteno	1,25
ciclopenteno	0,62	1,5-dimetil-ciclopenteno	1,40
3-metil-1-penteno	0,54	2-metil-2-hexeno	1,73
2-metil-1-penteno	1,86	2-hepteno	0,71
1-hexeno	2,53	3-hepteno	0,20
2-hexeno	0,96	2-metil-2,4-hexadieno	1,00
3-hexeno	1,97	2-etil-3-metil-1-buteno	0,51
2,3-dimetil-2-buteno	2,16	1-undeceno	0,12

Tabla 3. Principales componentes olefinicos de la nafta liviana proveniente de la unidad de FCC de la Refinería El Palito. *: Porcentaje másico promedio.

3.2. Hidroformilación de las olefinas presentes en la nafta liviana proveniente de la refinería

Se fija como condiciones de reacción para la hidroformilación de esta nafta, la mejor obtenida para los ensayos de hidroformilación con el 1-hexeno como olefina modelo según referencia (Sciarrino & Escalona, 2009), las cuales son: presión de gas de síntesis, P = 850 psi (CO/H₂: 1/1); temperatura de reacción, T = 80 °C; relación sustrato catalizador, S/C = 200/1 (moles de sustrato/mol de catalizador); tiempo de reacción:

72 horas; empleando como precursor catalítico al $[(\mu-Pz)(CO)(TFFMS)Rh]_2$.

En la Fig. 1 se puede observar la conversión global de las olefinas encontradas en el corte de nafta liviana, donde la conversión máxima alcanzada fue de 93,95 %. Este valor de conversión obtenido es elevado si se considera la variedad de olefinas presentes en la nafta utilizada. Se puede evidenciar que a las 36 horas de haberse iniciado la reacción se obtiene la conversión máxima alcanzada en el proceso catalítico.

Su atractivo radica en una hidroformilación parcial, a fin de reducir el contenido de olefinas a un nivel aceptable y poder reducir al mismo tiempo la cantidad de componentes mejoradores de las gasolinas (MTBE, TAME, Alquilate y BTX) (Guanipa, 2007).

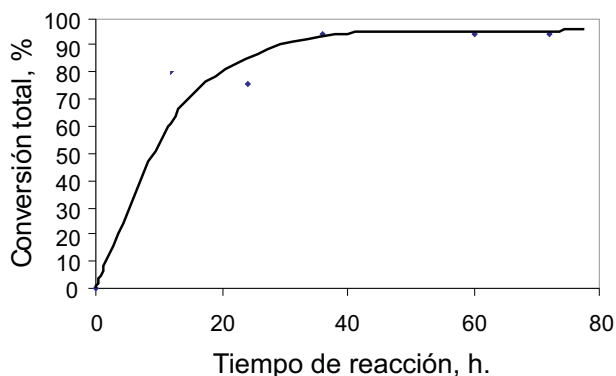


Fig. 1. Reacción de hidroformilación de la nafta liviana proveniente de la Refinería El Palito en las mejores condiciones de operación.

La distribución de productos de la hidroformilación de las olefinas presentes en la nafta liviana, se puede elucidar que en cuanto a la relación entre los aldehídos lineales y los ramificados, se observa (Fig. 2) una marcada tendencia a la formación de los iso-aldehídos, esto debido al elevado porcentaje de olefinas ramificadas presentes en la nafta liviana y al solo 5% de exceso agregado de ligando (Joó, 2001); donde se observa que el 75 % de los productos de reacción son aldehídos ramificados. Como se puede observar luego de analizar los productos de reacción, se evidencia la alta reactividad del complejo binuclear hacia la formación de aldehídos. En esta Fig. 2, se puede elucidar que el producto formado en mayor proporción con un 31,1 % es el 2-metil-pentanal, el cual es el producto ramificado de la hidroformilación del 2-penteno. Por otra parte, se tiene que el 1-hexeno también una importante reactividad dentro del proceso catalítico, esto se puede apreciar mediante la

formación del 2-metil-hexanal, quien ocupa un 12,7 % en la distribución de los productos. La olefina menos reactiva fue el ciclohexeno, ya que su producto de hidroformilación, el ciclohexanocarboxilaldehído, solo ocupa un 1,3 % dentro de los productos de reacción.

3.3. Reacciones secuenciales de hidroformilación e hidrogenación de la nafta liviana

En la Tabla 3 se encuentran detallados cada uno de los sustratos principales contenidos en la nafta liviana estudiada. Al someter la nafta liviana a una reacción de hidroformilación, dichos sustratos (olefinas) reaccionan obteniéndose diversos aldehídos, estos al ser hidrogenados por 72 horas en las condiciones antes mencionadas (Sciarrino & Escalona, 2009), se obtienen los alcoholes correspondientes a los aldehídos formados, donde los tiempos de retención en el análisis cromatográfico son análogos a los reportados por Reyes *et al.*, (2007). Sin embargo, en el presente trabajo se realiza una caracterización completa de la mezcla oxigenada así como la determinación de la conversión de los sustratos, como aportes sustanciales al estudio de la hidroformilación e hidrogenación de naftas livianas venezolanas.

Se puede observar en la Fig. 3 la evolución de la conversión de la reacción, resultado de la desaparición de los aldehídos y la aparición de su alcohol correspondiente a lo largo de la reacción; obteniéndose una conversión máxima de 59,81 % de alcoholes.

La conversión global fue determinada con respecto a la cantidad de sustratos que van desapareciendo en el transcurso del avance de las reacciones recurrentes, gracias a los resultados cromatográficos.

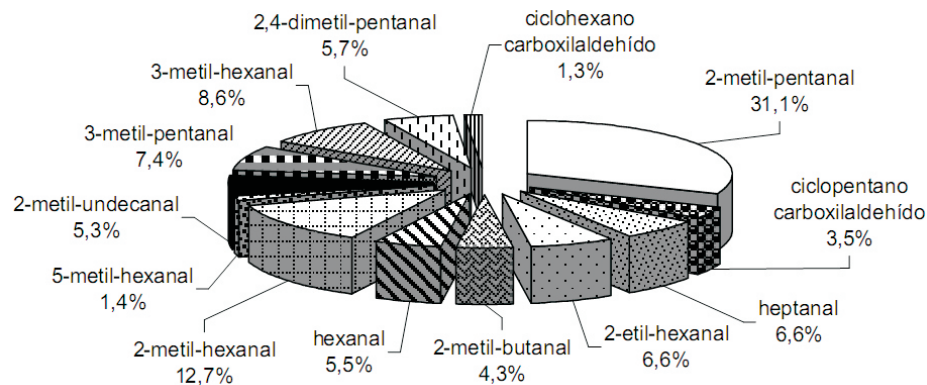


Fig. 2. Distribución de los productos de la hidroformilación de la nafta liviana proveniente de la Refinería El Palito en las mejores condiciones de operación, a las 72 horas de reacción.

tográficos de las muestras tomadas de la fase orgánica reaccionante. Cabe destacar que los alcoholes formados poseen más de cuatro átomos de carbono, lo cual facilitó su cuantificación en la fase orgánica, ya que a medida que aumenta su tamaño van perdiendo su solubilidad en agua y de esta forma, los alcoholes C6 en adelante son prácticamente insolubles en agua, estos alcoholes están listados en la Fig. 4, donde para esta reacción de hidrogenación se alcanzó un porcentaje máximo de alcoholes de 58,80 % luego de 76 horas de reacción, lo cual es un porcentaje aceptable tomando en cuenta la cantidad de componentes de la nafta liviana, que se encuentran compitiendo para reaccionar. Estos resultados son análogos con los reportados por Gao & Angelici (1999), donde para la hidroformilación de solo el 1-octeno, los tiempos de reacción fueron de 23,5 horas para lograr una conversión de 98,6 %, utilizando en sistema novedoso combinado de catálisis homogénea y heterogénea con complejos de Rh y Pd; lo cual indica que los tiempos de reacción del presente trabajo son acordes a lo esperado, según el número y tamaño de olefinas que compiten en la hidroformilación.

En cuanto a la distribución de productos, el alcohol que se formó en mayor proporción es el 2-metil-1-pentanol, que proviene de la hidrogenación del 2-metil-pentanal, esto indica la selectividad del catalizador por este aldehído, y se ve favorecido por el hecho de que también es el aldehído obtenido mayoritariamente en la hidroformilación de esta nafta. En segundo lugar se encuentran el 3-metil-butanol y el 2-metil-butanol. Este comportamiento es el esperado debido a la competencia que existe entre los sustratos para reaccionar, donde el alcohol que se formó en menor proporción fue el heptanol.

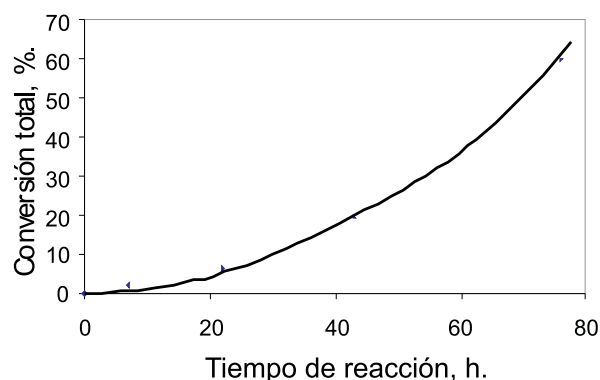


Fig. 3. Avance de la reacción de hidrogenación de los productos de hidroformilación de la nafta liviana proveniente de la Refinería El Palito en las mejores condiciones de operación.

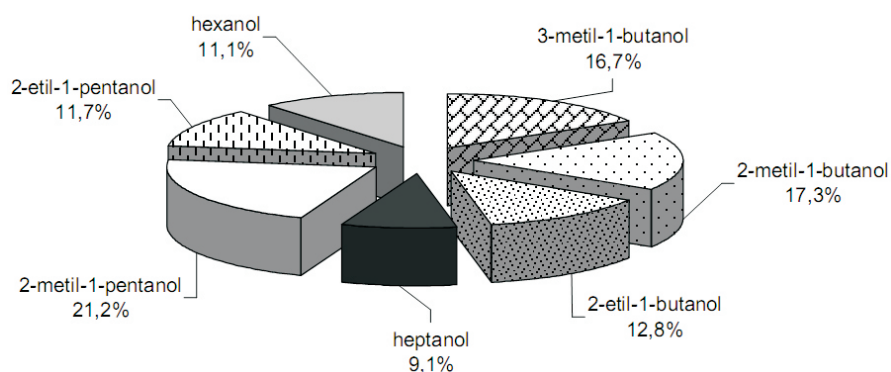


Fig. 4. Distribución de los productos de la hidrogenación de la nafta liviana proveniente de la Refinería El Palito en las mejores condiciones de operación, a las 76 horas de reacción.

4. Conclusiones

Se evidenció que los complejos hidrosolubles $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFMS})_2]$ y $\text{RuHCl}(\text{NCMe})(\text{TFFMS})_2$, son activos para las reacciones de hidroformilación e hidrogenación de las olefinas cortas presentes en la nafta proveniente de la refinería El Palito en medio bifásico, respectivamente; la cual presenta 350 p.p.m. de compuestos azufrados. La máxima conversión global alcanzada fue de 93,9 % de las olefinas alimentadas y un 59,8 % de los aldehídos hidrogenados a 72 h, 850 psi, 80 °C, S/C = 200/1 y 760 r.p.m. Estos productos oxigenados pueden ser utilizados como aditivos mejoradores de la calidad de las gasolinas, permitiendo nuevas formulaciones más amigables al ambiente y con el soporte de los beneficios de la catálisis bifásica.

5. Agradecimientos

Se agradece a PDVSA – Refinería El Palito – Gerencia Técnica, por haber facilitado muestras del corte de nafta liviano proveniente de su unidad de craqueo catalítico fluidizado y hacer posible la realización de este trabajo. Gracias a la Red CYTED Proyecto V-9, al C.I.Q. donde se realizó este trabajo y al CDCH-UC por su apoyo

logístico. También se hace especial agradecimiento al Comité Científico del XVII Encuentro Venezolano de Catálisis (EVC), por haber seleccionado el presente trabajo para su publicación en un número de la revista FARAUTE.

6. Bibliografía

Baricelli, P., E. Lujano, M. Modroño, A. Marrero, Y. García, A. Fuentes & R. Sánchez-Delgado, (2004). Rhodium-catalyzed hydroformylation of C6 alkenes and alkene mixture – a comparative study in homogeneous and aqueous-biphasic media using PPh_3 , TPPTS and TPPMS ligands. *J. Organometallic Chemistry*. 689(23): 3782-3792.

Baricelli, P., G. Morfes & D. Páez, (2001). Synthesis, characterization and catalytic activity of the water-soluble tungsten complex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})(\text{TPPMS})_2]$, $\text{TPPMS} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: the unprecedented transformation of the complex into a hybrid (homogeneous/heterogeneous) catalyst precursor during two-phase catalytic hydrogenation upon changes in reaction conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 176(1-2): 1-10.

Baricelli, P., G. Rodríguez, M. Rodríguez, E. Lujano & F. López-Linares, (2003). Synthesis, characterization and aqueous-biphase hydrogenation of olefins by the ruthenium complexes $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{TPPMS})_2$ and $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{TPPMS})_3$. *Appl. Catal. A: Gen.* 239(1-2): 25-34.

Baricelli, P., L. Izaguirre, J. López, E. Lujano & F. López-Linares, (2004). Synthesis, characterization and catalytic hydrogenation in aqueous-biphasic system of a new water soluble complex $\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{TPPMS})_3[\text{BF}_4]$. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 208(1-2): 62-72.

Baricelli, P., T. Ascanio, E. Lujano, L. Melean, M. Borusiak, F. López-Linares, L. Bastidas & M. Rosales, (2007). Aqueous biphasic catalytic hydrogenation of olefins and olefin mixtures by the $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$ complex, Pz = pyrazolate, TPPMS = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 278(1-2):107-111.

Gao, H. & R. Angelici, (1999). Combined homogeneous and heterogeneous catalysts, rhodium carbonyl thiolate complexes tethered on silica-supported metal heterogeneous catalysts: olefin hydroformylation and arene hydrogenation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145(1-2): 83-94.

González, A., (2007). Carbonilación homogénea y bifásica de olefinas constituyentes de corrientes de refinería. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo. Venezuela

Guanipa, V., (2007). Componentes mejoradores en la formulación de gasolinas. Revista Oficial del XIII COLAEIQ Ingeniería Química. Industria, Desarrollo y Medio Ambiente, N° 8.

Guanipa, V., L. Melean, M. Modroño, A. Gonza-

lez, M. Rosales, F. Lopez-Linares & P. Baricelli, (2009). Evaluation of the catalytic activity of the water-soluble organometallic complex $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})]_2$ in the hydroformylation of short-chain olefins in a refinery's naphtha cut. *Appl. Catal. A: Gen.* 358(2): 211-214.

Guanipa, V., R. Lujano, A. Bruss & P. Baricelli, (2006). Influencia de la presión y de la temperatura en las reacciones de hidroformilación del 1-hexeno empleando el complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})]_2$ en medio bifásico. *Revista Ingeniería UC.* 13 (1): 15-25.

Guanipa, V., R. Lujano, L. Melean, A. Bruss & P. Baricelli, (2006). Hidroformilación de olefinas cortas provenientes de una corriente de refinería empleando el complejo hidrosoluble $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})]_2$ en medio bifásico. *Revista Ingeniería UC.* 13 (2):

Joó, F. (2001). Aqueous Organometallic Catalysis, Kluwer Academia Publishers, London.

Joó, F., J. Kovács, A. Kathó, A. Bényei, T. Decuir, D. Darensbourg, A. Miedaner & D. Dubois, (1998). (Meta-sulfonatophenyl) diphenylphosphine, sodium SALT and its complexes with rhodium(I), ruthenium(II), iridium(I). *Inorg. Synth.* 32: 1-8.

Modroño, M., V. Guanipa, P. Baricelli & M. Rosales, (2008). Catalytic activity of the water soluble rhodium complex $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ in the biphasic hydroformylation reaction of olefin present in a light naphtha cut & Design of a pilot plant for the biphasic hydroformylation process of real naphtha with the aqueous soluble complex $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$. 16th International Sympo-

Newton W. & J. Searles. (1973). Preparation of some nitrile-ruthenium(II) complexes and their reactions with carbon monoxide. *Inorg. Chim. Acta*. 7: 349-352

Páez, D. (1997). Estado del arte, catálisis homogénea en agua: perspectiva industrial. *Visión Tecnológica, Intevep*. 4(2): 147-164.

Refinería El Palito, (2008). Reporte Técnico: Análisis de rutina y especiales de las naftas de FCC. Dpto. de Cromatografía. Venezuela.

Reyes, M., D. Mercades, B. Fontal, T. Suárez, R. Contreras & I. Romero, (2007). Hydroformylation of naphthas with a rhodium complex in biphasic médium. *React. Kinet. Catal. Lett.* 90 (2): 247-354

Sciarrino, N. & Z. Escalona, (2009). Evaluación de la actividad catalítica de los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFMS})_2]$ y $\text{RuHCl}(\text{CNMe})(\text{TFFMS})_2$ en las reacciones secuenciales de hidroformilación e hidrogenación de olefinas y naftas. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.

Varshavskii, Y. & T. Cherkasova, (1967). A simple method for preparing acetyl-acetonatodicarbonylrhodium (I). *Russ. J. Inorg. Chem.* 12: 899-902.

SÍNTESIS DE SBA-15 Y SU MODIFICACIÓN MEDIANTE INCORPORACIÓN DE 3-MERCAPTOPROPILTRIMETOXISILANO (MPTMS)

Synthesis of SBA-15 and its Modification by Incorporation of 3-Mercaptopropyltrimetoxisilane (MPTMS)

FREDDY IMBERT, YENNY GUERRERO, EDDER GARCIA, PEDRO RODRIGUEZ, ALVARO UZCÁTEGUI y MARLÍN VILLARROEL
Laboratorio de Cinética y Catálisis,
Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera,
Mérida 5101 – Venezuela.
imbert@ula.ve

Fecha de Recepción: 25/05/2009, **Fecha de Revisión:** 03/06/2010, **Fecha de Aceptación:** 06/07/2010

Resumen:

Se sintetizó la estructura mesoporosa tipo SBA-15, empleando el copolímero en bloque pluronic P123 (EO20PO70EO20) como agente director de estructura y el tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de silicio. La estructura SBA-15 se modificó mediante la incorporación *in situ* de grupos mercaptopropil (5, 10, 15, 20 % en peso) empleando como fuente el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS). Los sólidos fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno, IRFT, MEB, EDX, y ATG-DSC. La síntesis de SBA-15, y su modificación con MPTMS “*in situ*” fue exitosa. El aumento en el tiempo de cristalización conlleva a un aumento en el área superficial y tamaño de poro. La eficiencia en la incorporación de MPTMS fue cercana al 90 % del valor nominal. A medida que aumentó el contenido de MPTMS en el sólido, el área superficial y el diámetro de poro disminuyeron.

Palabras Clave: Mercaptopropil, pluronic P123, SBA-15

Abstract:

The mesostructure SBA-15 was synthesized, using the three block co-polymer pluronic P123 (EO20PO70EO20), as a structure directing agent and tetraethoxysilane (TEOS) as silicon source. The SBA-15 structure was modified by *in situ* incorporation of 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) (5, 10, 15, 20 % w/w) in the synthesis. The solids were characterized by nitrogen adsorption, FTIR, SEM, EDX and TGA-DSC. The synthesis of SBA-15 and its modification were successful. The increase in the crystallization time led to an increase in surface area and pore size. The MPTMS incorporation efficiency was 90 %. The surface area and pore size decreased as MPTMS loading increased.

Key words: Mercaptopropyl, pluronic P123, SBA-15

1. Introducción

La síntesis de estructuras mesoporosas funcionalizadas ha llamado poderosamente la atención en conexión con las aplicaciones en diferentes áreas, tales como aplicaciones ópticas (Huo *et al.*, 1997), intercambiador iónico (Jones *et al.*, 2003), catalizadores (Guerrero, 2008), separación de gases (Yun *et al.*, 2002), soportes de enzimas y adsorbentes selectivos de proteínas (Yiu *et al.*, 2001a, Yiu *et al.*, 2001b), etc. Su uso como adsorbente de cationes tóxicos de metales pesados y de contaminantes orgánicos es de especial interés (Frywell *et al.*, 1999; Brown *et al.*, 2000; Dai *et al.*, 2000; Inumaru *et al.*, 2000; Newalkar *et al.*, 2003). Se ha probado que los grupos tiol incorporados a sólidos mesoporosos, bien postsíntesis o via co-condensación, pueden actuar como sitios selectivos para cationes de metales pesados (Feng *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 2000; Bibby & Mercier, 2002; Kang *et al.*, 2004). Ha sido reportado (Feng *et al.*, 1997) que la concentración de mercurio en solución puede ser reducida a niveles inferiores a los límites establecidos por la agencia de protección del ambiente (U.S. Environment Protection Agency), empleando MCM-41 modificada con una monocapa de grupos tiol. Los materiales SBA-15 se sintetizan empleando surfactantes no-iónicos en medio ácido, son fases hexagonales bidimensionales, cuyo grupo espacial es p6mm (Zhao *et al.*, 1998). Estos materiales son muy estables hidrotérmicamente debido a la regularidad de su estructura y al espesor de su pared. El objetivo del presente trabajo es sintetizar la estructura SBA-15 de sílice pura, funcionalizarla *in situ* durante la síntesis con el grupo 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) y determinar el efecto de la cantidad de MPTMS sobre las propiedades texturales.

2. Experimental

2.1. Síntesis de la SBA-15

La síntesis de la SBA-15 se llevó a cabo por tratamiento hidrotérmico, de acuerdo al método reportado por (Zhao *et al.*, 1998). La mezcla de reacción estaba compuesta por: $6,9 \times 10^{-4}$ moles de copolímero; 0,041 moles de tetraetoxisilano (TEOS); 0,24 moles de HCl; 6,67 moles de H₂O. El tiempo de envejecimiento se varió (20, 72, 96, 120 h) a 40 °C y el tiempo de cristalización fue de 24 y 48 h a 100 °C, en reactor de acero con camisa de teflón.

2.2. Incorporación del grupo tiol “in situ”

La incorporación del grupo tiol *in situ* se llevó a cabo siguiendo el procedimiento, reportado por (Margolese *et al.*, 2000). La síntesis de estos sólidos se llevó a cabo bajo el método de co-condensación adicionando cantidades variables del 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) para obtener $MPTMS * 100 / (MPTMS + TEOS) = 5\%$, 10%, 15% y 20%. La mezcla de reacción estaba compuesta por: $6,9 \times 10^{-4}$ moles de copolímero; 0,24 moles de HCl; 6,67 moles de H₂O; X moles de tetraetoxisilano (TEOS); (0,041-X) moles de MPTMS. Donde X = 0,0389 (5%); 0,0369 (10%); 0,0349 (15%); 0,0328 (20%). Se indica entre paréntesis la cantidad deseada del grupo tiol en porcentaje (%), respecto a la masa total del catalizador.

2.3. Caracterización

2.3.1. Fisisorción de nitrógeno

Para la toma de las isothermas de adsorción-

desorción de nitrógeno, área superficial, volumen de poro y diámetro de poro, se utilizó un sistema de adsorción de gases ASAP 2010 de micromeritics. Muestras de 0,1g fueron pretratadas por un período de 4 horas a 350 °C, en alto vacío. Las presiones relativas (p/po) variaron entre 0,001 y 0,98 a 77 K.

2.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Para estos análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca Hitachi, modelo S-2500, provisto de un espectrómetro de rayos-X por dispersión de energía (EDX) marca Kevex modelo Delta-3. Para la realización de los análisis de EDX se esparcieron ~ 3 mg de la muestra sobre una cinta adhesiva de grafito adherida al porta muestra. Para obtener las imágenes de MEB, la muestra se dispersó en etanol al 98 %, se colocó en un baño ultrasónico por 2 minutos y se dejó reposar. Seguidamente se tomaron unas gotas de la solución y se dejó secar sobre el porta muestra. La muestra se recubrió con plata por 80 s, en un recubridor iónico marca SPI.

2.3.3. Técnicas termoprogramadas

Los análisis termogravimétricos (TGA), térmico-diferencial (DTA) y barrido diferencial calorimétrico (DSC) para el mesoporoso SBA-15 se realizaron simultáneamente en un analizador térmico marca TA Instruments, modelo SDT Q600. Para el análisis se tomaron aproximadamente 7 mg de muestra y se sometió a una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta 800 °C en un flujo de aire de 100 ml/min.

2.3.4. Espectroscopia Infrarroja

Para los análisis por espectroscopia infrarroja

con transformada de Fourier, una pequeña parte de la muestra se diluyó en KBr, triturándola y mezclándola en un mortero de Agata. Posteriormente, se tomó una pequeña parte de la mezcla y se sometió a alta presión en un troquel adecuado, esto con la finalidad de formar la pastilla de la muestra lo más transparente posible. Finalmente se tomaron los espectros infrarrojos con un mínimo de 20 barridos. Los espectros infrarrojos se tomaron en un espectrofotómetro con transformada de Fourier, marca Perkin Elmer, modelo FT-IR 1725X.

3. Resultados y Discusión

3.1. Análisis químico elemental

El análisis químico se llevó a cabo mediante la técnica de la energía dispersiva de rayos X (EDX), así se obtuvo información tanto del contenido de los elementos como de la relación atómica de S/Si y el porcentaje de incorporación de tiol en los catalizadores. En la tabla 1 están dados los resultados obtenidos por EDX de las relaciones atómicas S/Si experimentales junto con los valores teóricos (nominales) y la eficiencia (η , %) en la incorporación del MPTMS, estos valores son un promedio de tres medidas en tres zonas de cada muestra.

El análisis de EDX muestra que estos sólidos son homogéneos, ya que los valores de los porcentajes atómicos tienen poca dispersión al comparar las 3 zonas de análisis para cada catalizador. Además, estos resultados indican que el rendimiento en la incorporación del tiol fue cercano al 90 %, excepto para una muestra en la que se obtuvo 80 %, lo cual es similar o superior al rendimiento del tiol reportado en la literatura (Malero *et al.*, 2002; Margolese *et al.*, 2000; Wei *et al.*, 2005).

MPTMS, %	S/Si _{teori}	S/Si _{exp}	η, %
5	0,05	0,043	87
10	0,10	0,08	80
15	0,15	0,14	93
20	0,20	0,16	88

Tabla 1. Análisis químico mediante EDX de los sólidos con distintos porcentajes de incorporación del grupo mercaptopropil metoxisilano (MPTMS).

3.2. Espectroscopia Infrarroja

El análisis de espectroscopia infrarroja para el mesoporoso de sílica pura muestra los picos característicos de los enlaces Si-O-Si: las bandas alrededor de 1220, 1070 cm^{-1} son atribuidas a los modos de estiramiento asimétricos, 794 cm^{-1} asignadas a los modos de estiramiento simétricos y 471 cm^{-1} debido al balanceo de los enlaces Si-O-Si de la red de sílice condensada y un pico alrededor de 960 cm^{-1} correspondientes a los grupos silanol (Si-OH) (Saikia *et al.*, 2006). La banda alrededor de 3400 cm^{-1} y el fuerte pico alrededor de 1630 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de flexión y estiramiento, respectivamente, del agua absorbida en estos sólidos (Chen *et al.*, 2008).

En los espectros de infrarrojo, de los sólidos modificados mediante la incorporación del grupo MPTMS (Fig. 1), se observan las bandas características de la sílica pura, y se confirma la incorporación de los grupos orgánicos, a través de la presencia de una banda débil alrededor de 2850-3000 cm^{-1} , que es atribuida a la vibración de flexión de los grupos metilenos, las bandas alrededor de

1200-1250 cm^{-1} y 680-690 cm^{-1} asignadas a los enlaces Si-C de los grupos MPTMS, sin embargo, la banda en 1200-1250 cm^{-1} se encuentra solapada con las bandas anchas del enlace Si-O-Si. La banda asignada en la literatura al enlace S-H (débil en 2575 cm^{-1}), y que según algunos autores (Feng *et al.*, 1997; Saikia *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2008,) no se observa claramente, en nuestros espectros está ausente.

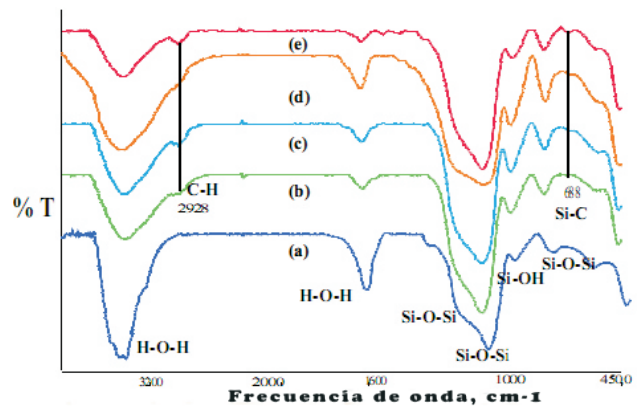


Fig. 1. Espectros IR de los sólidos sintetizados SBA-15-pr-SH: (a) 0 %, (b) 5%, (c) 10 %, (d) 15%, (e) 20%.

3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA), térmico-diferencial (DTA) y barrido calorimétrico (DSC)

El análisis térmico para los sólidos mesoestructurados tipo SBA-15 de sílice pura (calcinados a 520 °C por 10 h, con un flujo de oxígeno de 60 ml/min), mostró un pico endotérmico intenso, en el DSC, a 68 °C, debido a la desorción de agua, correspondiente, en el TGA, a una pérdida del 14,3% (Zhao *et al.*, 1998b; Guerrero, 2008; Margolese *et al.*, 2002).

En el TGA-DTA-DSC de los sólidos preparados, con diferentes cantidades del grupo mercaptopropil, se observan dos procesos térmicos en el DSC acompañados de pérdidas de masa (Fig. 2).

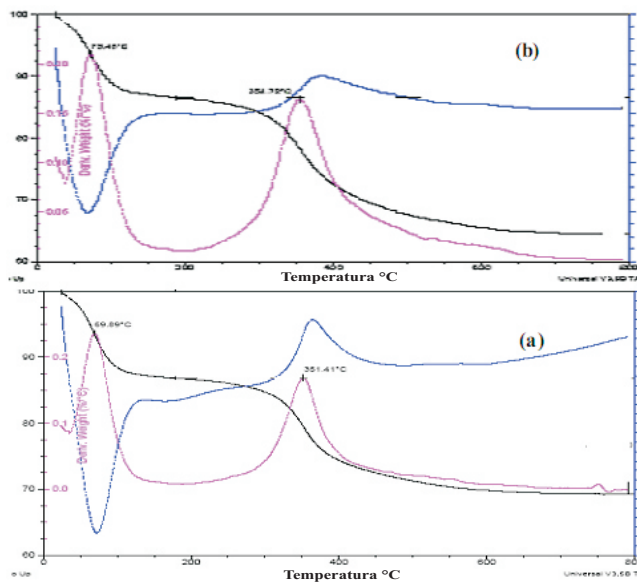


Fig. 2. TGA(curva negra)-DTA(curva rosada)-DSC(curva azul) para los sólidos con distintos porcentajes de incorporación del grupo mercaptopropil. $MPTMS \cdot 100 / (MPTMS + TEOS) =$ (a) 5%, (b) 10%.

La primera pérdida de masa corresponde a la desorción del agua con un pico endotérmico en el DSC a una temperatura alrededor de 68 °C, similar a la que aparece en el SBA-15 puro. La segunda pérdida de masa coincide con un pico exotérmico atribuido a la descomposición del grupo mercaptopropil a la temperatura de 350 °C, confirmando la incorporación del grupo MPTMS a la estructura del mesoporoso. Además, se observa que no quedaron residuos de surfactantes en el sólido, puesto que no aparece el pico correspondiente. Lo que indica que la extracción del surfactante con etanol fue muy efectiva, y no afectó al MPTMS incorporado.

3.4. Fisisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K para los sólidos obtenidos se presentan en la Fig. 3A. En todos los casos las isothermas son tipo IV y presentan histéresis a altas presiones

relativas ($p/p_0 = 0,6-0,8$), indicando la presencia de sólidos mesoporosos. Las isothermas de adsorción y desorción de los sólidos mesoporosos sintetizados empleando 20 h de envejecimiento seguido de 24 h o 48 h de cristalización presentan una histéresis bien definida y reflejan una alta porosidad. Mientras, que los sólidos con tiempos de envejecimiento distintos (72, 96, 120 h) muestran isothermas de adsorción y desorción con una histéresis menos definida.

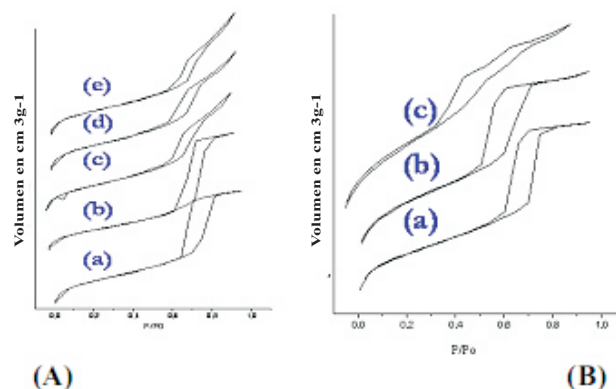


Fig. 3. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de los sólidos mesoporosos A) sintetizados en las siguientes condiciones: (a) 20h de envejecimiento y 24 h de cristalización, (b) 20h de envejecimiento y 48 h de cristalización, (c) 72 h de envejecimiento (d) 96 h de envejecimiento, (e) 120 h de envejecimiento todas a 24 h de cristalización. B) Modificados in situ con las siguientes cantidades de MPTMS: (a) 5%, (b) 10% y (c) 20%.

En la Tabla 2 se muestran las áreas superficiales específicas (AS) determinadas mediante el método de BET, el diámetro (Dp) y el volumen de poro (Vp) determinados por el método de BJH. Se observa que al aumentar el tiempo de cristalización de 24 a 48 h las áreas superficiales, el volumen y el diámetro de poro aumentan.

Se ha propuesto que altas temperaturas y/o largos tiempos de reacción, conducen a diámetros de poro más grandes y paredes de sílices más delgadas, lo cual puede ser causado por la protonación

SBA-15		A _s (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
t _e , h	t _c , h			
20	24	639	0,77	6,32
20	48	685	0,88	7,29
72	24	650	0,74	6,51
96	24	644	0,73	6,41
120	24	752	0,93	6,68

Tabla 2. Área superficial, volumen de poro y diámetro de poro para los sólidos de SBA-15

o por la dependencia de la hidrofiliidad con la temperatura del bloque poli óxido de etileno (EO) del copolímero bajo condiciones ácidas de síntesis (Zhao *et al.*, 1998a; Zhao *et al.*, 1998b), o por combinación de ambas. En solución ácida, se espera que, el bloque EO hidrofílico interaccione con la sílica protonada y se asocie estrechamente con la pared inorgánica, en vez del bloque PO (poli óxido de propileno) del copolímero que es más hidrofóbico. Al aumentar la temperatura se produce un incremento en la hidrofobicidad del bloque EO (Zhao *et al.*, 1998a, Zhao *et al.*, 1998b) y por lo tanto hay una disminución de las longitudes del segmento EO que esta asociado con la pared de sílice. Esto tiende a incrementar el volumen hidrofóbico de los agregados del surfactante, resultando en un incremento en el tamaño de poro.

3.5. SBA-15 modificada “in situ” con el grupo MPTMS

Las isothermas de adsorción/desorción de N₂ para las muestras modificadas mediante la incorporación de MPTMS son tipo IV y muestran una histéresis, indicando la existencia de mesoporosidad en la estructura como se observa en la figura 3B. Las isothermas de adsorción/desorción, para los sólidos con 5% y 10% del MPTMS incorporado, muestran una histéresis bien definida y

una alta porosidad, mientras que al aumentar la cantidad de MPTMS al 20%, la isoterma de adsorción/desorción muestra una histéresis más pequeña y menos definida. La cantidad adsorbida de N₂ y la presión relativa disminuye (p/po= 0,75 a 0,3), indicando que a mayor contenido de MPTMS incorporado menor porosidad, de acuerdo con lo reportado en la literatura (Wei *et al.*, 2005; Hodgkins *et al.*, 2005). En efecto, a medida que aumenta la carga de MPTMS en el sólido desde 0 hasta 20 %, el área superficial disminuye desde 639 hasta 450 m²/g, el volumen de poro desde 0,78 hasta 0,41 cm³/g y el diámetro de poro desde 6,3 hasta 3,8 nm, como se observa en la Fig. 4.

El cambio en el tamaño del poro, con la adición del grupo tiol, se puede explicar de la siguiente manera: el metoxi terminal del MPTMS puede condensarse con el TEOS para formar la estructura inorgánica y la cadena del mercaptopropil reacciona con el copolímero por vía puentes de hidrógeno para formar la estructura organizada. Al remover el templante, las cadenas del mercaptopropil pueden reorganizarse para actuar como funcionalidades orgánicas unidas que sobresalen de las paredes inorgánicas de los canales del poro (Burkert *et al.*, 1996; Hodgkins *et al.*, 2005; Sayari *et al.*, 2001), de esta manera se produce la ocupación del espacio dentro del poro y el aumento gradual del grosor de la pared del poro. Al aumentar la cantidad del MPTMS introducido, mayor espacio del poro será ocupado y de esta manera se obtienen diámetros de poros más pequeños (Wei *et al.*, 2005).

5. Análisis morfológico (MEB)

Las micrografías de microscopia electrónica de barrido revelan que los sólidos sintetizados de sílica pura y los modificados mediante la incor-

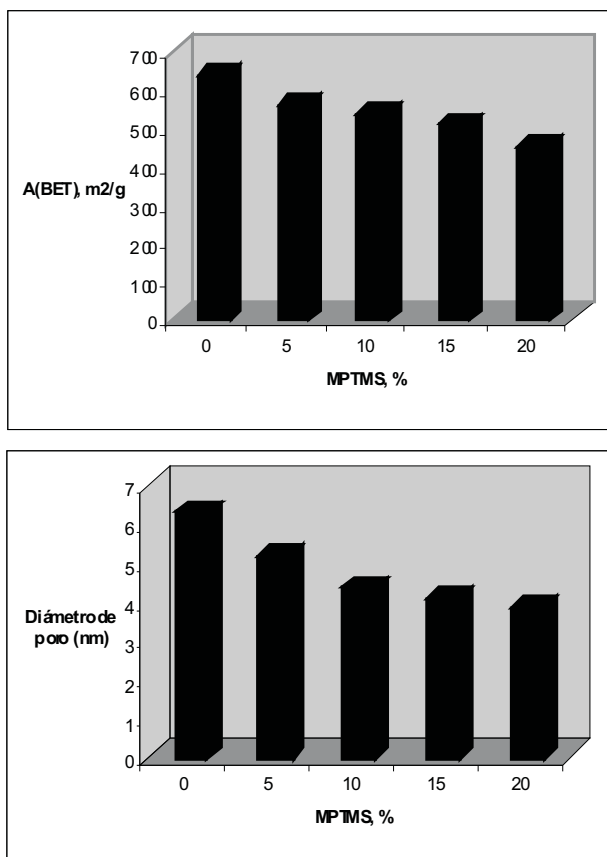


Fig. 4. Área superficial (a) y Diámetro de poro (b) vs MPTMS (%)

poración del grupo MPTMS en la estructura, son similares a los reportados en la literatura para sólidos mesoestructurados tipo SBA-15 (Zhao *et al.*, 1998a; Zhao *et al.*, 1998b). La morfología recuerda la forma de un aglomerado de cuerdas con tamaños uniformes (Fig. 5). Esta morfología se mantiene independientemente del tiempo de cristalización o de la concentración de MPTMS en la estructura.

4. Conclusiones

La síntesis de SBA-15, y su modificación con MPTMS “in situ” durante la síntesis fue exitosa. El incremento en el tiempo de cristalización condujo a un aumento en el área superficial y tamaño de poro.

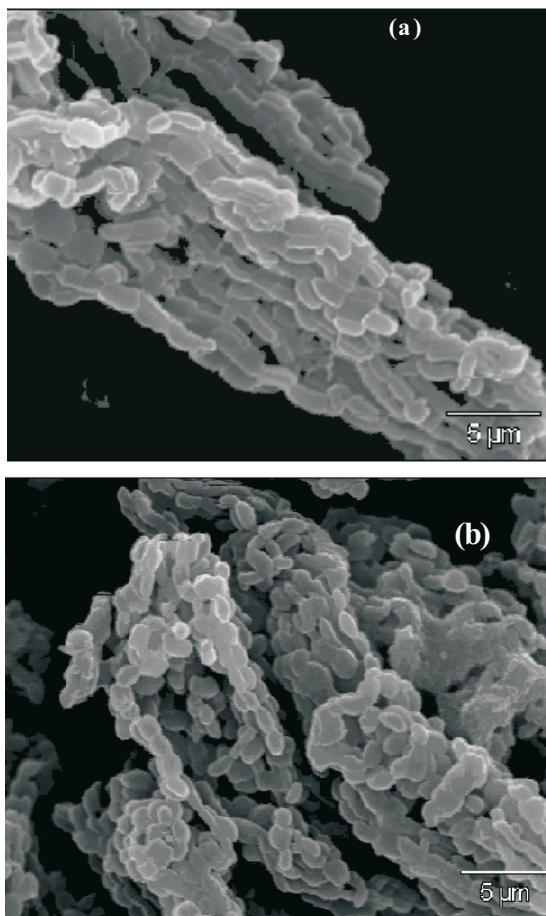


Fig. 5. Micrografías de MEB de los mesoporosos SBA-15 sintetizados con 20 h de envejecimiento y 24 h de cristalización: (a) silica pura y (b) con 15% MPTMS.

La eficiencia de la incorporación de MPTMS fue cercana al 90 % del valor nominal. A medida que aumentó el contenido de MPTMS en el sólido, el área superficial y el diámetro de poro se reducen.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del CDCHT-ULA a través de los proyectos C-1460-07-08-A y C-1573-08-08-F. También agradecen al Sr. Jorge Fernández por los análisis de MEB-EDX.

6. Bibliografía

Bibby A. & L. Mercier. (2002). Mercury(II) Ion Adsorption Behavior in Thiol-Functionalized Mesoporous Silica Microspheres. *Chem. Mater.* 14(4): 1591–1597.

Brown, J., R. Richer & L. Mercier. (2000). One-step synthesis of high capacity mesoporous Hg^{2+} adsorbents by non-ionic surfactant assembly. *Micropor. Mesopor. Mater.* 37(1-2): 41–48.

Burkert, S., S. Sims & S. Mann. (1996). Synthesis of hybrid inorganic–organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chem. Commun.* 11: 1367-1368.

Chen, C., S. Cheng & L. Jang. (2008). Dual-functionalized large pore mesoporous silica as an efficient catalyst for bisphenol-A synthesis. *Micropor. Mesopor. Mater.* 109 (1-3): 258-270.

Dai, S., M. Burleigh, Y. Ju, H. Gao, J. Lin, S. Pennycook, C. Barnes & Z. Xue. (2000). Hierarchically Imprinted Sorbents for the Separation of Metal Ions. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (5): 992–997.

Feng, F., G. Fryxell, L. Wang, A. Kim, J. Liu & K. Kemner. (1997). Functionalized Monolayers on Ordered Mesoporous Supports. *Science.* 276: 923–926.

Fryxell, G., J. Liu, T. Hauser, Z. Zie, K. Ferris, S. Mattigod, M. Gong & R. Hallen. (1999). Design and Synthesis of Selective Mesoporous Anion Traps. *Chem. Mater.* 11(8): 2148–2154.

Guerrero, Y. (2008). Síntesis de materiales mesoporosos tipo SBA-15 y su modificación mediante incorporación de 3-mercaptopropil trimetoxi silano (MPTMS). Trabajo Especial de

Grado. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.

Hodgkins, R., A. Garcia-Bennett & P. Wright. (2005). Structure and morphology of propylthiol-functionalised mesoporous silicas templated by non-ionic triblock copolymers. *Micropor. Mesopor. Mater.* 79(1-3): 241-252.

Huo, Q., D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S. Buratto, G. Stucky, S. Schacht & F. Schüth. (1997). Room temperature growth of mesoporous silica fibers: A new high-surface-area optical waveguide. *Adv. Mater.* 9 (12): 974-355.

Inumaru, K., J. Kiyoto & Sh. Yamanaka. (2000). Molecular selective adsorption of nonylphenol in aqueous solution by organo-functionalized mesoporous silica. *Chem. Commun.* 11: 903–904.

Jones, M., R. Raja, J. Tomas & B. Johnson. (2003). A new approach to the design of heterogeneous single-site enantioselective catalysts. *Top. Catal.* 25 (1-4): 71-80.

Kang, T., Y. Park & J. Yi. (2004). Highly Selective Adsorption of Pt^{2+} and Pd^{2+} Using Thiol-Functionalized Mesoporous Silica. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (6): 1478–1484.

Liu, A., K. Hidajat, S. Kawi & D. Zhao. (2000). A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions. *Chem. Commun.* 13: 1145–1146.

Malero, J., G. Stucky, R. Grieken & G. Morales. (2002). Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups. *J. Mater. Chem.* 12(6): 1664-1669.

- Margolese, D., J. Melero, S. Christiansen, B. Chmelka & G. Stucky. (2000). Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chem. Mater.* 12 (8): 2448-2459.
- Newalkar, B., N. Choudary, U. Turaga, R. Vijayalakshmi, P. Kumar, S. Komarneni & T. Bhat. (2003). Adsorption of light hydrocarbons on HMS type mesoporous silica. *Micropor. Mesopor. Mater.* 65(2-3): 267-276.
- Saikia, L., D. Srinivas & P. Ratnasamy. (2006). Chemo-, regio- and stereo-selective aerial oxidation of limonene to the endo-1,2-epoxide over Mn(Salen)-sulfonated SBA-15. *Appl Catal., A. Gen.* 309 (1): 144-154.
- Sayari, A. & S. Hamoudi. (2001). Periodic Mesoporous Silica Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. *Chem. Mater.* 13(10): 3151-3168.
- Wei, Q., Z. Nie, Y. Hao, Z. Chen, J. Zou & W. Wang. (2005). Direct synthesis of thiol-ligands-functionalized SBA-15: Effect of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane concentration on pore structure. *Materials Letters.* 59 (28): 3611-3615.
- Yiu, H., P. Wright & N. Botting. (2001a). Enzyme immobilisation using SBA-15 mesoporous molecular sieves with functionalised surfaces. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 15 (1-3): 81-92.
- Yiu, H., C. Botting, N. Botting & P. Wright. (2001b). Size selective protein adsorption on thiol-functionalised SBA-15 mesoporous molecular sieve. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3(15): 2983-2985.
- Yun, J., T. Düren, F. Keil & N. Seaton. (2002). Adsorption of Methane, Ethane, and Their Binary Mixtures on MCM-41: Experimental Evaluation of Methods for the Prediction of Adsorption Equilibrium. *Langmuir.* 18(7): 2693-2701.
- Zhao, D., J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka & G. Stucky. (1998a). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science.* 279: 548-552.
- Zhao, D., J. Feng, Q. Huo, G. Stucky & B. Chmelka. (1998b). Hydrothermally stable mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (24): 6024-6036.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS Y CARBUROS DE METALES DE TRANSICIÓN DE LOS GRUPOS 4, 5 Y 6 (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo) PARA HDS DE C₄H₄S

Synthesis and Characterization of Nitrides and Carbides of Groups 4, 5 and 6 Transition Metals (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo) for HDS of C₄H₄S

ILIANA HERNÁNDEZ¹, MINELA MONCADA¹, ELIZABETH GARCÍA¹, YRAIDA DIAZ¹, ROSEVELYN SERRANO², FREDY ARENAS², ALBERTO ALBORNOZ¹ y JOAQUÍN L. BRITO¹

¹ Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies / Centro de Química / Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), apartado 21.827, Caracas 1020-A, Venezuela. ² Departamento de Tecnología de Materiales / Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio” (IUT-RC), apartado 40347, Caracas 1040-A, Venezuela.

joabrito, ygdiaz@ivic.ve, fredaren@cantv.net, rosevelyn.serrano@gmail.com

Resumen

Se prepararon carburos y nitruros de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo mediante los siguientes métodos: nitruración directa por reducción a temperatura programada (amonólisis); reducción-nitruración; carbonitruración; carboreducción; y reacción cíclica con Mg. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), área superficial BET (ASE), espectroscopía fotoelectrónica (XPS), microscopía electrónica de barrido (MEB) y se evaluaron catalíticamente en hidrodeshulfuración (HDS) de C₄H₄S a presión atmosférica y temperatura de 400 °C. DRX mostró que se obtuvieron fases carburadas y nitradas, confirmadas a nivel superficial por XPS. ASE presentó valores en el rango de 14 a 67 m²/g para los carburos y de 10 a 265 m²/g para los nitruros. MEB evidenció tamaños de partícula de orden sub-micrométrico. Se observó actividad catalítica en HDS para los sólidos de Ti, V, Cr y Mo siendo los más activos el V₈C₇ y Mo₂N.

Palabras Claves: Carburos, Hidrotratamiento, Hidrodeshulfuración, Nitruros.

Abstract

Transition metal (Ti, Zr, V, Nb, Cr, and Mo) carbide and nitride catalysts were synthesized by the following methods: direct nitriding by temperature programmed reduction (ammonolysis), reduction-nitriding; carbonitriding; thermal carboreduction; and Mg cyclic reaction. The produced solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET specific surface area measurements (SSA), photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and evaluated in C₄H₄S hydrodesulfurization (HDS) at 400 °C under normal pressure. X-ray diffraction results showed that the carbides and nitrides were obtained and this was additionally confirmed at surface level by XPS. The SSA values ranged from 14 to 67 m²/g for carbides and between 10 and 265 m²/g for nitrides. Scanning electron microscopy allowed the visualization of the sub-micrometric particle sizes. The carbides and nitrides of Ti, V, Cr and Mo showed HDS catalytic activity, being V₈C₇ and Mo₂N the most active.

Key words: Carbides, Hydrotreatment, Hydrodesulfuration, Nitrides.

1. Introducción

En el campo de la investigación de nuevos catalizadores para procesos de refinación se ha despertado el interés por el estudio de las propiedades catalíticas de los carburos y nitruros de los metales de transición para ser empleados en diversas reacciones, como las de hidrotreatmento entre otras. Muchos de los resultados obtenidos coinciden en que el comportamiento de estos sólidos durante la reacción, radica en sus altas estabildades térmicas y en los defectos en forma de vacancias, que aportan propiedades fisicoquímicas adecuadas, convirtiéndolos en potenciales sustitutos de los metales nobles del grupo VIII que son empleados comúnmente en esta área (Yao *et al.*, 2008). Las características superficiales del sólido y en consecuencia su selectividad y rendimiento al ser empleado en hidrotreatmento dependen de los métodos de síntesis. Convencionalmente tanto los nitruros como los carburos se han obtenido mediante reacciones sólido-sólido, preparación conocida como método cerámico o metalúrgico en el cual se hacen mezclas mecánicas de los elementos o de los óxidos metálicos con carbono para su posterior síntesis, lo cual involucra su calentamiento a altas temperaturas (>1500 °C) por tiempos prolongados de reacción con la finalidad de conseguir fases únicas muy puras que sin embargo exponen una baja área superficial (Toth, 1971) . Otros métodos de fabricación involucran procesos de mezclado mecánico controlados (Lohse *et al.*, 2007), nitruración de TiO_2 con NH_3 o amonólisis, carboreducción (Hellmann & Stubican, 2002), entre otros.

Los carburos y nitruros de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo son usados frecuentemente como materiales resistentes al desgaste para recubrimiento de

herramientas (TiC) y para la producción de cermets (TiN) (Feng *et al.*, 2004; Woo *et al.*, 2007); como recubrimientos para aceros de herramientas (ZrC y ZrN); además de poseer resistencia química para ser usados en catálisis (Bharat *et al.*, 2003), (Singh *et al.*, 2009); como importantes catalizadores (VN y VC) conocidos por su estabilidad y selectividad (Hellmann & Stubican, 2002); como materiales resistentes a la corrosión y al desgaste (NbC y NbN); como cerámicas estructurales (CrC y CrN), catalizadores, fases duras en aceros, dispositivos microelectrónicos, entre otros (Zhu *et al.*, 2001). Especialmente, el Mo_xC ha ganado cada vez más importancia en el área catalítica debido a su alta estabilidad térmica y para el Mo_xN se ha reportado un comportamiento satisfactorio en reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación, isomerización, hidrodesulfurización e hidrotreatmento (Yao, 2009).

Este trabajo tiene como finalidad la producción de carburos y nitruros de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo a través de metodologías sencillas y productivas, así como su caracterización fisicoquímica para ser empleados como catalizadores en la reacción de hidrodesulfurización de tiofeno, con la finalidad de aportar metodologías rentables que puedan ser aplicables a nivel industrial.

2. Parte Experimental

2.1. Materiales y Métodos

El carburo y el nitruro de titanio se obtuvieron a partir de la mezcla mecánica de TiO_2 (Merck, 99%) con carbón activado (CA, Merck, 99%) bajo relación 1:3 en un molino giratorio LabMill-8000 a 60 RPM durante 4 h. Para el caso del carburo, la mezcla

obtenida se colocó en una caja de grafito dentro en un horno tubular Lindbergh y se sometió a un tratamiento térmico por carboreducción en atmósfera de Ar bajo flujo de 500 ml/min, aumentando la temperatura hasta 1500 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, y con un tiempo de permanencia de 90 min. En el caso del nitruro, la mezcla mecánica fue sometida a un tratamiento térmico por amonólisis en un horno tubular Thermolyne 2110 bajo corriente de NH₃ a razón de 100 ml/min, con velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar 900 °C y tiempo de permanencia a esta temperatura de 360 min. En la preparación del carburo de circonio, la mezcla mecánica del nitrato de circonilo pentahidratado y magnesio (relación molar Mg/sal = 4,4) se colocó en una cesta de cuarzo que se introdujo en un reactor horizontal bajo flujo de Ar/O₂ a 100 ml/min hasta 450 °C, posteriormente el gas fue sustituido por CH₄ a 100 ml/min, calentándose hasta 750 °C a 20 °C/min. El nitruro de circonio se obtuvo a partir de un proceso de reducción-nitruración empleando CH₄-NH₃ como gases de síntesis y Mg como agente reductor. El sólido amorfo (SA), obtenido de Zr[OCH(CH₃)₂]₄((CH₃)₂CHOH) se mezcló con cintas de magnesio (relación molar Mg/SA = 2,2) colocándose en una cesta de cuarzo en un reactor horizontal, bajo flujo de 2,7 % de CH₄/balance NH₃ (411 ml/min) hasta alcanzar 950 °C a 20 °C/min manteniéndose por un lapso de 360 minutos. Finalmente, se dejó enfriar hasta 650 °C y se enfrió bruscamente sobre agua.

Para la síntesis del carburo de vanadio se usó el método de la carburación directa de la sal de NH₄VO₃ (Merck, 99%) en un reactor de cuarzo de lecho fijo bajo corriente de 20% CH₄/balance H₂, flujo de 100 ml/min, con velocidades de calenta-

miento de 10 °C/min hasta 400 °C y de 5 °C/min hasta 980 °C por 120 min. Mientras que para el nitruro de vanadio los precursores de NH₄VO₃ (Merck, 99%) y carbón activado C (CA, Merck, 99 %) fueron mezclados por disolución y suspensión en agua desionizada caliente a una relación molar NH₄VO₃:C=2:5. La carbonitruración a 1100°C durante 60 min se realizó en un horno tubular de alúmina con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y flujo de N₂ de 480 ml/min (Serrano *et al.*, 2008 b; Serrano *et al.*, 2008 c). El carburo de niobio se sintetizó a partir de NH₄(NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂)(H₂O)_n (CBMM, 99%), por carburación directa partiendo del nitruro de niobio, bajo una atmósfera 20%CH₄/balance H₂ con un flujo de 100 ml/min y velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 800 °C, esta temperatura se mantuvo por 120 minutos. Mientras que el nitruro de niobio que sirvió de material de partida se obtuvo por amonólisis directa bajo flujo de 100 ml/min de NH₃ y dos rampas de calentamiento: la primera a 10 °C/min hasta 250 °C seguido de una velocidad de 3 °C/min hasta la temperatura final de tratamiento de 800 °C, manteniéndose por 120 minutos (García *et al.*, 2008).

El nitruro y carburo de cromo fueron preparados a partir de la nitruración y carburación directa de la sal de Cr(NO₃)₃×9H₂O en atmósferas de NH₃ y 20% CH₄/balance H₂; bajo flujo de 100 ml/min con velocidades de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar 250 °C y de 3 °C/min hasta 800 °C y tiempos de permanencia a esta temperatura de 60 y 120 minutos, respectivamente. El carburo de Mo sintetizado por el método de carburación directa partiendo del nitruro de molibdeno preparado, se sintetizó bajo una mezcla 20 % CH₄/balance H₂ con un flujo de 100 ml/min y velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar la temperatura de 700 °C por un tiempo de residencia de 120 minutos. El nitruro de molibdeno se obtuvo por el método de amonólisis directa, partiendo de

de $(\text{Nh}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 4\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 83-87%) bajo flujo de 100ml/min de NH_3 y velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 700 °C, por un período de 120 minutos.

Luego de concluidos los tratamientos térmicos y dejar enfriar hasta temperatura ambiente, se procedió a pasivar los sólidos con una mezcla 1 %v/v O_2/Ar con flujo de 50 ml/min por 30 min con el objetivo de evitar que los sólidos, que son pirofóricos, reaccionaran violentamente al ser expuestos a la atmósfera y de esta manera acondicionarlos para las etapas de caracterización y evaluación catalítica.

2.2. Caracterización fisicoquímica y medidas de actividad catalítica

Las fases cristalográficas fueron determinadas a partir de patrones de difracción de DRX, obtenidos en un equipo Siemens D-5005 con radiación Cu-K α . Las medidas de área superficial a partir de N_2 a -196 °C, de los sólidos previamente desgasificados, se obtuvieron en un analizador de absorción de gas marca Quantachrom, modelo Quantasorb. Su superficie fue calculada por el método BET. Para los análisis de MEB se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 en modo de imagen de electrones secundarios (ES), para determinar las características microestructurales de los cristalitas obtenidos. Las muestras analizadas por MEB fueron previamente recubiertas con oro en un vaporizador iónico Baltec SCD- 050. Los espectros fotoelectrónicos (XPS) se realizaron en un equipo marca VG Scientific modelo Escalab 220i-XL. El ajuste de las señales obtenidas (“deconvolución”) se hizo con ayuda del software XPSPEAK 4.0.

Se realizaron pruebas de actividad catalítica

en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (HDS) a presión atmosférica en un reactor de flujo continuo, como ha sido descrito en trabajos previos (Laine *et al.*, 1985), luego de la presulfuración in situ de las muestras a 300 °C con una mezcla CS_2/H_2 a 100 ml/min durante 2 horas. Los productos generados en la reacción de HDS de $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ a 400 °C se identificaron por cromatografía de gases usando una columna empacada Porapak 80/100 de 0,91 m de largo instalada en un cromatógrafo de gases Varian 3700 con detector FID. Se tomaron muestras cada 8 min en un tiempo total de reacción de 120 min y se analizaron conociendo los tiempos de retención y los factores de respuesta, previamente determinados con sustancias patrones.

3. Resultados y discusión

3.1. Nitruros de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo

Los patrones de DRX presentados en las Figs. 1(a), 1(d), 1(e), 1(f) muestran las señales atribuibles a las fases de TiN (JCPDS 38-1420), NbN (JCPDS 71-0162), CrN (JCPDS 11-0065), Mo_2N (JCPDS 75-1150), las cuales fueron sintetizadas por el método de nitruración directa (amonólisis). Por otra parte, los sólidos preparados por los métodos de reducción-nitruración y carbonitruración mostraron fases de ZrN (JCPDS 31-1493) y VN (JCPDS 35-0768), Figs. 1(b) y 1(c), respectivamente (Powder Diffraction File, 1999). Las reflexiones atribuibles al óxido de magnesio según la tarjeta JCPDS 77-2364 en los ángulos 2 θ : 43,3; 62,7 y 79,0 son producto de residuos presentes posteriores al lavado de la muestra con HCl. En general, los nitruros sintetizados mostraron estructura cristalina cúbica centrada en la cara (fcc) a excepción al nitruro de molibdeno que mostró fase tetragonal (t).

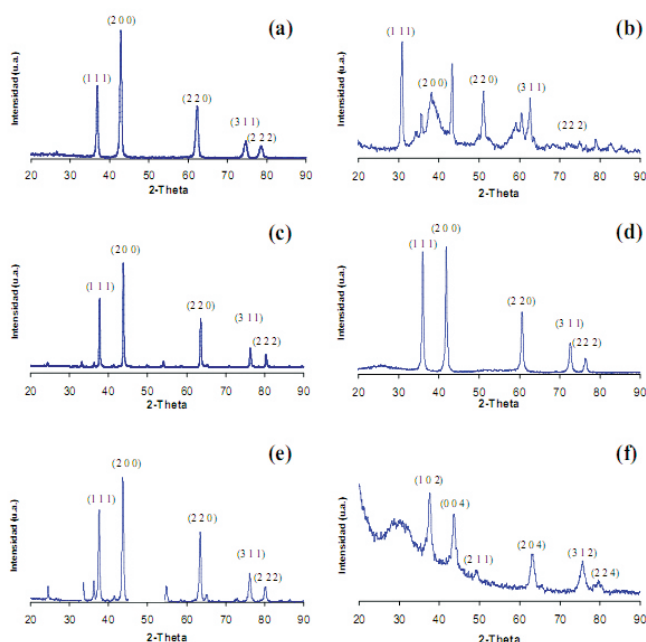


Fig. 1. Patrones DRX de los nitruros. (a) TiN, (b) ZrN, (c) VN, (d) NbN, (e) CrN, (f) Mo₂N

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los resultados obtenidos de la caracterización de las propiedades físicas de los sólidos mediante las técnicas de DRX y adsorción física de N₂ usada en la determinación del área superficial de los catalizadores mediante el método de BET.

Muestra Nitruada (flujo, veloc. cal., Temp. final)	DRX *	ASE **
Ti (100 ml/min, 5 °C, 900 °C)	TiN	161
Zr (411 ml/min, 20 °C, 950 °C)	ZrN	265
V (480 ml/min, 10 °C, 1100 °C)	VN	77
Nb (100 ml/min, 3 °C, 800 °C)	NbN	35
Cr (100 ml/min, 3 °C, 800 °C)	CrN	27
Mo (100 ml/min, 3 °C, 700 °C)	Mo ₂ N	10

* Fases detectadas en el difractograma de polvo

** Área Superficial Específica en m²/g

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los nitruros de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo

Los nitruros sintetizados por amonólisis mostraron valores de ASE por el método BET en un rango de 10 a 161 m²/g siguiendo el orden

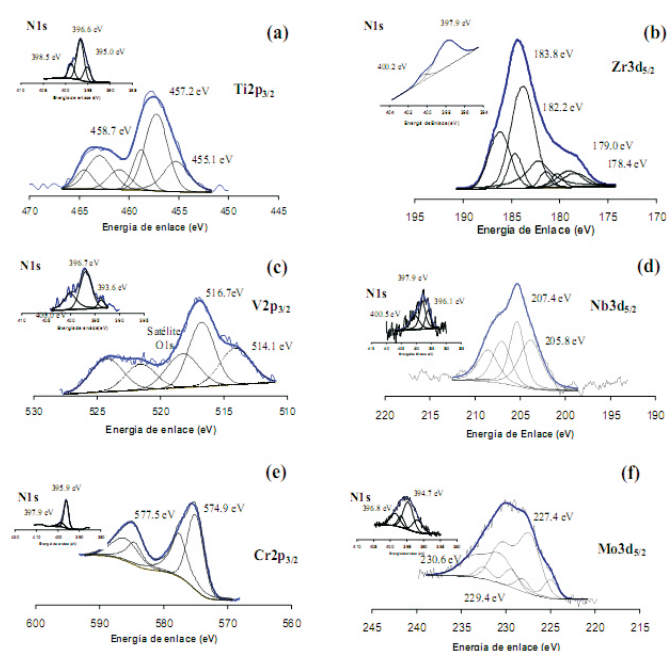


Fig. 2. XPS de los nitruros. (a) TiN (Ti2p y N1s), (b) ZrN (Zr3d y N1s), (c) VN (V2p y N1s), (d) NbN (Nb3d y N1s), (e) CrN (Cr2p y N1s), (f) Mo₂N (Mo3d y N1s)

TiN>NbN>CrN>Mo₂N, mientras que los obtenidos por otros métodos, como es el caso de los nitruros de V y Zr, presentaron valores de área superficial de 77 y 265 m²/g, respectivamente. Estos resultados pueden estar relacionados con la metodología empleada para la obtención de los sólidos y que en el caso de los nitruros preparados por carbonitruración y/o reducción-nitruración podrían ser producto de la presencia de carbón activado que haya quedado remanente de la mezcla precursora. En general, estos sólidos presentan valores de ASE con una tendencia que no se puede relacionar directamente con las condiciones térmicas usadas durante la síntesis sino más bien con los precursores empleados y las características propias de cada metal de transición.

Las micrografías MEB realizadas a los nitruros de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo (resultados no mostrados) evidencian la existencia de una microestructura fina, constituida por cristalitas isomorfas

poliédricos y alargados de tamaño submicrométrico. Se pudo observar para todos los métodos de síntesis empleados una alta reactividad que resultó en una microestructura fina y uniforme como ya se ha reportado en trabajos previos (Díaz *et al.*, 2003; Serrano *et al.*, 2008 a; Serrano *et al.*, 2008 b).

Adicionalmente, por XPS se realizaron estudios para verificar la presencia de las fases de nitruro de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo a nivel superficial en las regiones del Ti2p, Zr3d, V2p, Nb3d, Cr2p, Mo3d (Fig. 2). Estos estudios fueron complementados con los análisis de las señales correspondientes al nivel del N1s de los sólidos para confirmar la presencia de las señales correspondientes a los nitruros. Debido a la alta conductividad de las muestras no se requirió corrección de la data obtenida, como en general es necesario en el caso de muestras no conductoras por la carga generada debido a la expulsión de los electrones de sus superficies durante el análisis. Los espectros XPS realizados presentaron la forma de los dobletes característicos de las señales p y d, con relación de intensidad de 1:2 para las tipo p y 2:3 para las tipo d, así como separaciones de centro de picos de alrededor de $5,7 \pm 0,5$ eV entre el Ti2p_{3/2} y Ti2p_{1/2}, $2,4 \pm 0,5$ eV entre el Zr3d_{5/2} y Zr3d_{3/2}, $7,5 \pm 0,5$ eV entre el V2p_{3/2} y V2p_{1/2}, $2,8 \pm 0,5$ eV entre el Nb3d_{5/2} y Nb3d_{3/2}, $9,7 \pm 0,5$ eV entre el Cr2p_{3/2} y Cr2p_{1/2}, $3,2 \pm 0,5$ eV entre el Mo3d_{5/2} y Mo3d_{3/2}. De igual manera, en el caso del V2p se observó la presencia de la señal satélite del O1s que se encuentra coincidiendo en ese rango de energías de enlace.

En el espectro de la Fig. 2a, se aprecia la presencia de tres dobletes característicos con una señal de Ti2p_{3/2} a $455,1 \pm 0,5$ eV atribuible a TiC y dos señales ubicadas a $457,2 \pm 0,5$ eV y $458,7 \pm 0,5$ eV relacionadas con TiO₂ (Ingo *et al.*, 2005) por

exposición del sólido a la atmósfera. El XPS del sólido de circonio (Fig. 2b) exhibe cuatro dobletes asociados a: (1) ZrN con los picos $179,0 \pm 0,5$ eV en Zr3d_{5/2} y $397,9 \pm 0,5$ eV en N1s, (2) Zr⁴⁺ relacionado a la energía de enlace $182,2 \pm 0,5$ eV, (3) Zr(OH)₄ con señal $183,8 \pm 0,5$ eV (Matsuoka *et al.*, 2008). En la Fig. 2c se presenta dos dobletes de V2p_{3/2} a $514,1 \pm 0,5$ eV y $516,7 \pm 0,5$ eV atribuidas a nitruro de vanadio y óxido de vanadio, respectivamente (Zhao *et al.*, 2008 a).

La presencia de la fase nitrada a nivel superficial en el catalizador de niobio es evidenciada en la figura 2(d) con las señales Nb3d_{5/2} situadas a $203,8 \pm 0,5$ eV y a $207,4 \pm 0,5$ eV relacionadas con óxido de Nb(V) (Nb₂O₅) (Alfonso *et al.*, 2008). Los XPS del sólido de Cr mostraron señales alrededor de $575,0 \pm 0,5$ eV y $398,4 \pm 0,5$ eV atribuibles a CrN (Yang *et al.*, 2004), en las regiones del Cr2p_{3/2} y N1s, respectivamente (Fig. 2e). El espectro del Mo de la Fig. 2f muestran la presencia de varios estados de oxidación: $227,4 \pm 0,5$ eV (Mo⁰), $229,4 \pm 0,5$ eV (Mo⁴⁺) y $230,6 \pm 0,5$ eV (Mo⁵⁺) (Kim *et al.*, 2007). La Fig. 2 muestra, acompañando a cada señal, los resultados en la región del N1s luego de la deconvolución de sus señales. Este estudio permitió confirmar la presencia de la fase nitrada a nivel superficial con picos entre $395,9 - 396,9 \pm 0,5$ eV (Matsuoka *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008). Esas señales se encuentran acompañadas por otra alrededor de $400,0 \pm 0,5$ eV asignadas a aniones nitrato (Ingo *et al.*, 2005).

3.2. Carburos de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo

Los patrones de difracción de los carburos de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo sintetizados por el método de síntesis directa (V, Nb, Cr, Mo), carboreducción (Ti) y reacción cíclica de magne-

sio (Zr), son mostrados en la Fig. 3a, 3b, 3c, 3d, 3e y 3f, respectivamente. El catalizador de Ti presenta un patrón con la fase de TiC asociado a la tarjeta JCPS 02-1179 (Fig. 3a). La Fig. 3b muestra que el sólido de circonio es el único sólido que presenta una mezcla de fases con la presencia de ZrC con picos de baja intensidad identificados por la tarjeta JCPS 35-0784, acompañado por la fase cúbica de la circonia (JCPS 07-0337) y MgO (JCPS 77-2364) (Powder Diffraction File, 1999). El patrón del vanadio es presentado en la Fig. 3c con señales de la fase V_8C_7 (JCPS 35-0786). El difractograma de la Fig. 3d se identificó por medio de la tarjeta JCPS 74-1222 correspondiente a la fase NbC. La Fig. 3e muestra la fase CrC tarjeta JCPS47-1424 (Powder Diffraction File, 1999). Finalmente, en la Fig. 3f se presenta el difractograma del α - Mo_2C (tarjeta JCPS 35-0787).

Es de resaltar que todos los sólidos presentaron estructuras cristalinas cúbica centrada en la cara (fcc), a excepción del carburo de molibdeno que presentó estructura de tipo hexagonal (hex) (Powder Diffraction File, 1999). Los valores de área superficial específicos determinados por el método de BET para los carburos de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo se encuentran en el orden de 9 a 67 m^2/g (Tabla 2), en la secuencia $ZrC > NbC > TiC > \alpha$ - $Mo_2C > CrC > V_8C_7$. El catalizador que presentó el mayor área superficial fue el ZrC (67 m^2/g) obtenido a partir de un sólido amorfo (181 m^2/g). Por otra parte, al comparar las áreas de los carburos de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo (Tabla 2) con la de los nitruros (Tabla 1) se puede observar que estos últimos tienen un área superficial mayor que la de sus carburos correspondientes (a excepción del α - Mo_2C y Mo_2N) y que puede ser característica

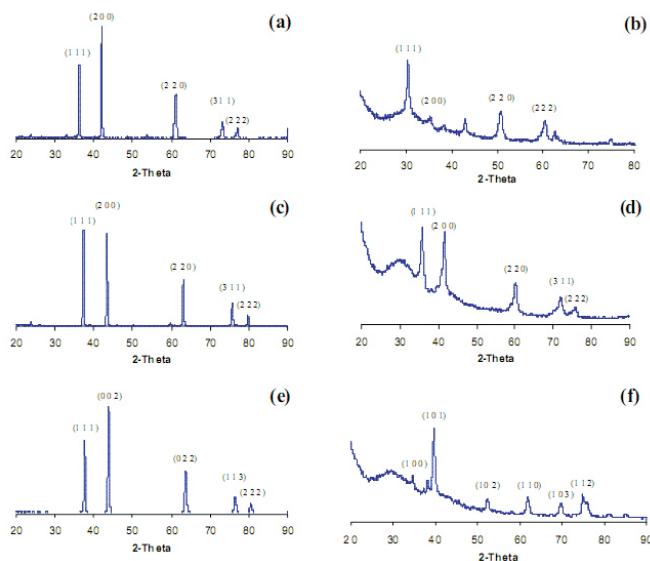


Fig. 3. Patrones de difracción de rayos-X de los carburos. (a) TiC, (b) ZrC, (c) V_8C_7 , (d) NbC, (e) CrC, (f) α - Mo_2C

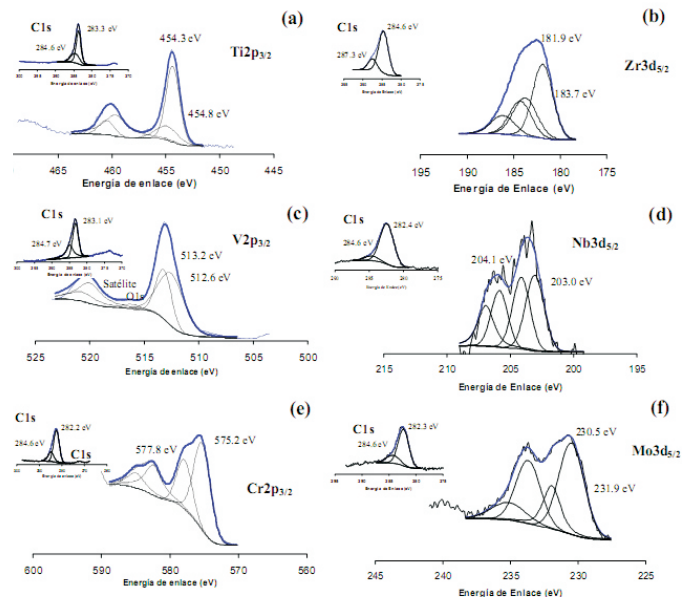


Fig. 4. XPS de los carburos. (a) TiC (Ti2p y C1s), (b) ZrC (Zr3d y C1s), (c) V_8C_7 (V2p y C1s), (d) NbC (Nb3d y C1s), (e) CrC (Cr2p y C1s), (f) α - Mo_2C (Mo3d y C1s)

de la fase metálica generada durante la síntesis. No obstante, los catalizadores TiN y ZrN poseen un área superficial más elevada debido a la presencia de trazas de carbón activado (926 m²/g) que quedó remanente de la mezcla precursora del material de partida. En general son sólidos que presentan valores de área superficial que los convierte en potenciales catalizadores a ser usados en reacciones como la hidrodesulfuración de tiofeno (HDS).

Muestra Carburada (flujo, veloc. cal., Temp. final)	DRX *	ASE **
Ti (500 ml/min, 5 °C, 1500 °C)	TiC	21
Zr (100 ml/min, 20 °C, 750 °C)	ZrC	67
V (100 ml/min, 5 °C, 980 °C)	V ₈ C ₇	9
Nb (100 ml/min, 3 °C, 800 °C)	NbC	34
Cr (100 ml/min, 3 °C, 800 °C)	CrC	16
Mo (100 ml/min, 3 °C, 700 °C)	α-Mo ₂ C	14

* Fases detectadas en el difractograma de polvo

** Área Superficial Específica en m²/g

Tabla 2. Caracterización físicoquímica de los carburos de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo

La MEB realizada a los sólidos carburados confirma que los catalizadores preparados presentan una buena definición en su morfología, mostrando la presencia de cristalitas cúbicas características de los carburos con un tamaño de orden submicrométrico (resultados no mostrados), las cuales se ven más definidas en los catalizadores sintetizados a mayores tiempos de tratamiento.

Adicionalmente, se evaluó por XPS la composición a nivel superficial y la estructura electrónica de los carburos Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo en las regiones del Ti2p, Zr3d, V2p, Nb3d, Cr2p y Mo3d (Fig. 4a, 4b, 4c, 4d, 4e y 4f, respectivamente). El espectro del nivel del C1s de cada catalizador fue utilizado para confirmar la presencia de las señales de los carburos correspondientes. El XPS del catalizador de Ti mostrado en la figura 4(a) presenta dos dobletes a Ti2p_{3/2} de 454,3 ± 0,5 eV y 454,8 ±

0,5 eV asignadas a TiC en diferentes entornos químicos (Soto *et al.*, 2004). No obstante para el caso del Zr, los análisis de XPS no pudieron probar la presencia de la fase de carburo de zirconio a nivel superficial. Así, en el espectro del Zr3d de la figura 4(b) se presentan las señales atribuidas al Zr⁴⁺ para Zr3d_{5/2} correspondientes al Zr(OH)₄ y ZrO₂ en 183,7 ± 0,5 eV (533,2 ± 0,5 eV en O1s) y 181,9 ± 0,5 eV (53,0 ± 0,5 eV en O1s), respectivamente (Handbook XPS, 1999).

La Fig. 4c muestra dos dobletes de señal V2p_{3/2} a 512,6 ± 0,5 eV y 513,2 ± 0,5 eV relacionadas con V₈C₇ y vanadio elemental (Zhao *et al.*, 2008 b). El espectro de la Fig. 4d presenta el NbC y Nb₂O₅ por los picos del Nb3d_{5/2} a 203,0 ± 0,5 eV y 204,1 ± 0,5 eV, respectivamente (Nazarova *et al.*, 1999). En la región del Cr2p de la figura 4(e) la señal de Cr2p_{3/2} a 575,2 ± 0,5 eV está relacionada con CrC y 577,8 ± 0,5 eV con CrO₃ (Süzer, 2000). La fase de carburo de molibdeno es confirmada por el pico del Mo3d_{5/2} ubicado a 230,5 ± 0,5 eV en la Fig. 4f (Koós *et al.*, 2007) junto a otra señal Mo3d_{5/2} a 231,9 ± 0,5 eV asignada a Mo⁶⁺ (Ruiz *et al.*, 2006).

En análisis realizados en el nivel del C1s que acompañan a las Fig. 4a, 4b, 4c, 4d, 4e y 4f, respectivamente, se observan señales en el rango de 282,2 ± 0,5 eV a 283,3 ± 0,5 eV características de la fase carburada (Ingo *et al.*, 2005), así como otra señal alrededor de 284,6 ± 0,5 eV típica del carbón residual presente en la cámara de análisis del XPS. Así, los estudios por XPS confirmaron la presencia de la fase carburada y nitrada determinada por DRX, a excepción del sólido de Zr.

3.3. Evaluación catalítica de los carburos y nitruros de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo

La actividad catalítica en estado estacionario mostrada por los carburos y nitruros de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo es presentada en la Fig. 5. En la misma es evidente que los carburos y nitruros de Zr y Nb no muestran ninguna actividad en la reacción de HDS de C_4H_4S a pesar de poseer áreas superficiales de 35-265 m^2/g (ZrN y NbN) y 34-67 m^2/g (ZrC y NbC), respectivamente. También se observa, en general, que los carburos de Ti, V, Cr y Mo son más activos que los nitruros correspondientes con medidas de actividad de alrededor de 0,08, 0,17, 0,05 y 0,11 milimoles de C_4H_4S convertido por gramo de catalizador por minuto con respecto a los valores de 0,01, 0,04, 0,02 y 0,06 milimoles de C_4H_4S convertido por gramo de catalizador por minuto que presentan los nitruros, respectivos.

En todos los casos se observó una buena estabilidad a lo largo de la reacción química alcanzando condiciones estacionarias a los pocos minutos de tiempo de reacción, siendo el carburo de vanadio (V_8C_7) el catalizador que se mostró más activo, seguido por el catalizador de carburo de molibdeno (α - Mo_2C), mientras que los carburos de titanio y cromo presentaron un comportamiento más discreto. El orden de actividad a tiempo de estabilización de los catalizadores carburados (Fig. 5) fue constante a lo largo de la reacción, según: $V_8C_7 > \alpha$ - $Mo_2C > TiC > CrC$.

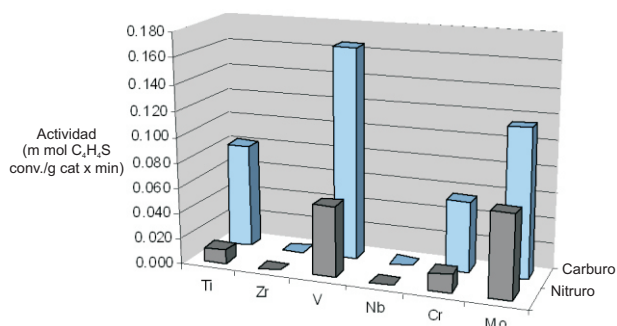


Fig. 5. Actividad catalítica en estado estacionario de los nitruros y carburos de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo.

De igual manera, las actividades catalíticas a tiempo de estabilización mostradas por los nitruros de Ti, V, Cr y Mo se presentan en la Fig. 5. Estos catalizadores no solo son menos activos que los carburos sino que además son menos estables. Los nitruros de V y Mo presentan comportamientos de actividad similares al alcanzar condiciones estacionarias, a los pocos minutos de iniciada la reacción química, en el orden de 0,04 y 0,06 milimoles de C_4H_4S convertido por gramo de catalizador por minuto. Mientras que los nitruros de Ti y Cr muestran una actividad más discreta y casi invariable durante su evaluación, con un orden de actividad tiempo de estabilización: $Mo_2N > VN > CrN > TiN$.

Con respecto a la distribución de productos de reacción, se encontró que los productos mayoritarios eran los isómeros cis y trans 2-butenos, seguidos del butano, tendencia que se mantuvo a lo largo de las corridas catalíticas.

La nula actividad en HDS de tiofeno mostrada por los sólidos de Zr y Nb sugiere que las fases cristalinas obtenidas para estos elementos no son activas para la remoción azufre por HDS, aunque podrían serlo para otro tipo de reacciones de hidrotratamiento. También es concebible que otras metodologías de síntesis aún no exploradas produzcan fases diferentes que podrían presentar actividad en esta reacción.

Un resultado impactante es que, aparentemente, las actividades catalíticas que presentan los carburos de Ti, V, Cr y Mo se incrementan con la disminución de su área superficial, como se puede apreciar comparando la Tabla 2 y la Fig. 5. Otros autores (Choi *et al.*, 1994; Melo-Banda *et al.*, 2001) han reportado tendencias similares, relacionando este comportamiento con la creciente

cantidad de hidrógeno adsorbido en función de la disminución del área superficial de los carburos sintetizados (Colling *et al.*, 1996; Choi *et al.*, 2000), comportamiento que contrasta con las bien conocidas tendencias establecidas para los catalizadores de comportamiento más convencional. En este sentido, los valores de área superficial BET no pueden ser tomados como un parámetro para explicar el comportamiento catalítico de los carburos con respecto al de los nitruros en este experimento, de manera similar a lo evidenciado en la Tabla 5 de la referencia (Melo-Banda *et al.*, 2001). Esto da lugar a la hipótesis de que el comportamiento catalítico de estos materiales se encuentra relacionado principalmente con el tipo de fase cristalina de estos sólidos más bien que con sus propiedades texturales. Esto también es coherente con el hecho de que los nitruros, que presentan mayores ASE, son menos activos que los carburos.

Aunque las superficies de los carburos y nitruros podrían estar sulfuradas en condiciones de reacción, las tendencias observadas no concuerdan con lo que se conoce de los sulfuros de metales de transición. En particular, para los carburos y nitruros estudiados en este trabajo los elementos de la primera serie son todos activos y son más activos que los correspondientes de la segunda serie, excepto en el caso del grupo 6 donde el Mo supera al Cr tanto para el carburo como para el nitruro.

4. Conclusiones

- Es factible la síntesis de los carburos y nitruros de los elementos estudiados partiendo de precursores económicos y empleando métodos de síntesis sencillos a temperaturas y tiempos moderados.

- DRX permitió comprobar la formación de las fases TiN, ZrN, VN, NbN, CrN, Mo₂N y TiC, ZrC, V₈C₇, NbC, CrC, α -Mo₂C.

- Los valores de área superficial no parecen guardar relación con la actividad catalítica de los nitruros y carburos en HDS de C₄H₄S. Más bien, las actividades pueden ser características de cada fase cristalina generada durante la síntesis.

- XPS confirmó la presencia de las fases de nitruros y carburos de Ti, Zr, V, Nb, Cr y Mo a nivel superficial. Además de detectar fases oxídicas producidas por la pasivación y/o exposición a la atmósfera.

- Los carburos de Ti, V, Cr y Mo son más activos que los nitruros correspondientes, al menos bajo las condiciones de reacción empleadas en este estudio.

- El V₈C₇ y Mo₂N presentaron las mayores actividades entre los carburos y nitruros estudiados, mientras que las fases de ZrN, NbN, ZrC, NbC no mostraron actividad en la reacción de HDS de tiofeno.

5. Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al FONACIT a través del proyecto G-2000001537 y el apoyo técnico de Carlos Bastidas (DRX) y Gustavo Castro (MEB).

6. Bibliografía

Alfonso, J., J. Buitrago, J. Torres, B. Santos & J.F. Marco. (2008). Crystallographic structure and surface composition of NbN_x thin films grown by RF magnetron sputtering. *Microelect. J.* 39(11): 1327-1328.

- Bharat, P., P. Das, M. Panneerselvam & K. J. Rao. (2003). A novel microwave route for the preparation of ZrC–SiC composites. *J. Solid St. Chem.* 173(1): 196–202.
- Choi, J., H. Lee & L. Thompson. (1994). Temperature-programmed desorption of H₂ from molybdenum nitride thin films. *App. Surf. Sci.* 78(3): 299–307.
- Choi, J., G. Bugli, G. Djega-Mariadassou. (2000). Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides. *J. Catal.* 193(2): 238–247.
- Colling, C., J. Choi & L. Thompson. (1996). Molybdenum Nitride Catalysts: II. H₂ Temperature Programmed Reduction and NH₃ Temperature Programmed Desorption. *J. Catal.* 160(1): 35–42.
- Diaz, Y., M. Cabezas, F. Arenas, F. Imbert, A. Calafat & J. Brito. (2003). Síntesis de TiC por carboreducción a partir de TiO₂. VI Congreso Venezolano de Química. Sociedad Venezolana de Química. Isla de Margarita. Venezuela. 202–204.
- Feng, X., Y. Bai, B. Lü, C. Wang, Y. Liu, G. Geng & L. Li. (2004). Easy synthesis of TiC nanocrystallite. *J. Cryst. Gr.* 264(1-3): 316–319.
- García, E., Y. González, Y. Díaz, A. Albornoz, J. Brito. (2009). Síntesis de catalizadores a base de nitruros carburos de Nb y Mo para hidrosulfuración de Tiofeno. *Rev. Fac. Ing. UCV.* 24(1): 107–116.
- Handbook of the Elements and Native Oxides. (1999). XPS International, Inc. Vol. 1. Mountain View, CA, U.S.A.
- Hellmann, J. & V. Stubican. (2002). The existence and stability of Ca₆Zr₁₉O₄₄ compound in the system ZrO₂--CaO. *Mater. Res. Bull.* 17(4): 459–465.
- Ingo, G., S. Kaciulis, A. Mezzi, F. Casadei & G. Gusmano. (2005). Characterization of composite titanium nitride coatings prepared by reactive plasma spraying. *Electrochim. Acta.* 50(24): 4531–4537.
- Kim, J., Y. Choi, S. Jo, Y. Kim & C. Lee. (2007). Effects of nitrogen concentration variation in molybdenum nitride underlayer for spin valves. *J. Magnet. Magnet. Mat.* 310(2): e977–e979.
- Koós, A., A. Oszkó & F. Solymosi. (2007). A photoelectron spectroscopic study of the carburization of MoO₃. *App. Surf. Sci.* 253(6): 3022–3028.
- Laine, J., J. Brito & F. Severino. (1985). Carbon deposition and hydrosulfurization activity of nickel-molybdenum supported catalysts. *Appl. Catal.* 15(2): 333–338.
- Lohse, B. H., A. Calka & D. Wexler. (2007). Synthesis of TiC by controlled ball milling of titanium and carbon. *J. Mater. Sci.* 42 (2): 669–675.
- Matsuoka, M., S. Isotani, W. Sucasaire, N. Kuratani & K. Ogata. (2008). X-ray photoelectron spectroscopy analysis of zirconium nitride-like films prepared on Si(100) substrates by ion beam assisted deposition. *Surf. Coat. Technol.* 202 (13): 3129–3135.
- Melo-Banda, J., J. Dominguez & G. Sandoval-Robles. (2001). Hydrotreating of heavy vacuum gas oil (HVGO) on molybdenum and tungsten nitrides catalytic phases. *Catal. Today.* 65(2-4): 279–284.
- Nazarova, S., A. Ivanovskii & V. Cherkashenko. (1998). Effect of interatomic interactions on the

electronic structure of solid solutions $Nb_xTa_{1-x}C$. *J. Struc. Chem.* 39 (6): 894-898.

Powder Diffraction File. International Center for Diffraction Data. (1999). Newtown Square. Newton Square, PA, U.S.A.

Ruiz, F., Z. Benzo, M. Quintal, A. Garaboto, A. Albornoz & J. Brito. (2006). X-ray photoelectron spectroscopy study of pyrolytically coated graphite platforms submitted to simulated electrothermal atomic absorption spectrometry conditions. *App. Surf. Sci.* 252(24): 8695-8701.

Serrano, R., Y. Díaz, E. Morón, M. Cabezas, M. Moncada, G. Castro, E. Barrios, A. Albornoz, J. Brito & F. Arenas. (2008 a). Síntesis y caracterización de materiales no oxídicos. Proceedings, X IBEROMET. Cartagena de Indias, Colombia. 105-106.

Serrano, R., Y. Diaz, G. Castro, E. Barrios, A. Albornoz, J. Brito & F. Arenas (2008 b). Síntesis de nitruro de vanadio por nitruración térmica. XXI Simpósio Iberoamericano de Catálisis. Málaga, España. LT1-P44-L.

Serrano, R., Y. Díaz, G. Castro, E. Barrios, A. Albornoz, J. Brito & F. Arenas. (2008 c). Síntesis por Carbonitruración térmica de Nitruros refractarios. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 28 (2): 129-138.

Singh, A., M. Aynyas & S. Sanyal, (2009). Phase transition and high pressure behavior of Zirconium and Niobium carbides. *Central Europ. J. Phys.* 7(1): 102-107.

Soto, G. (2004). Spectroscopic characterization of TiC_x films produced by pulsed laser deposition in CH_4 environments. *Appl. Surf. Sci.* 230(1-4): 254-259.

Süzer, S. (2000). XPS Investigation of X-Ray-Induced Reduction of Metal Ions. *App. Spectr.* 54(11): 1716-1718.

Toth, L. (1971). Transition metal carbides and nitrides. Academic Press. New York. U.S.A.

Woo, Y., H. Kang & D. Kim. (2007). Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO_2 . *J. Eur. Ceram. Soc.* 27(2-3): 719-722.

Yang, X., C. Li, B. Yang, W. Wang & Y. Qian. (2004). Thermal nitridation synthesis of MN (M=Ti, V and Cr) nanocrystals from metals and NH_4Cl . *Mater. Res. Bull.* 39(7-8): 957-962.

Yao, Z., A. Zhang, Y. Li, Y. Zhang, X. Cheng & C. Shi. (2008). An investigation of the thermal stability, crystal structure and catalytic properties of bulk and alumina-supported transition metal nitrides. *J. Alloys Comp.* 464(1-2): 488-496.

Yao, Z. (2009). Exploration on synthesis of activated carbon supported molybdenum carbide, nitride and phosphide via carbothermal reduction route. *J. Alloys Comp.* 475(1-2): L38-L41.

Zhao, Z., Y. Liu, H. Cao, J. Ye, S. Gao & M. Tu. (2008 a). Synthesis of VN nanopowders by thermal nitridation of the precursor and their characterization. *J. Alloys Comp.* 464(1-2): 75-80.

Zhao, Z., Y. Liu, H. Cao, S. Gao & M. Tu. (2008 b). Synthesis of vanadium carbide nanopowders by thermal processing and their characterization. *Powd. Technol.* 181 (1): 31-35.

Zhu, Y., L. Wang, W. Yao & L. Cao, (2001). The interface diffusion and reaction between Cr layer and diamond particle during metallization. *App. Surf. Sci.* 171(1-2): 143-150.

TAMICES MOLECULARES MICRO Y MESOPOROSOS PARA LA TRANSFORMACIÓN DE CORRIENTES C₅.

Micro and Mesoporous Molecular Sieves for C₅ Streams Transformation

CARMEN M. LÓPEZ¹, VIRGINIA SAZO¹, VANESSA ESCOBAR¹, CAROLINA ORTIZ¹, VANESSA AGUILAR¹ y LUIS V. GARCIA²

Universidad Central de Venezuela. ¹Facultad de Ciencias, Escuela de Química. ² Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Caracas. Venezuela.
carmen.lopez@ciens.ucv.ve

Fecha de Recepción: 25/05/2010, **Fecha de Revisión:** 17/06/2010, **Fecha de Aceptación:** 06/07/2010

Resumen

Se estudio el efecto de la acidez y de la estructura sobre la actividad y selectividad para las reacciones de hidroisomerización de n-pentano y la isomerización de 1-penteno. Los catalizadores sólidos usados están basados en tamices moleculares microporosos como son las zeolitas tipo Mordenita, ZSM-5 y Beta, y en tamices moleculares mesoporosos con aluminio tipo AlMCM-41 y AlSBA-15. Los catalizadores de Pt soportado sobre las zeolitas tipo Beta y sobre Al/SBA-15, resultaron muy selectivos para la obtención de iso-pentano, a temperaturas de reacción entre 300 y 350 °C. En la isomerización de 1-penteno las zeolitas mostraron una actividad de craqueo considerable, mientras que los sólidos mesoporosos con Al mostraron alta selectividad a la isomerización esqueletal.

Palabras clave: Catalizadores metálicos soportados, hidroisomerización de n-pentano, isomerización de 1-penteno, tamices moleculares,

Abstract

Acidity and structural effects over activity and selectivity in n-pentane hydroisomerization and 1-pentene isomerization were studied in this work. The solids used as catalysts were based on Microporous Molecular sieves represented such as Mordenite, ZSM-5 and Beta zeolites and Mesoporous Molecular Sieves with aluminum as AlMCM-41 and AlSBA-15 types. Pt catalysts supported on zeolites Beta and Al/SBA-15 type, were highly selective for the production of iso-pentane, at reaction temperatures between 300 and 350 C. The isomerization of 1-pentene zeolites showed considerable cracking activity, while the mesoporous solid with Al showed high selectivity for skeletal isomerization.

Key words: Molecular Sieves, n-pentane hydroisomerization, 1-pentene isomerization, supported-metal catalysts.

1. Introducción

Los nuevos requerimientos para las gasolinas en relación a la disminución de la presión de vapor Reid (RPV), conducen a un excedente de corrientes C₅ y naftas livianas con alta RPV y octanaje variable sujeto al contenido de olefinas y parafinas. Al existir el excedente de corrientes C₅, surge la necesidad de valorizar estas corrientes convirtiéndolas en productos de mayor aprovechamiento. Entre las posibles alternativas se tiene para las corrientes parafínicas la Hidrosiomerización de n-pentano en isopentano, y la isomerización esquelética de n-pentenos en iso-pentenos. En los dos casos se trata de obtener iso-parafinas e iso-olefinas de mayor valor agregado.

La isomerización de parafinas lineales es de considerable interés y juega un papel importante en la industria del petróleo (Gary & Handwerk, 2001). La ramificación de n-parafinas C₄-C₇ es necesaria para mejorar el número de octano de la gasolina (Chica & Corma, 1999; Mérideau *et al.*, 1997) mientras que para alcanos de cadena larga ha sido usada en los procesos de desparafinado para producción de diesel y bases lubricantes (Geng *et al.*, 2004; Deldari, 2005). El proceso de isomerización usualmente toma lugar en presencia de hidrógeno, y es referido como hidroisomerización. La atmósfera de hidrógeno es usada para minimizar los depósitos de carbón sobre el catalizador, con un consumo de hidrógeno despreciable. Los catalizadores bifuncionales metal-ácido, que consisten de un soporte ácido y un metal noble (generalmente Pt) hidro-deshidrogenante son más eficientes para la isomerización de parafinas, debido a que siguen un mecanismo de sitio dual: la n-parafina es

deshidrogenada a olefina sobre el metal, la olefina es isomerizada en los sitios ácidos, y la iso-olefina producida es hidrogenada a iso-parafina sobre el metal (Ono, 2003; Álvarez, *et al.*, 2008). Las etapas de hidrogenación-deshidrogenación catalizadas por el metal son rápidas, y la isomerización de olefinas es la etapa lenta (Parera & Figoli, 1995). Los catalizadores de Pt soportado sobre zeolitas ácidas constituyen los catalizadores de la cuarta generación en el desarrollo de los procesos de isomerización de alcanos (Rasev, 2003). La estructura y la acidez de la zeolita usada como soporte son factores muy influyentes en la actividad y selectividad de estos catalizadores (Roldán *et al.*, 2005; López *et al.*, 2008).

La isomerización esquelética de olefinas como 1-penteno y de mayor número de carbonos, procede comúnmente sobre zeolitas por una ruta monomolecular (Cejka *et al.*, 1999; Kangas *et al.*, 2005), que involucra un intermediario alcoxy y un anillo ciclopropano (Kazansky, 1999; Demuth *et al.*, 2003). Pueden ocurrir reacciones colaterales tales como dimerización-oligomerización, craqueo, transferencia de hidruro y formación de coque, dependiendo de la fuerza ácida del catalizador (Höchtel *et al.*, 2001). La topología de la estructura porosa así como la acidez de las zeolitas son factores importantes que pueden controlar la isomerización esquelética. Las zeolitas más adecuadas son las de poro medio y acidez moderada tales como Ferrierita (Föttinger *et al.*, 2003) y SAPO-11 (González *et al.*, 2006; López *et al.*, 2008).

El principal objetivo de este trabajo fue comparar la actividad y selectividad al producto de interés, de catalizadores de platino soportado sobre

zeolitas tipo Mordenita, ZSM-5, Beta y sobre tamices moleculares mesoporosos MCM-41 y SBA-15 con aluminio, en la hidroisomerización de n-pentano, además de evaluar los soportes ácidos en la isomerización de 1-penteno, investigando la influencia de la acidez y de la estructura porosa.

2. Materiales y Métodos

Se partió de muestras comerciales de Mordenita (Zeolita LZM-5 de la Union Carbide, relación Si/Al 5 y 255 m²/g) y Zeolita Beta (Zeolita Na de Süd Chemie, relación Si/Al 12 y 400 m²/g). Estas zeolitas fueron intercambiadas con solución de acetato de amonio 3M (20 mL solución/g de zeolita) bajo agitación a 60 °C por 3 h, para obtener la forma amónica que luego por calcinación bajo flujo de aire (550 °C) son transformadas a la forma protónica, HMOR y HBETA. Luego HMOR y HBETA fueron sometidas a tratamiento con soluciones de HCl (1.4 M bajo reflujo por 3 h para HMOR y 1M a temperatura ambiente por 8 h para HBETA) para obtener las muestras desaluminadas HDMOR y HDBEA. La zeolita ZSM-5 fue sintetizada en el Laboratorio usando Bromuro de Tetrapropilamonio (TPABr de Aldrich) como agente orgánico, la zeolita sintetizada fue calcinada en corriente de aire a 500 °C por 6 h para eliminar el TPABr para luego obtener la forma protónica HZSM-5 de forma similar a la usada con las zeolitas Mordenita y Beta.

Los tamices moleculares mesoporosos con Al tipo MCM-41 y SBA-15, fueron preparados por síntesis directa siguiendo procedimientos usados en el Laboratorio (Ortiz, 2007) y por síntesis indirecta mediante impregnación con Al de los sólidos silícicos MCM-41 y SBA-15. Las formas protónicas de estos sólidos se obtuvieron de manera

similar a la descrita para las zeolitas.

Se realizó la incorporación de platino sobre las formas protónicas de los tamices moleculares, empleando el método de impregnación con exceso de solución y Pt(NH₃)₆Cl₂ como sal de platino. La cantidad de platino incorporada fue de 0,5 % en peso, verificada para algunos sólidos mediante análisis químico.

Los sólidos preparados fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET); Fisisorción de Nitrógeno, Análisis Químico, y Termodesorción Programada de Amoníaco (TPDA), y quimisorción de hidrógeno para la determinación de la dispersión de platino.

Las pruebas catalíticas se realizaron en un equipo de flujo continuo a presión atmosférica. La hidroisomerización de n-pentano fue estudiada a 300 °C para los catalizadores de Pt soportado sobre las zeolitas (0,3 g de catalizador) y 350 °C para los catalizadores de Pt soportado sobre los sólidos mesoporosos con aluminio (0,3 g de catalizador). El reactivo n-pentano fue introducido como un flujo de hidrógeno saturado en el hidrocarburo, obtenido al hacer pasar 15 ml/min de H₂ a través de un recipiente de vidrio conteniendo N₂ mantenido a 0 °C en un baño de hielo, obteniendo una relación molar H₂/n-pentano igual a 2,75 y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (VEHP) de 2,75 h⁻¹ Previo a la reacción los catalizadores de Pt fueron reducidos bajo flujo de H₂ (30 ml/min) a 500 °C por 1 h.

La reacción de isomerización de 1-penteno fue estudiada sobre los catalizadores ácidos, a 300 °C para las zeolitas (0,1 g de catalizador) y 350 °C

para los sólidos mesoporosos con aluminio (0,1 g de catalizador). El reactivo 1-penteno fue introducido como un flujo de nitrógeno saturado en el hidrocarburo, obtenido al hacer pasar 15 ml/min de N₂ a través de un recipiente de vidrio conteniendo N₂ mantenido a -19 °C en un baño de hielo y sal, obteniendo una relación molar N₂/1-penteno igual a 7 y VEHP igual a 5,1 h⁻¹. Previo a la reacción los catalizadores fueron activados bajo corriente de N₂ (30 ml/min) a 500 °C por 1 h.

Para las dos reacciones estudiadas los productos de reacción fueron analizados en línea mediante cromatografía de gases, empleando un cromatografo de gases HP 5890A con detector de ionización a la llama y una columna capilar Al₂O₃/KCl. La separación de los productos de reacción se realizo con nitrógeno como gas de arrastre (4ml/min), una relación de Split de 100:1 a 90 °C por 10 min con calentamiento hasta 140 °C a una velocidad de 5 °C/min. Los productos de reacción fueron clasificados como: (i) menores de C₅: (C₁ a C₄ parafinas y olefinas); (ii) productos C₅ (iso-pentano, n-pentano); (iii) olefinas C₅= (1-penteno, cis-2-penteno; trans-2-penteno; 2-Metil-1-buteno; 3-Metil-1-buteno y 2-Metil-2-buteno); y mayores de C₅ principalmente C₆. Los productos de interés fueron iso-penteno (Hidroisomerización) y los isómeros ramificados de penteno (isomerización esquelética de 1-penteno).

Para la isomerización de 1-penteno se usaron como catalizadores las formas ácidas de las zeolitas y tamices mesoporosos: HDMOR; HBEA; HDBEA; HZSM-5; HAIMCM-41; HAI/MCM-41; HAI/SBA-15 y HAI/SBA-15. En la Hidroisomerización se utilizaron catalizadores de Pt al 0.5% en peso soportado sobre los sólidos ácidos anteriores.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los sólidos

En la Tabla 1 se resumen las principales características de las formas ácidas de las zeolitas. El tratamiento ácido realizado a las zeolitas mordenita y Beta no ocasionó cambios estructurales apreciables. Las zeolitas Beta tratadas mantienen más del 90% de cristalinidad en relación a la zeolita Beta de partida para niveles de desaluminación de 24% para HBETA y 80% para HDBETA. Para la mordenita se alcanzó 70% de desaluminación manteniendo 75% de cristalinidad en relación a la mordenita comercial de partida. La forma protónica de la zeolita HZSM-5 resultó igual de cristalina que la zeolita sintética de partida (forma sódica). Las zeolitas Beta y mordenita tratadas con ácido mostraron un aumento en el área específica (AE) con relación al valor de área de las zeolitas de partida. Las medidas de acidez total por Termodesorción Programada de Amoniac (TPDA) fueron proporcionales a la fracción de Al en las zeolitas, sugiriendo principalmente acidez tipo Brønsted (Fig. 1). Para todas las zeolitas, se observó un primer pico a temperaturas alrededor de 200 °C, este pico es atribuido a NH₃ fisisorbido sobre el sólido (Van Niekerk *et al.*, 1992).

Zeolita	% Crist _{DRX}	AE (m ² /g)	Si/Al _{AA*} Relación molar
HZSM-5	100	310	52
HBETA	94	481	16
HDBEA	93	565	64
HDMOR	75	445	25

*AA= Análisis Químico

Tabla 1. Principales características de las formas ácidas de las zeolitas.

En los sólidos mesoporosos preparados por síntesis directa e indirecta se logró la incorpora-

ción de Al, siendo la relación Si/Al de los sólidos similar a la usada en el gel de síntesis con características estructurales y texturales típicas, y acidez menor que la encontrada para las zeolitas. En la Tabla 2, se resumen las principales características de estos sólidos. Para los sólidos impregnados (Al/MCM-41 y Al/SBA-15) ocurrió una pérdida notable del área específica, posiblemente por pérdida de la estructura del sólido. Los análisis de TPDA indicaron una distribución amplia de los sitios ácidos, con picos de desorción entre 170 a 580 °C. Los picos entre 180 y 380 °C, han sido asignados a sitios ácidos Brønsted moderados y fuertes a temperaturas mayores de 480 °C asignados a sitios Lewis fuertes y por debajo de 180 °C a grupos silanoles, estos dos últimos sitios no tienen participación en la mayoría de reacciones de catálisis ácida (Sakthivel *et al.*, 2003).

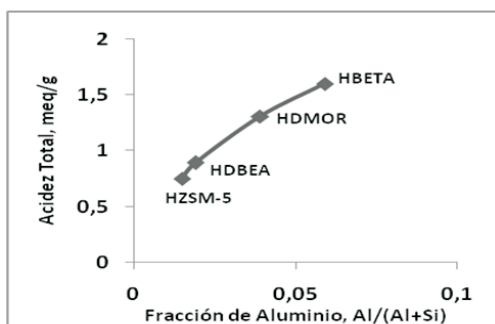


Fig. 1. Relación entre la acidez total y la fracción de Aluminio en las zeolitas.

Sólido	Si/Al AA* Relación molar	AE (m ² /g)	Diámetro promedio de poros (Å)	Acidez total (TPDA) meq/g
SBA-15	--	834	45,8	--
AlSBA-15	56	759	45	0,19
Al/SBA-15	43	332	51,5	0,40
MCM-41	--	1296	23,5	--
AlMCM-41	52	952	31,5	0,40
Al/MCM-41	51	471	80	0,63

Tabla 2. Principales características de los sólidos mesoporosos.

La dispersión de Pt fue determinada en los catalizadores mediante Quimisorción de H₂, en la Tabla 3 se muestran los valores del porcentaje de Dispersión de Pt (%D_{Pt}), conjuntamente con los valores de área específica de los catalizadores. Con excepción del catalizador Pt/Al/SBA-15 con una dispersión muy baja, para el resto de los catalizadores la dispersión de platino no varió apreciablemente. Por otra parte, el área específica de los sólidos de los catalizadores fue muy similar a la de los sólidos ácidos, con variaciones menores del 10 por ciento del valor de área del sólido de partida.

Sólido	AE (m ² /g)	(%D _{Pt})
Pt/HZSM-5	305	55
Pt/HBETA	414	60
Pt/HDBEA	535	43
Pt/HDMOR	420	31
Pt/Al/MCM41	402	53
Pt/AlMCM41	970	31
Pt/Al/SBA15	472	8
Pt/AlSBA15	682	49

Tabla 3. Valores del % de Dispersión de Pt y de área específica en los catalizadores de platino soportado sobre los sólidos ácidos.

3.2 Pruebas Catalíticas

Hidroisomerización de n-pentano

El tiempo total de uso del catalizador para las pruebas catalíticas fue de 3 horas, analizando la corriente de salida del reactor cada 30 minutos. Para la Hidroisomerización de n-pentano, todos los catalizadores mostraron una buena estabilidad durante el tiempo de uso. En la prueba sin catalizador no se obtuvo conversión indicando contribución despreciable de la reacción en fase homogénea. Por otra parte, los soporte ácidos (sin metal) mostraron conversiones entre 1

y 2 por ciento, excepto la zeolita HZSM-5 con una conversión promedio de 12 por ciento y muy baja selectividad a iso-pentano (5 por ciento). Los valores de conversión total de n-pentano (X_{nC5}) y la selectividad a iso-pentano (S_{isoC5}) se presentan en la Tabla 4.

Sólido	X _{nC5} (%)	S _{isoC5} (%)
Pt/HZSM-5	40	48
Pt/HBETA	54	97
Pt/HDBEA	61	92
Pt/HDMOR	57	48
HZSM-5	12	5

Tabla 4. Conversión total de n-pentano y Selectividad a iso-pentano de los catalizadores Pt/HZeolita.

A pesar de las diferencias de acidez que hay entre las zeolitas (Fig. 1), no se observó una diferencia notable en la conversión total de n-pentano, lo que hace pensar en que la fracción de sitios ácidos que interviene en la reacción no es muy diferente entre las zeolitas. Por el contrario, se observó una diferencia apreciable en la selectividad a iso-pentano. La zeolita Beta mostró el mayor valor independiente de la relación Si/Al (acidez), y las ZSM-5 y HDMOR valores menores y similares entre sí. Este resultado sugiere que la selectividad depende notablemente de la estructura. De acuerdo al mecanismo bifuncional propuesto para la Hidroisomerización (Ono, 2003; Álvarez, *et al.*, 2008), el intermediario de reacción sería iso-penteno que se hidrogena para dar iso-pentano. El menor diámetro de poro de la ZSM-5 (5.1 Å) comparable con el diámetro cinético de iso-penteno (5 Å), hace su difusión más restringida para acceder a los sitios metálicos y difundirse fuera del volumen poroso como iso-pentano, teniendo mayor

tiempo de contacto con los sitios ácidos, donde se produce craqueo, originando productos menores de C₅. En la zeolita Beta de poro grande (~ 7 Å) y circulación tridimensional de las moléculas en el espacio poroso, se facilita la difusión del iso-penteno a los sitios metálicos en el espacio poroso y luego su difusión como iso-pentano, con mayor selectividad. En el caso de la Mordenita, a pesar de ser también una zeolita de poro grande, la circulación de moléculas en el espacio poroso es unidimensional, de modo que esto dificultaría la difusión de la olefina intermediaria.

La selectividad de craqueo alcanzada con Pt/HZSM-5 y Pt/HDMOR fue similar a la de isomerización, con C₃ y C₄ saturados como productos mayoritarios. Igual distribución fue observada para la zeolita HZSM-5 (sin metal). Esta observación sugiere que los sitios ácidos actúan independientes del metal, y sugiere un esquema de reacción con un intermediario C₁₀= que se craquea sobre los sitios ácidos para dar C₆+ C₄, con posterior craqueo de C₆ en 2C₃ (Höchtel *et al.*, 2001), e hidrogenación final de las fracciones C₃ y C₄, mostrado en la Fig. 2.

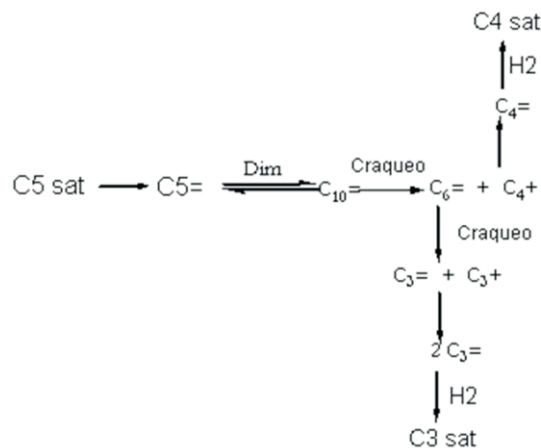


Fig. 2. Esquema de reacción para productos < de C₅.

Con los sólidos mesoporosos con Al, se realizó un barrido de Temperatura entre 300 y 450 °C. El sólido Pt/Al/SBA-15 resultó más activo y selectivo para iso-pentano. Este sólido fue evaluado a 350 °C, mostrando buena estabilidad catalítica durante las 3 h de uso de catalizador, conversión promedio de 35 por ciento y Selectividad a Iso-pentano mayor de 90 por ciento, a pesar de la baja dispersión de Pt (8 por ciento) obtenida en este sólido.

Isomerización esquelética de 1-penteno

La reacción de isomerización esquelética de 1-penteno fue estudiada, como una alternativa para el aprovechamiento de corrientes C₅ de naturaleza olefinica, además de proveer información útil para entender la reacción de hidroisomerización, ya que por el mecanismo bifuncional se propone la olefina como intermediario (Ono, 2003; Álvarez *et al.*, 2008).

Dado que la isomerización de doble enlace es mucho más rápida que la isomerización esquelética, los tres isómeros lineales de penteno fueron sumados como un componente, y los tres isómeros ramificados también fueron agrupados, en acuerdo con el esquema de reacción propuesto en la bibliografía (Höchtel *et al.*, 2001; Sandelin *et al.*, 2006). Se determinó la conversión total de 1-penteno ($X_{1C5=}$) y la selectividad a los isómeros ramificados ($S_{isoC5=}$). También se observaron productos menores de C₅ (<C₅), C₅ saturados (C_{5sat}) y en menor proporción isómeros de C₆ (mayores de C₅).

En la Tabla 5, se presentan los valores de conversión total de 1-penteno a los 30 min de uso del catalizador y la relación de conversión a los

180 y 30 min de uso. Los valores iniciales no son muy diferentes para las zeolitas ZSM-5 y Beta, mientras que la HDMOR presentó el valor más bajo. Sin embargo, el menor valor de relación de conversión final a inicial para HDMOR indica que la desactivación en esta zeolita es más rápida y probablemente a los 30 minutos ya la desactivación era mayor comparada con las otras zeolitas. La desactivación de catalizadores ácidos usados en la transformación de olefinas es esperada en vista de la mayor reactividad de éstas y generalmente es causada por formación de coque.

Zeolita	X_{1-C5=} (30 min)	X_{1-C5=(180) / X_{1-C5=} (30)}
HZSM-5	91	0,99
HDMOR	44	0,57
HBETA	83	0,84
HDBEA	70	0,93

Tabla 5. Conversión total de 1-penteno y relación de conversión a los 180 y 30 min de uso del catalizador.

En la Tabla 6, se resumen los valores de selectividad promedio a los isómeros esqueléticos, productos menores de C₅ y el resto de los productos agrupados como “otros” que incluyen los C₅ saturados y de C₅.

Zeolita	S_{isoC5=} (%)	S_{<C5} (%)	S_{Otros} (%)
HZSM-5	29	35	36
HDMOR	80	12	8
HBETA	53	29	18
HDBEA	61	23	16

Tabla 6. Selectividades promedios en la transformación de 1-penteno sobre las zeolitas ácidas.

Los productos mayoritarios en la fracción de menores de C₅ fueron C₃ y C₄ olefinicos, en acuerdo con el intermediario C₁₀₌ según el esquema mostrado en la Fig. 2.

La similitud de la distribución de los productos menores de C₅ observada en la hidroisomerización y en la transformación de 1-penteno, apoya la ruta bifuncional en los catalizadores Pt/zeolita. La mayor selectividad a la isomerización de HDMOR puede ser explicada por la desactivación de los sitios ácidos responsables del craqueo, al inicio de la reacción. Para todas las zeolitas, la distribución normalizada de los isómeros de penteno es similar a la obtenida para las condiciones de equilibrio termodinámico reportada en la literatura (Mäurer & Kraushaar, 1999).

Para los sólidos mesoporosos con aluminio, se realizó un barrido de temperatura desde 250 °C hasta 450 °C, en una sola experiencia con incrementos de temperatura de 50 °C. En este tipo de experiencias, la desactivación es compensada en parte por el aumento de temperatura, observando en todos los sólidos un aumento en la conversión total de 1-penteno al aumentar la temperatura de reacción, como lo ilustra la Fig. 3. Todos los sólidos mostraron una alta selectividad hacia los isopentenos (mayor de 95 por ciento), producto de su acidez moderada. Al aumentar la temperatura de reacción, la distribución de los isómeros de penteno se hace muy similar a la del equilibrio termodinámico.

Con el sólido AISBA-15 se realizó una prueba de estabilidad catalítica a 350 °C de 1800 minutos de tiempo de uso del catalizador, observándose una desactivación lineal notable (45 a 10 por ciento). El color negro del sólido después de reacción indicó la desactivación por formación de carbón que fue eliminado después de calcinación con aire. Sin embargo, el sólido pierde sus propiedades catalíticas ya que resultó inactivo después de

la regeneración.

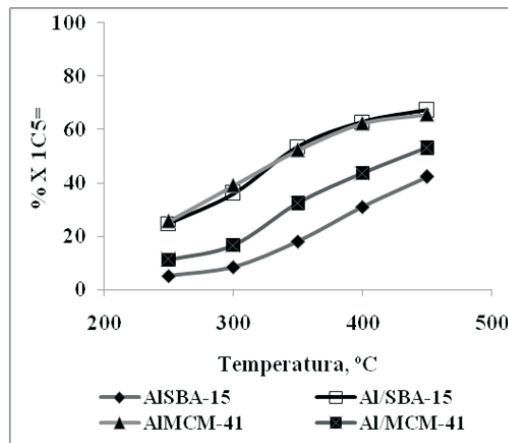


Fig. 3. Conversión total de 1-penteno en los sólidos mesoporosos.

4. Conclusiones

El tratamiento ácido resultó efectivo para la desaluminación de las zeolitas Mordenita y Beta, sin modificación de la estructura cristalina.

Para la Hidroisomerización, la zeolita Beta en su forma protónica HBETA y desaluminada HDBETA, resultó la más selectiva a isopentano. El efecto estructural parece ser un efecto de mayor influencia comparado con la acidez.

La incorporación de aluminio en los sólidos silícicos SBA-15 y MCM-41 por vía directa e indirecta resultó efectiva, produciendo sólidos con la relación Si/Al esperada. El catalizador Pt/Al/SBA-15, presentó la mayor actividad y selectividad para la reacción de hidroisomerización de n-pentano a 350°C, con selectividad a isopentano superior a 92 por ciento.

Las zeolitas ácidas presentaron una actividad de isomerización esqueletal de 1-penteno similar a la de craqueo, con una distribución de isómeros similar a la de equilibrio.

Los catalizadores mesoporosos con Al resultaron activos y selectivos para la isomerización esquelética de 1-penteno, pero con una desactivación irreversible.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el CDCH de la UCV. Proyectos PG 03-12-5419/2006 y PG 03.7312/2008.

6. Bibliografía

Álvarez, M., A. Brito, F. García, V. de la Peña, E. Borges & B. Pawelec. (2008). Catalytic behaviour of bifunctional pumice-supported and zeolite/pumice hybrid catalysts for n-pentane hydroisomerization. *Appl. Catal. A-Gen.* 350(1): 38-45.

Cjeka, J., B. Wichterlová & P. Sarv. (1999). Extent of monomolecular and bimolecular mechanism in n-butene skeletal isomerization to isobutene over molecular sieves. *Appl. Catal. A-Gen.* 179(1-2): 217-222.

Chica, A. & A. Corma. (1999). Hydroisomerization of Pentane, Hexane, and Heptane for Improving the Octane Number of Gasoline. *J. Catal.* 187(1): 167-176.

Deldari, H. (2005). Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins. *Appl. Catal. A-Gen.* 293: 1-10.

Demuth, T., X. Rozanska, L. Benco, J. Hafner, R. van Santen & H. Toulhoat. (2003). Catalytic isomerization of 2-pentene in H-ZSM-22-A DFT investigation. *J. Catal.* 214(1): 68-77.

Föttinger, K., G. Kinger & H. Vinek (2003). 1-Pentene isomerization over FER and BEA. *Appl. Catal. A-Gen.* 249(2): 205-212.

Gary, J. & G. Handwerk. (2001). Petroleum Refining. Technology and Economics, Marcel Dekker. New York, U.S.A.

Geng, C., F. Zhang, Z. Gao, L. Zhao & J. Zhou (2004). Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst. *Catal. Today.* 93-95: 485-491.

González, E., Y. Guillén & C. López. (2006). Transformación de 1-penteno sobre Tamices Moleculares con estructura AEL. *CIENCIA.* 14(3): 347-356.

Höchtel, M., A. Jentys & H. Vinek (2001). Isomerization of 1-pentene over SAPO, CoAPO (AEL, AFI) Molecular Sieves and HZSM-5. *Appl. Catal. A-Gen.* 207(1-2): 397-405.

Kangas, M., J. Villegas, N. Kumar, T. Salmi, D. Murzin, F. Sandelin & E. Harlin. (2005). Mechanism of the skeletal isomerisation of linear butenes over ferrierite: analysis of side reactions. *Catal. Today.* 100(3-4): 363-366.

Kazansky, V. (1999). Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons. *Catal. Today.* 51(3-4): 419-434.

López, C., L. Ramírez, V. Sazo & V. Escobar. (2008). 1-Pentene Isomerization over SAPO-11, BEA and AlMCM-41 Molecular Sieves. *Appl. Catal. A-Gen.* 340(1): 1-6.

- López, C., Y. Guillén, L. García, L. Gómez & A. Ramírez. (2008). N-Pentane Hydroisomerization on Pt Containing HZSM-5, HBEA and SAPO-11. *Catal. Lett.* 122(3-4): 267-273.
- Mäurer, T. & B. Kraushaar-Czarnetzki (1999). Thermodynamic and Kinetic Reaction Regimes in the Isomerization of 1-Pentene over ZSM-5 Catalysts. *J. Catal.* 187(1): 202-208.
- Mérideau, P., V. Tuan, V. Nghiem, S. Lai, L. Hung & C. Naccache. (1997). SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 Molecular Sieves: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties in n-Octane Hydroisomerization. *J. Catal.* 169(1): 55-66.
- Ono, Y. (2003). A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes. *Catal. Today.* 81 (1): 3-16.
- Ortiz, C. (2007). Transformación de n-pentano sobre catalizadores bifuncionales en base a Pt, empleando AlMCM-41 y AISBA-15 como soportes, obtenidos por síntesis directa e indirecta. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela
- Parera, J. & N. Figoli, (1995). Reactions in the Commercial Reformer. In: Catalytic Naphta Reforming. (G. Antos, A. Aitani, J. Parera, eds), 45-78. Marcel Dekker, Inc. New York, U.S.A.
- Rasev, S. (2003). Hydroisomerization of Alkanes. In: Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining. 649-680. Marcel Dekker, Inc. New York, U.S.A.
- Roldán, R, F. Romero, C. Jiménez-Sanchidrián, J. Marinas & J. Gómez. (2005). Influence of acidity and pore geometry on the product distribution in the hydroisomerization of light paraffins on zeolites. *Appl. Catal. A-Gen.* 288(1-2): 104-115.
- Sakthivel, A., S. Dapurkar, N. Gupta, S. Kulshreshtha & P. Selvam. (2003). The influence of aluminium sources on the acidic behaviour as well as on the catalytic activity of mesoporous H-AlMCM-41 molecular sieves. *Micropor. Mesopor. Mater.* 65(2-3):177-187.
- Sandelin, F., T. Salmi & D. Murzin (2006). An integrated dynamic model for reaction kinetics and catalyst deactivation in fixed bed reactors: skeletal isomerization of 1-pentene over ferrierite. *Chem. Eng. Sci.* 61(4): 1157-1166.
- Van Niekerk, M., J. Fletcher & C. O'Connor (1992). Characterization of Dealuminated Large-Port Mordenites. *J. Catal.* 138(1): 150-163.

PROCESO INNOVADOR PARA LA VALORIZACION DE CORRIENTES C5 PROVENIENTES DE UNA UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO

Innovative Process for the Improvement of C5 Stream from a Fluidized Catalytic Cracking Unit

KLAUS A. SERNY T. ¹ MILEXI J. PACHECO M. ² y PABLO BARICELLI ³

PDVSA, área de Diseño y Proyectos ¹ PEQUIVEN, Gerencia de Investigación y Desarrollo ² Centro de Investigaciones Químicas, Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería ³
klausa@pdvsa.com, milexi.pacheco@pequiven.com, pbaricelli@uc.edu.ve

Fecha de Recepción: 23/10/2009, **Fecha de Revisión:** 18/06/2010, **Fecha de Aceptación:** 06/07/2010

Resumen

Un Proceso Inédito Innovador para el procesamiento de una corriente de pentenos proveniente de la unidad de FCC referida a una refinería local para obtener etileno y propileno en corrientes separadas podría ser factible. Sus estimaciones teóricas se han podido realizar partiendo de una compleja y detallada simulación de una unidad de FCC bajo condiciones reales de operación encontrando índices de reparto de 0.33 y 0.67 para los compuestos C4 y C5 con una asunción de conversión en un reactor hipotético que va desde 15% a 80% y una relación de 2 para los productos C2= / C3=. Esto permitirá la flexibilidad de disponer los etilenos y propilenos para cualquier proceso industrial de procesamiento de estos compuestos, tal como en la industria petroquímica para la producción de los polietilenos y polipropileno, materia prima para manufactura de productos terminados de plásticos termoestables.

Palabras Claves: Corriente C5, craqueo, etileno, penteno, propileno.

Abstract

A novel and innovative process to processing a pentenes flow from the unit FCC regarding a local refinery for gain ethylene and propylene in separated flows could be achievable. Their theoretical estimates have been made on a complex and detailed simulation of a FCC unit operating under real conditions found distributions of 0.33 and 0.67 for C4 and C5 compounds and assuming a conversion in a hypothetical reactor from 15% to 80% and a ratio of 2 for products C2= / C3=. This will allow flexibility for send the ethylene and propylene to any industrial processing of these compounds, such as in the petrochemical industry for the production of polyethylene and polypropylene, a raw material for manufacturing of finished products of thermosetting plastics.

Key words: C5 stream, cracking, etylene, pentene, propylene.

1. Introducción

En el proceso de refinación de crudos de petróleo se presentan secciones de refinación, como lo son: Destilación Atmosférica, la Destilación al Vacío, Reformación Catalítica, Craqueo Catalítico, Destilación Catalítica, Alquilación, entre otros. De cada una de estas etapas se obtienen productos con propiedades específicas que se destinan al pool de gasolina para la preparación de las mezclas correspondientes a las especificaciones y compromisos de mercado, y otros como producto terminado o productos intermedios.

Uno de los esquemas de refinación es utilizar la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado, FCCU por sus siglas en inglés, para craquear el gasóleo de la unidad de Destilación al Vacío y obtener, entre otros productos, una corriente combinada de C4 y C5 la cual se envía a la sección de Destilación Catalítica para producir aditivos (MTBE y TAME) que mejoran el octanaje en la mezcla de gasolina. Sin embargo, la conversión a estos productos viene dada por reacciones de compuestos específicos, $iC_4=$ para el MTBE y $2M1C_4=$, $2M2C_4=$ / $iC_5=$ y $3M1C_4=$ para el TAME, por lo cual se producen otros productos como lo son el refinado C4 (RC4) y el refinado C5 (RC5). El RC4 y una fracción del RC5 son enviados a la unidad de Alquilación con la finalidad principal de producir Alquilato, uno de los compuestos básicos de gasolina con alto octanaje > 96 RON. La otra fracción de RC5 es enviada al pool de gasolina. Es importante señalar que el procesar los pentenos en la unidad de Alquilación conduce a un consumo mayor de ácido, debido a la degeneración del mismo, mayor formación de polímeros, incremento del consumo de químicos y pérdida de octanaje en el alquilato.

La pérdida de octanaje, y un aumento en el RVP son detrimentos en las especificaciones de la gasolina que se evidencian también cuando se incorporan los pentenos a la mezcla de gasolina.

Bortnovsky *et al.*, (2005), su conversión no es más de un 15%, sólo para los propilenos, y tiene la desventaja de la generación de gases craqueados que podrán impactar la operación del sistema de compresión de gases de la unidad y además, de obtener los propilenos mezclados en la corriente de C3 que se dispone a la unidad de Alquilación.

La producción de propilenos y etilenos permitiría una entrada a la petroquímica con la intención de producir polímeros termoplásticos (Polipropileno y Polietileno) los cuales son polímeros de cadenas largas que cuando se calientan se reblandecen y pueden moldearse a presión y representan el 80% del consumo total de los diferentes tipos de polímeros. Un esquema general de la propuesta para implantar desarrollos tecnológicos en las refinerías con interés petroquímico se muestra en la Fig. 1.

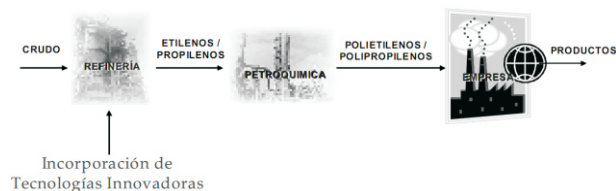


Fig. 1. Esquema Propuesto Refinería – Petroquímica.

Adicionalmente, desde comienzos de esta década, el crecimiento y la demanda del MTBE ha mermado y las compañías han desarrollado procesos y catalizadores novedosos para la manufactura del iC_4 partiendo del nC_4 mediante proceso de isomerización (Mäurer & Kraushaar-Czametzkzi, 1999).

En acuerdo a lo expuesto por Kraushaar – Czarnetzki (1999), el desarrollo en procesos de isomerización de nC4 es por la falta de disponibilidad de corrientes de pentenos como alimentación, y esto es debido a la inexistencia de desarrollos en procesos industriales para la manufactura de productos partiendo de corrientes de pentenos.

El craqueo catalítico de pentenos ha sido estudiado teóricamente por Redondo Antonio (Redondo *et al.*, 1999) el cual plantea un estudio teórico del craqueo de pentenos sobre zeolitas y expone la posibilidad de generar dos especies de hidrocarburos más pequeños mediante un producto intermedio “ion Carbenium” estas especies son los propilenos y etilenos.

En concordancia con Redondo, una de las alternativas que se presentan para valorizar la corriente de pentenos provenientes de una refinería local es poder manufacturar productos con interés en el área de la Petroquímica, como lo es la producción de propilenos y etilenos para su posterior conversión a polipropilenos y polietilenos.

El esfuerzo en el desarrollo de un proceso tecnológico para procesar una corriente de C5 y producir etileno y propileno, separados, asumiendo una relación de 2 entre $C_2=C_3$ (Chen *et al.*, 2005) y una conversión que pudiese ir de un 15% a un 80% tiene su asidero en la existencia del craqueo de los C5, bajo la operación de un aditivo comercial, dentro del reactor de la unidad de FCC con el resto de los multicomponentes que contiene su alimentación. Sin embargo, y en relación a lo expuesto en Sedran y de la Puente (1996) y conforman la unidad, como los datos mecánicos, de diseño de proceso, internos de torres,

entre otros y condiciones de operación real. Adicionalmente, se ha simulado las interconexiones de los circuitos de aceites catalíticos para lograr mantener el balance de energía en la unidad. Se utilizó, PROII v.7.1., un programa comercial para la simulación. Seguidamente, se procedió a alimentar la simulación con datos provenientes de una corrida validada por el licenciante de la unidad basado en una calibración del modelo con diferentes corridas en planta a condiciones estables de operación (test run). Al disponer de la validación de la simulación, se estimó los rendimientos de las corrientes totales de C3 y C4/C5, esta última como una sola corriente por la disposición de la refinería en estudio y basados en las correlaciones de reparto bajo las guías de Diseño de Procesos para torres de fraccionamiento establecidas, se obtuvieron las estimaciones referidas a los valores de índice de reparto para la separación de los C4 y C5 bajo la inserción de un esquema de fraccionamiento de los mismos al modelo original, en lo cual se propicia el nuevo proceso planteado por la oportunidad de disponer la corriente C5 separada de la corriente C4.

2. Desarrollo de la Simulación

2.1. Simulación del Área de Fraccionamiento de una Unidad de FCC de una Refinería Local a Condiciones Reales de Operación

Para la estimación de los rendimientos teóricos de etilenos y propilenos obtenidos desde el proceso inédito planteado en este trabajo, se requirió contar con valores reales referidos a las condiciones de diseño y operación de una planta de FCC de una refinería local con la intención de establecer aseveraciones con fundamentos reales.

Es por ello que se ha invertido dedicación en la consolidación de información de diseño de los equipo que conforman la unidad, como los datos mecánicos, de diseño de proceso, internos de torres, entre otros y condiciones de operación real.

Además, se asume la posibilidad de lograr conversiones de los pentenos que vayan desde 15% hasta 80%, ésta última por ser la conversión real más alta encontrada en los procesos de craqueo catalítico convencionales en la FCC. De esta manera, se realizaron las estimaciones de los rendimientos para este proceso de avanzada en el procesamiento de los pentenos para obtener etilenos y propilenos.

2.2. Propuesta de Optimización en la Unidad de FCC de una Refinería Local

La optimización en la Unidad de FCC radica en la inserción de una unidad inédita de procesamiento de la corriente C5 previamente separada. Esta unidad está concebida con la inclusión de un reactor que se espera opere con un catalizador comercial en condiciones de pirólisis y un fraccionador que logre separar los productos deseados, el etileno y propileno. La corriente C5 fue alimentada a un reactor hipotético bajo el esquema de operación propuesto, y se ha asumido una relación de reparto para el etileno y propileno de 2, partiendo del trabajo de Chen *et al.*, (2005) excluir el recurso humano. La complejidad y el detalle de equipos y circuitos de la red de interconexiones que ameritó la simulación referida al balance de masa y energía y estimación de productos para la sección de fraccionamiento de una unidad de FCC de una Refinería Local se puede apreciar en la Fig. 2. Adicionalmente, se ha indicado la torre debutanizado-

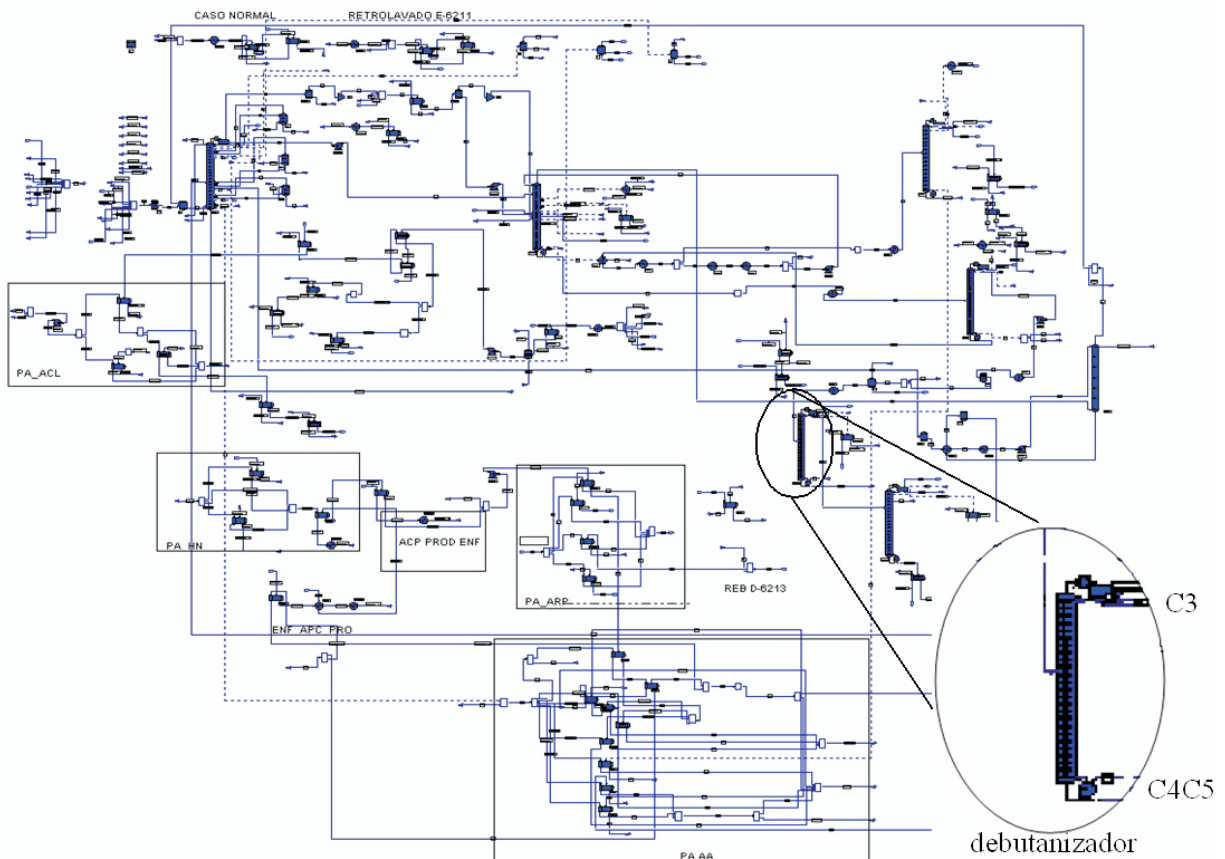
ra, la cual fraccionada la corriente C3C4C5 para obtener las corrientes C3 y C4/C5 en la cual comienza todo el desglose del esquema propuesto para la separación y procesamiento de la corriente C5 con miras a obtener etilenos y propilenos asumiendo un craqueo térmico catalítico.

Como se ha indicado, por disponer de una simulación con alta definición en sus procesos, se ha podido determinar la composición de los componentes ligeros de la corriente de pentenos, la cual está conformada principalmente por: nC5, iC5, CYC5, 2M1C4=, 2M2C4=, 3M1C4=, 1C5=, t2C5=, c2C5=, CyC5=, 1,2C5=, isopreno, c1,3C5=, t1,3C5=, CYC5=, teniendo como porcentaje de distribución más alto al iC5 con 24,2%, destacando un 27,8% total de compuestos olefinicos altamente reactivos, propicio para llevar una reacción catalítica. De igual manera, se han logrado estimar, mediante el área de fraccionamiento simulada, los índices de reparto para la separación teórica de la corriente C4 y C5, basándose en la condición real de operación de la torre debutanizadora, los índices de reparto para los compuestos C4 y C5 son de 0,33 y 0,67 respectivamente.

3. Resultados y Discusión

3.1. Simulación de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCCU) de una Refinería Venezolana

Atendiendo a la necesidad de contar con información real del proceso de FCC para estimar rendimientos usando el proceso inédito propuesto en este trabajo, se dispuso de una simulación con un altísimo grado de complejidad y detalle, que permite reproducir con fidelidad resultados de la plan-



a. alimentación del reactor de FCC b. fraccionadora principal c. absorbedor primario d. absorbedor secundario e. depentanizadora
 f. debutanizadora g. secadora de propano

Fig. 2. Simulación de la sección de fraccionamiento de una Unidad de FCC

ta, ya que la desviación estimada en su balance de masa y energía para cada sección de operación es menor al 2%, por lo cual el grado de incertidumbre en sus correlaciones y resultados es muy bajo. Esta simulación permite evaluar la planta de FCC para cualquier carga y composición de entrada a la misma, y estimar cualquier impacto y comportamiento en sus equipos principales, como lo son las torres de fraccionamiento en referencia a sus valores de inundación o “lloriqueo”, deficiencias térmicas por área de calor disponible en los intercambiadores de calor, estimar y optimizar los circuitos energéticos para aprovechar de manera eficiente el calor generado en la unidad, y más aún

permite encontrar en cualquier punto de la red simulada las condiciones de operación referidas a flujo, composición, temperatura y presión, sin la necesidad de requerir instrumento de medición físico y análisis de laboratorio alguno, que conllevan parámetros de seguridad y costos asociados a tiempo, equipo y reactivos, sin unidad de conversión media de 70MBSPD, y asumiendo la inserción de una nueva unidad de fraccionamiento de C4/C5 se podría obtener la corriente de C5 base para cualquier disposición de procesamiento industrial, como por ejemplo, su procesamiento en el esquema propuesto en este trabajo.

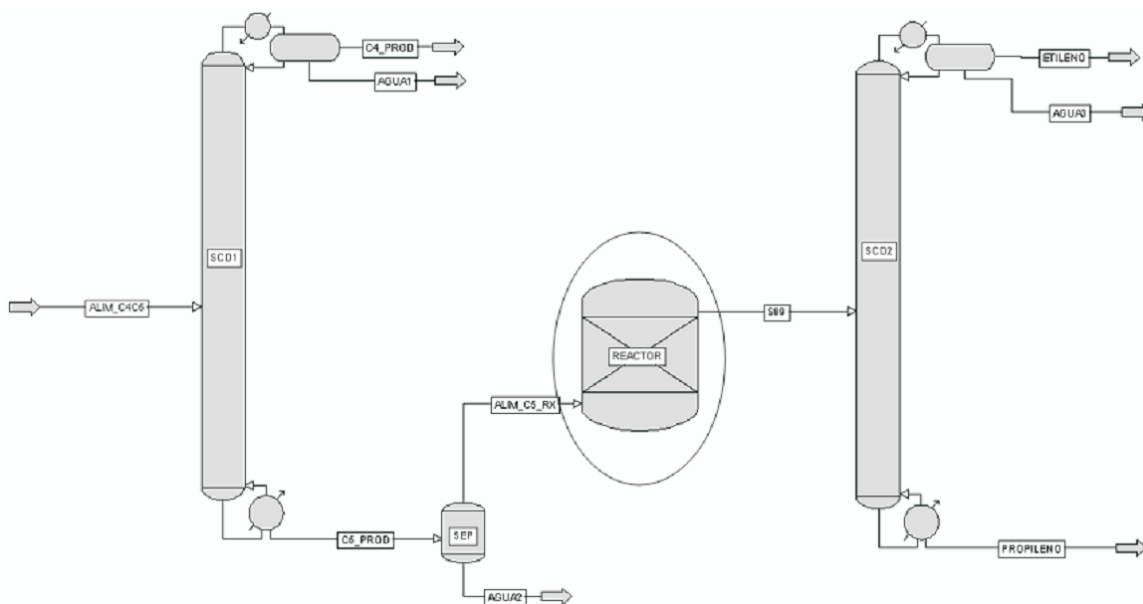


Fig. 3. Proceso propuesto de Craqueo Térmico Catalítico de Amilenos

Los valores estimados para la corriente C4 y C5 como corrientes individuales, luego de su fraccionamiento, se presentan en la Tabla I.

Es importante señalar, que partiendo de una alimentación a la FCC de 70 MBSPD se ha logrado estimar un flujo total de 11.3 MBSPD debutanizadora de FCC para obtener una corriente de pentenos con la menor disposición de trazas C4. Luego entrará a un receptor, definido como pulmón, ya que su función es garantizar la extracción de agua en la corriente C5 que entrará al equipo principal de la propuesta, un reactor catalítico que operaría en condiciones de pirólisis, es decir, temperaturas superiores a 250 °C, para la cual se podrían esperar conversiones de al menos 15% tomando en cuenta trabajos anteriores (Sedran & De la Puente, 1996; Bortnovsky *et al.*, 2005) en los cuales ha sido obtenida para el craqueo de los pentenos en condiciones convencionales de catálisis en el reactor de FCC. La baja conversión ha sido atribuida a reacciones de competición que ocurren por la presencia de

los multicomponentes presentes en la alimentación de FCC (Bortnovsky *et al.*, 2005).

Productos de FCC, BSPD	C4	C5
C2		
C2=		
C3	125,79	7,58
C3=	57,90	0,73
IC4	554,72	2106,35
NC4	110,89	1446,84
IC4=	253,85	1284,90
1-C4=	198,78	1136,25
T2-C4=	110,01	1732,56
C2-C4=/OTROS C4=	59,31	1261,35
1,3-C4==	20,66	125,03
NC5	0,00	437,62
IC5	0,13	2740,12
CYC5	0,00	0,00
2M-1C4=	0,02	646,31
2M-2C4=	0,00	821,98
3M-1C4=	0,07	236,69
1C5=	0,01	309,77
T2-C5=	0,00	704,52
C2-C5=	0,00	373,08
CYC5=/OTHER C5=		
1,2-C5==	0,00	0,44
ISOPRENO		
C-1,3-C5==	0,00	2,20
T-1,3-C5==	0,00	8,48
CYC5==	0,00	37,25
C6+ EN OLEF.	0,00	29,17
TOTAL	5632,48	11308,88

Tabla I. Corrientes estimadas de C4 y C5 bajo índice de reparto calculado

Es por ello que toma fuerza la idea de obtener conversiones mayores al 15% y muy cercanas al 80%, este último es el valor real máximo reportado en una planta de FCC de conversión media con las características y controles de proceso indicados con anterioridad, dado que este proceso innovador planteado es piro-catalítico. Para este proceso se ha asumido la relación de 2 en los productos de etileno y propileno como lo expone Chen *et al.*, (2005). Y finalmente, como parte del proceso propuesto se debe incluir el diseño de una torre fraccionadora que permitirá obtener los productos deseados, etileno y propileno, en corrientes separadas. Con lo cual se lograría una flexibilidad adicional de procesamiento industrial de estas corrientes según sea lo requerido, como lo es en la industria Petroquímica.

Con soporte en lo expuesto y asumiendo un valor teórico de conversión de 80% y una relación de 2 para $C_2= / C_3=$ se podría estimar, mediante el nuevo proceso planteado, obtener aproximadamente 1.7 MBSPD y 3.4 MBSPD intrínsecamente conllevarían a una reducción de costos en su construcción y operación, y mejor aprovechamiento del espacio físico en una refinería.

3.2. Proceso innovador de Craqueo Térmico-Catalítico para el Procesamiento teórico de una corriente de Pentenos proveniente de una Unidad de FCC referida a una Refinería Local

Con los valores del índice de reparto estimado para los C_4 y C_5 de 0,33 y 0,67 respectivamente, para una carga típica a una corriente C_5 mayor que la corriente C_4 , 5.6 MBSPD, y 5.1 MBSPD de olefinas reactivas C_5 ,

evidenciando claramente la gran oportunidad que tendrán las compañías en desarrollar unidades para el procesamiento de los C_5 , y se abre la ventana en el área de la catálisis para evaluar los catalizadores convencionales que al día de hoy se han enfocado en el craqueo de la FCC y en los butadienos.

En el proceso inédito de craqueo térmico – catalítico, Fig. 3, se sugiere sea conformado por una unidad que permitiría fraccionar la corriente de C_4 y C_5 proveniente de la torre.

Ahora bien, al disponer de una corriente C_5 pura sin interferencia de otros compuestos y adaptar la temperatura de reacción sobre un catalizador que favorezca las reacciones del ion carbenium para producir etilenos y propilenos, ya que según, Buyevskaya (2000), la conversión de etano a etileno, mediante un proceso de pirolisis, es de 46% llevada a altas temperaturas. Sin embargo, no es posible evidenciar claramente la oportunidad de disponer de los productos por separado sin el impacto sobre las unidades de compresión de gases pertenecientes a la unidad de FCC y la flexibilidad de enviar a cualquier unidad de procesamiento industrial estos productos. Sólo con este hecho y la disposición de obtener una corriente de pentenos con la menor cantidad de trazas de los otros multicomponentes que se alcanzar la conversión de propano a propilenos en las mismas condiciones de proceso (2-5%), como etileno y propileno, respectivamente. Si se mantuviese el 15% de conversión como rendimiento más bajo esperado los valores estimados serían aproximadamente de 0.3 MBSPD y 0.6 BSPD para el etileno y propileno respectivamente. En ambos casos se evidencia claramente la oportunidad de disponer de los productos por separado sin el impacto sobre las

unidades de FCC y la flexibilidad de enviar a cualquier unidad de procesamiento industrial estos productos. Sólo con este hecho y la disposición de obtener una corriente de pentenos con la menor cantidad de trazas de los otros multicomponentes que se encuentran en la carga de FCC, se debería generar importantísimos avances en procurar unidades de procesos de corrientes C5, como es el caso del Proceso de craqueo térmico catalítico.

Resta ahora, abrir la ventana de la catálisis heterogénea en combinación con el proceso de pirólisis, y determinar el comportamiento de la cinética de reacción de este nuevo sistema de procesamiento para pentenos, partiendo de las premisas de la influencia de la resistencia a la difusión en los poros, gradiente de temperatura dentro de la partícula, gradiente de temperatura en la película, superficie exterior del catalizador y la corriente de gas y la resistencia a la difusión en la película o gradiente de concentración a través de la película gaseosa que rodea la partícula, para de este modo establecer el modelo que regirá la velocidad de reacción en la cinética del modelo propuesto de Procesamiento de Amilenos a través del Craqueo Térmico Catalítico para producir Etilenos y Propilenos.

Adicionalmente, se podría evaluar la cinética que al día de hoy ha regido el diseño de los reactores convencionales para el craqueo catalítico y tener la posibilidad de optimizarlos, lo cual devengaría en obtener nuevos diseños de catalizadores con mejores conversiones en el proceso, así como la optimización en el diseño de reactores que Buchanan (2000). La química de la producción de olefinas por adición ZSM-5 a las unidades de craqueo catalítico. Catálisis

Today.

4. Conclusiones

Se evidenció la posibilidad de obtener la corriente C5 separada de la corriente C4, partiendo de una corriente combinada de una refinería local, lo que permitirá su disposición frente a cualquier procesamiento industrial de los mismos, bajo la obtención de sus índices de reparto 0,33 y 0.67 para la corriente C4 y C5 respectivamente. Se propuso un proceso innovador industrial que podría permitir un rendimiento entre 15% y 80% para el craqueo catalítico de los C5 en condiciones térmicas y lograr obtener etilenos y propilenos en corrientes separadas, aumentando la flexibilidad de disposición industrial, como es el caso de su procesamiento para manufacturar polietilenos y polipropilenos en la industria petroquímica.

5. Agradecimientos

Se agradece a PDVSA, por haber facilitado el input a la simulación de la unidad de craqueo catalítico Fluidizado (FCCU). A Intevap, por el aporte en la validación de la simulación de FCCU.

6. Bibliografía

- Belohlav Z. & P. Zamostny (2002). Identification of kinetic models of heterogeneously catalyzed reaction. *Appl. Catal. A: Gen.* 225(1-2): 291-299.
- Bortnovsky, O., P. Sazama & B. Wichterlova. (2005). Cracking of pentenes to C₂-C₄ light olefins over zeolites and zeotypes: Role of topology and acid site strength and concentration. *Appl. Catal. A: Gen.* 287(2): 203-213.

Buchanan, J., Santiesteban J. & Haag W. (1996). Mechanistic Considerations in Acid-Catalyzed Cracking of Olefins. *J. Catal.* 158(1): 279-287.

Buyevskaya, O., Wolf D. & Baerns M. (2000). Fundamental and combinatorial approaches in the search for and optimisation of catalytic materials for the oxidative dehydrogenation of propane to propene. *Catal. Today.* 67(4): 369-378.

Chen, J., Bozzano A., Glover B., Fuglerud T. & Kvisle S. (2005). Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catal. Today.* 106(1-4): 103-107.

Falconer, J., Yu M., Wyss J., & R. Noble. (2007). 2,2-Dimethylbutane adsorption and diffusion in MFI zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 111(1-3): 24-31.

Gautam, S., Mitra S., Sayeed A., Yashonath S., Chaplot S. & Mukhopadhyay R. (2007). Diffusion of 1,3-butadiene adsorbed in Na-Y zeolite: Neutron scattering study. *Chem. Phys. Lett.* 442(4-6): 311-315.

Mäurer, T. & B. Kraushaar-Czametzi (1999). Thermodynamic and Kinetic Reaction Regimes in the Isomerization of 1-Pentene over ZSM-5 Catalysts. *J. Catal.* 187(1): 202-208.

Redondo, A., P. Jeffrey y Y. Guo. (1999). Theoretical studies of pentene cracking on zeolites: C-C β -scission processes. *Catal. Today.* 50(3-4): 517-523.

Rodríguez, A., C. Grande, S. Cavenati, P. Barcia, J. Hammer y H. Fritz. (2006). Adsorption of pro-

pane and propylene in zeolite 4A honeycomb monolith. *Chem. Eng. Scien.* 61(10): 3053-3067.

Ruthven, D. & S. Reyes. (2007). Adsorptive separation of light olefins from paraffins. *Micropor. Mesopor. Mater.* 104(1-3): 59-66.

Sedran, U. y G. de la Puente. (1996). Conversion of methylcyclopentane on rare earth exchanged Y zeolite FCC catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 144(1-2): 147-158.

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd/Al₂O₃ MODIFICADOS CON Zn PARA LA REACCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN DE n-BUTANO

Evaluation of Pd/Al₂O₃ Catalysts Modified with Zn for the Reaction of Dehydrogenation of n-Butane

LUIS D. VIRLA A.¹, VERÓNICA MEDINA O.³, DOUGLAS R. RODRIGUEZ O.², ROGER J. SOLANO C.², JONATHAN E. MÉNDEZ M.² y GEOMAR J. ARTEAGA B.²

¹Dirección actual: Investigación y Desarrollo, C.A (INDESCA). Complejo Petroquímico Ana María Campos (El Tablazo). Los Puertos de Altigracia. Venezuela.

² Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo. Venezuela.

³ Petroquímica de Venezuela (PEQUIVEN). Complejo Petroquímico Ana María Campos (El Tablazo), Los Puertos de Altigracia, Venezuela

lvirla@indesca.com, garteaga@luz.edu.ve

Fecha de Recepción: 18/02/2010, **Fecha de Revisión:** 17/06/2010, **Fecha de Aceptación:** 07/07/2010

Resumen

Se estudió el efecto de la adición de cinc sobre el desempeño catalítico de los catalizadores de Pd/Al₂O₃ para deshidrogenación de n-butano a 500 °C. Los catalizadores se prepararon por impregnación con 0.33% Pd y relaciones Zn/Pd de 0 a 0.39, usando soluciones de PdCl₂, ZnCl₂ y Zn(NO₃)₂. Éstos fueron caracterizados mediante XRF, adsorción de N₂, TPR y quimisorción de CO. La adición del Zn no modificó el área superficial, las propiedades reductoras del paladio, ni la dispersión. La calcinación produjo una redispersión del Pd por formación de complejos PdO_xCl_y promovidos por cloruros residuales. Los catalizadores no calcinados con mayores relaciones Zn/Pd presentaron menores tasas de desactivación y aquéllos con las menores relaciones Zn/Pd mostraron mayores actividades catalíticas. El incremento del contenido de Zn disminuyó la actividad pero aumentó la selectividad de deshidrogenación. La calcinación causó una disminución en la actividad y el efecto del Zn sobre la selectividad de deshidrogenación.

Palabras clave: Catalizadores de Pd/Al₂O₃, catalizadores de Pd-Zn/Al₂O₃, deshidrogenación de n-butano, TPR.

Abstract

The effect of zinc addition on the catalytic performance of Pd/Al₂O₃ catalysts for n-butane dehydrogenation at 500 °C was studied. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation with 0.33 wt.% Pd and Zn/Pd ratios from 0 to 0.39, using aqueous solutions of PdCl₂, ZnCl₂ and Zn(NO₃)₂. The catalysts were characterized by XRF, N₂ adsorption, TPR and CO chemisorption. The addition of Zn did modify neither the surface area, nor the reductive properties of Pd nor the dispersion. The calcination led to a redispersion of Pd because of the formation of PdO_xCl_y complexes promoted by residual chlorides. The uncalcined catalysts with the higher Zn/Pd ratios showed the lower deactivation rates, while those with the lower Zn/Pd ratio presented the higher catalytic activities. The increment in Zn content decreased activity, but increased the dehydrogenation selectivity. The calcination caused a diminution in the activity and the effect of Zn on dehydrogenation selectivity.

Key words: Pd/Al₂O₃ catalysts, n-butane dehydrogenation, Pd-Zn/Al₂O₃ catalysts, TPR.

1. Introducción

El desarrollo vertiginoso de la sociedad humana en la segunda mitad del siglo veinte ha sido sustentado por el uso del petróleo y el gas natural como fuentes de energía y materia prima. Como productos de estos recursos naturales se tienen las olefinas, que gracias a su gran reactividad química, poseen una amplia gama de aplicaciones industriales y se han convertido en los bloques de construcción para la producción de polímeros y, consecuentemente, para la manufactura de un impresionante número de artículos de uso diario. Específicamente, los butenos cumplen un papel determinante en la formulación de combustibles. Debido a esto, es de gran importancia actual la producción de estos hidrocarburos insaturados.

Las olefinas pueden obtenerse a partir de la deshidrogenación de parafinas a olefinas; sin embargo, los procesos industriales de deshidrogenación de parafinas son cinética y termodinámicamente complicados. El uso de catalizadores apropiados permite altas velocidades de reacción y, sobre todo, altas selectividades. Las implementaciones comerciales se han restringido al uso del Pt soportado sobre Al_2O_3 , ZnAl_2O_4 o MgAl_2O_4 y a $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como los catalizadores viables para la deshidrogenación de parafinas livianas a olefinas. La adición de Sn u otros metales a los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se ha aplicado para mejorar su selectividad y su estabilidad catalítica (Sanfilippo & Miracca, 2006). La ausencia de un catalizador altamente eficiente para la deshidrogenación de parafinas livianas y el elevado costo del Pt han sido las causas de nuevos estudios sobre catalizadores que estén basados en otros metales que sean activos y menos costosos, tal como el Pd.

Acosta y González (2006) reportaron un incremento en la actividad, selectividad y estabilidad en la reacción de deshidrogenación de n-butano de los catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuando fueron modificados con Valecillos *et al.*, (2006) también reportaron un aumento en la selectividad y estabilidad de los catalizadores de $\text{Pd-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la deshidrogenación de propano y una disminución en la actividad. Yu *et al.*, (2007) reportaron que la adición de Zn al sistema $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ genera un pequeño incremento en la conversión pero un aumento significativo en la selectividad hacia el propileno. Rodríguez & Romero (2007) estudiaron la deshidrogenación de n-butano sobre catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pd-Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y encontraron que el aumento en el contenido de Ga incrementó la selectividad de deshidrogenación y disminuyó la tasa de desactivación de los catalizadores reducidos, previamente calcinado o no.

En este trabajo se estudió el efecto de la adición de Zn sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la deshidrogenación de n-butano a 500 °C. Los catalizadores se caracterizaron mediante la fluorescencia de rayos X (XRF), adsorción física de N_2 , la quimisorción de CO y la reducción a temperatura programada (TPR).

2. Materiales y Métodos

2.1. Preparación de Catalizadores

Se utilizó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 60/80 mallas) como soporte, la cual fue calcinada a 700 °C por 1 h. Los catalizadores se sintetizaron por el método de impregnación a humedad incipiente, seguido de un secado a 120 °C por 24 h. Se prepararon tres catalizadores monometálicos, uno de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (catalizador A) y dos de $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (catalizadores

E y G) con soluciones acuosas de PdCl₂ (Fisher Scientific, >99%), ZnCl₂ (Merck, >98%) y de Zn(NO₃)₂, respectivamente. La sal de Zn(NO₃)₂ se sintetizó con ZnO y HNO₃ (Riedel-de Haën, 65%). También se prepararon cuatro catalizadores bimetalicos de Pd-Zn/Al₂O₃, impregnando el catalizador de Pd/Al₂O₃ con tres soluciones de ZnCl₂ en diferentes concentraciones para obtener relaciones molares Zn/Pd de 0.1, 0.2 y 0.5 (catalizadores B, C y D) y con una solución de Zn(NO₃)₂ para una relación molar Zn/Pd de 0.5 (catalizador F). Se utilizó la letra F para identificar los catalizadores que no fueron previamente calcinados (denominados como “frescos”) y con la letra C los que se calcinaron previamente (designados como calcinados).

2.2. Análisis por fluorescencia de rayos X (XRF)

Los contenidos de Pd y Zn se determinaron por XRF empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, marca SHIMADZU, modelo EDX-700HS. Los resultados obtenidos de los análisis se presentan en la Tabla 1.

Catalizador	Pd	Zn	Zn/Pd
A	0.33	0	0
B	0.33	0.016	0.08
C	0.33	0.029	0.14
D	0.33	0.079	0.39
E	0	0.074	∞
F	0.27	0.064	0.38
G	0	0.080	∞

Tabla 1. Contenidos de Pd y Zn (% p/p) y relación molar Zn/Pd de los catalizadores preparados.

2.3. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de N₂ se determinaron a -196 °C empleando un

sorptómetro, marca Micromeritics, modelo ASAP 2010. La prueba se llevó a cabo en un rango de presiones de $0 < P < P_0$, siendo P₀ la presión de saturación del N₂. Las áreas superficiales específicas se determinaron por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), el volumen de poro por el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH), el área superficial de microporos y el volumen de microporos por el método de t-plot.

2.4. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de TPR se determinaron en una línea construida con válvulas y tubería de acero inoxidable, provista de un detector de conductividad térmica (TCD), usando una mezcla de 5 % H₂/Ar (30 ml/min) como gas reductor y una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Se usó un micro-reactor de cuarzo en forma de “U” con 100 mg de catalizador. La muestra se secó a 120 °C en N₂ (30 ml/min) por 1 h. La calcinación se efectuó a 500 °C con aire (40 ml/min) por 1 h. Después del secado o calcinación, el reactor se sumergió en un baño frío a -88 °C en Ar (30 ml/min). Luego se pasó el gas reductor y se estabilizó la señal del TCD. Inicialmente, la muestra se calentó removiendo el baño frío y luego, a partir de 15 °C, con un horno hasta 700 °C, mientras se registraba el consumo de H₂.

2.5. Quimisorción de CO

La quimisorción de CO se efectuó en la misma línea de TPR, la cual también está provista de una válvula de inyección con un lazo de volumen calibrado de 46 µl. El reactor se cargó con 100 mg de catalizador. La muestra se secó o calcinó como se explicó anteriormente, luego se redujo a

500 °C en flujo de H₂ (30 ml/min) por 1 h. Se purgó el reactor con He a 300 °C por 30 min y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. Se estabilizó el detector y se enviaron pulsos de CO hasta saturación.

2.6. Actividad Catalítica

La reacción de deshidrogenación de n-butano se llevó a cabo a 500 °C y presión atmosférica en un reactor de lecho fijo en condiciones de flujo constante, empleando alimentación con una relación molar H₂/n-C₄H₁₀ de 10 y un flujo total de 88 ml/min. Se utilizaron 20 mg de catalizador mezclado con vidrio Pyrex molido (80+ mallas). La muestra se secó o calcinó y se redujo como se explico anteriormente. La alimentación y productos se analizaron con un cromatógrafo de gases, marca Perkin-Elmer, modelo AutoSystem XL, equipado con un detector de ionización a la llama (FID) y una columna (3 m, 1/8") de Carbograph con 0.19% de ácido pícrico.

3. Resultados y discusión

3.1. Área superficial específica y estructura del soporte

Las isotermas de adsorción y desorción de N₂ a -196 °C obtenidas para la alúmina y dos catalizadores (A y D) son del tipo IV (Brunauer *et al.*, 1940), con lazo de histéresis a altas presiones tipo H1, lo que indica que esta alúmina puede considerarse como un sólido mesoporoso, con arreglos y tamaños de poro uniformes (Zhang & Pinnavaia, 2002). En la Tabla 2 se presentan los valores de área superficial BET, volumen de poro y área y volumen de microporo de la alúmina y catalizadores A y D. Esto valores concuerdan con

los reportados por otros autores (Chung-Kung & Cherng-Shyan, 1998). Las áreas específicas y volúmenes de poro de los catalizadores muestran una ligera disminución con respecto al área del soporte que puede ser consecuencia de un efecto de bloqueo de los poros del soporte por los precursores de estos metales (Zhang & Pinnavaia, 2002).

Muestra	S _{BET} [m ² /g]	V (cm ³ /g)	S _{microporo} [m ² /g]	V _{microporo} [cm ³ /g]
γ-Al ₂ O ₃	238	0.84	13	0.007
A-F	217	0.77	14	0.007
D-F	212	0.75	9	0.005

Tabla 2. Área superficial específica BET y volumen de poro de la alúmina y de catalizadores A-F y D-F.

3.2. Propiedades de Reducción

Los perfiles de TPR de los catalizadores frescos y calcinados se presentan en la Fig. 1. El catalizador A-F mostró dos picos de reducción, a 158 y 377 °C, y un hombro 492 °C, los cuales se atribuyen a la reducción de especies de PdCl₂ de diferente interacción electrónica con el soporte. La adición de Zn provocó un corrimiento de estas señales hacia menores temperaturas (Fig. 1a). El catalizador E-F (Zn/Al₂O₃) y el soporte no mostraron ninguna señal de reducción. Los perfiles de TPR de los catalizadores F-F y G-F (Fig. 1b) presentan picos con mayores intensidades a los de aquéllos clorados. Los picos pueden atribuirse a la reducción de Zn(NO₃)₂ (144 °C) y a la reducción simultánea de PdCl₂ y Al(NO₃)₃ (183 °C). Este nitrato pudo formar en la impregnación con Zn(NO₃)₂ (Rodríguez & Romero, 2007).

En la Fig. 1c, se observa que todos los catalizadores calcinados que contenían Pd (A-C, B-C, C-C, D-C y F-C) mostraron un pico poco

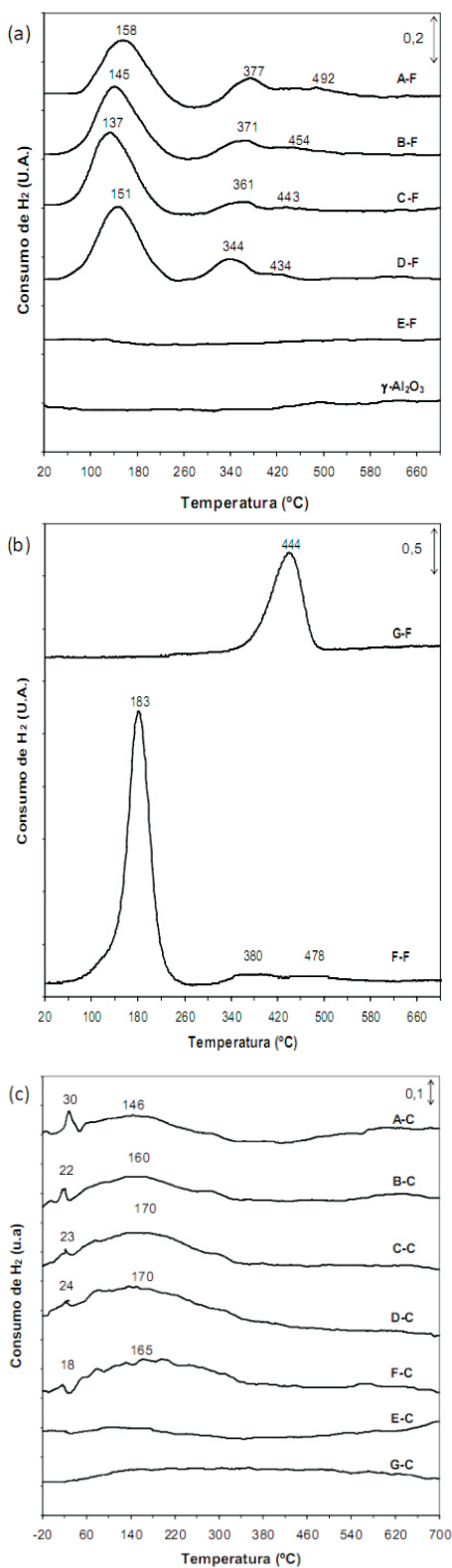


Fig. 1. Perfiles de TPR de los catalizadores: (a) Pd, Zn, Pd-Zn frescos y la alúmina, (b) Zn y Pd-Zn calcinados, (c) Pd, Zn y Pd-Zn calcinados.

intenso a 20-30 °C que puede atribuirse a la reducción de partículas grandes de PdO que interacciona muy débilmente con la alúmina, y un pico ancho a 145-170 °C asociado a la reducción de diferentes especies de PdO y PdO_xCl_y que interacciona fuertemente con el soporte (Ferrer *et al.*, 2005). La calcinación disminuyó fuertemente el consumo de H₂ (alrededor de un 80 % con respecto a sus similares frescos) debido a la descomposición de los nitratos durante la calcinación (Acosta & González, 2006; Rodríguez & Romero, 2007). La ausencia de picos de reducción en los perfiles de TPR de los catalizadores E-C y G-C se puede explicar por la posible formación de especies térmicamente estables de aluminato de cinc (ZnAl₂O₄) (Pérez-Lopez *et al.*, 2005).

3.3. Dispersión del paladio

En la Tabla 3 y Tabla 4 se muestran la cantidad de CO adsorbido, expresada como μmol de CO por gramo de catalizador y la dispersión del Pd en los catalizadores estudiados. Para el cálculo de la dispersión se supuso una estequiometría de adsorción CO: Pd de 1:1, considerando que pulsos pequeños de CO (46 μl) generan muy bajas presiones parciales de este gas, además inyecciones sucesivas para inyecciones sucesivas para saturar la superficie del catalizador propician la presencia de especies de CO de tipo puente comprimidas acompañadas de especies de CO lineales sobre el Pd⁰ y, para una gran cantidad de átomos de Pd superficiales, la relación CO: Pd global tiende a la unidad (Gelin & Yates, 1984). Los catalizadores monometálicos de Zn/Al₂O₃ (E y G) no adsorbieron CO, similar al comportamiento observado en otras investigaciones (Rodríguez, 1994).

En la Tabla 3 se observa que la cantidad de CO adsorbido y, en consecuencia, la dispersión para los catalizadores A-F, B-F, C-F y D-F no varían significativamente con el aumento en el contenido de Zn. En contraste, el catalizador F-F presentó una mayor dispersión, que puede ser debido a un incremento en la capacidad de adsorción de las especies aniónicas presentes en la superficie del soporte, producto de la mayor acidez de la solución impregnante de $Zn(NO_3)_2$ (pH = 2.3) con respecto a la solución de $ZnCl_2$ (pH = 5.9) (Contescu & Vass, 1987).

La calcinación de los catalizadores preparados con precursores clorados, $PdCl_2$ y $ZnCl_2$ (catalizadores A-C, B-C, C-C y D-C), produjo un leve aumento en la dispersión (), lo cual puede ser debido a una ligera redispersión de las partículas de Pd por la formación de especies oxiclорadas [PdO_xCl_y] móviles, durante el tratamiento, dada la presencia de cloruros residuales en el catalizador (Ito *et al.*, 2002). Sin embargo, para el catalizador F-C, que fue preparado con soluciones de $PdCl_2$ y $Zn(NO_3)_2$, la calcinación provocó una significativa disminución en la dispersión (un 21 % en comparación con el catalizador F-F), lo cual puede atribuirse a la probable formación de oxiclорuro de Zn (Zn_2OCl_2) con los cloruros proveniente del $PdCl_2$ (Pérez-López *et al.*, 2005), lo cual produjo una competencia por los iones Cl que afectó la formación de especies PdO_xCl_y y, en consecuencia, inhibió la redispersión del Pd en su forma oxiclорada. Por otra parte, debido a la limitada cantidad de cloruros presentes en el catalizador, una parte del cinc pudo permanecer como ZnO, el cual tiene la capacidad de migrar hacia la superficie de las partículas de PdO, con lo que se pudo formar una película incompleta sobre estas partículas, bloqueando la adsorción de CO sobre el Pd° (Ito *et al.*, 2002).

Catalizador	CO _{ad} [μmol CO/g _{cat}]	Dispersión
A-F	11.0	0.36
B-F	11.3	0.37
C-F	10.7	0.35
D-F	10.8	0.35
E-F	0	-
F-F	16.1	0.63
G-F	0	-

Tabla 3. CO adsorbido a 25 °C, y dispersión de Pd para los catalizadores de Pd y Pd-Zn frescos.

Catalizador	CO _{ad} [μmol CO/g _{cat}]	Dispersión
A-F	11.5	0.37
B-F	11.8	0.38
C-F	11.8	0.38
D-F	11.7	0.38
E-F	0	-
F-F	12.7	0.49
G-F	0	-

Tabla 4. CO adsorbido a 25 °C y dispersión de Pd para los catalizadores de Pd y Pd-Zn calcinados.

3.4. Actividad Catalítica

En la Fig. 2 la frecuencia de reacción (TOF) en función del tiempo de reacción para los catalizadores frescos (a) y calcinados (b). En estas figuras se evidencia un comportamiento cualitativamente similar en la variación de la actividad con el tiempo de reacción, observándose una disminución acentuada en la actividad en los primeros 15 min y luego un decrecimiento lento hasta alcanzar alrededor de los 75 min valores que varían en un rango estrecho. Los catalizadores monometálicos de Zn (E-F, E-C, G-F y G-C) no fueron activos, en concordancia con lo reportado por otros autores (Zhang & Pinnavaia, 2002).

La adición de Zn causó una disminución en la actividad inicial del Pd, lo cual podría indicar que el Zn es capaz de formar sitios de Pd-Zn de menor actividad que los sitios de Pd. Estos sitios

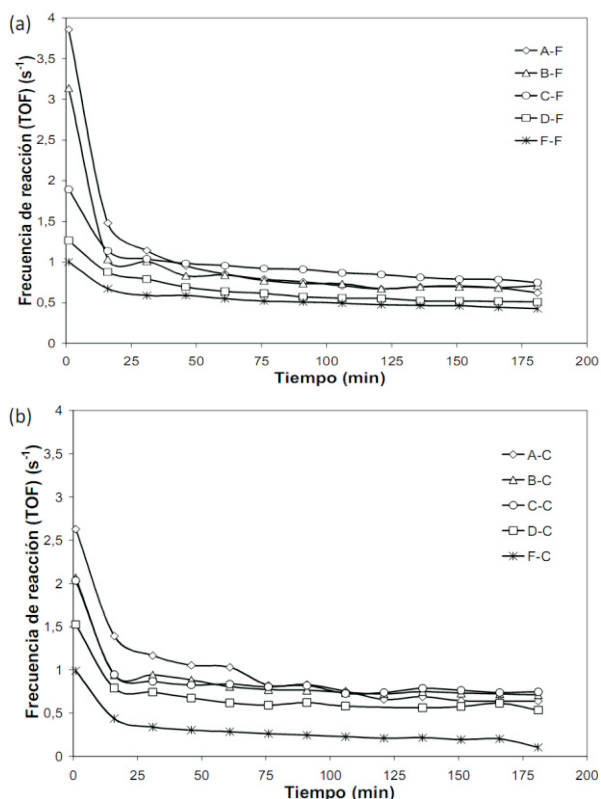


Fig.2 . Frecuencia de Reacción (TOF) de n-butano a 500 °C y 1 atm en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pd y Pd-Zn frescos(a) y calcinados (b).

bimetálicos también podrían ser menos activos para la formación de coque, el cual es capaz de bloquear los sitios activos de Pd e impedir la adsorción de n-butano (McNamara *et al.*, 2003; Valecillos *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2007). La diferencia en la actividad entre los catalizadores frescos y calcinados puede asociarse a la disminución de la cantidad de Cl⁻ residual luego del tratamiento de calcinación (Ito *et al.*, 2002), ya que estos iones poseen la capacidad de generar un efecto sinérgico de naturaleza electrónica con el Pd, modificar las características ácido-base de la alúmina y de estabilizar las partículas pequeñas de PdO, favoreciendo un incremento en la actividad de los catalizadores (Paulis *et al.*, 2001). La disminución de la actividad del catalizador F-C respecto a su contraparte fresco responde a los mecanismos descritos en la sección anterior.

3.5. Selectividad de deshidrogenación e hidrogenólisis

En la Fig. 3 se presentan la selectividad de deshidrogenación (1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno) y de hidrogenólisis (metano y propileno) en función tiempo de reacción para los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pd-Zn/Al₂O₃. En esta figura se observa una baja selectividad inicial de deshidrogenación, la cual se incrementa a medida que avanza la reacción hasta hacerse constante a partir de los 75 min. Esto indica que la deposición de coque bloquea aquellos sitios de Pd que son muy activos para las reacciones de hidrogenólisis, favoreciendo las de deshidrogenación (Tessier *et al.*, 1992).

Los catalizadores de mayor carga de Zn mostraron pequeñas diferencias entre sí, lo que indica que existe una carga óptima de Zn, cercana a 0,029 %, a la cual se produce un incremento significativo en la selectividad de deshidrogenación. La adición de Zn produjo una disminución en la actividad y un incremento en la selectividad de deshidrogenación, ya que tanto el coque como el Zn tienen efectos similares sobre el comportamiento de los sitios de Pd hacia estas reacciones (Paulis *et al.*, 2001). Las actividades finales corresponden a selectividades de deshidrogenación cercanas al 100%, lo que indica que los sitios de Pd que permanecen activos a prolongados tiempos de reacción, corresponden a sitios donde ocurren preferentemente las reacciones de deshidrogenación. Los efectos de la adición de Zn sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores de Pd/Al₂O₃ son similares a aquellos observados cuando se adiciona otros metales, tales como Sn y Ga (Acosta & González, 2006; Valecillos *et al.*, 2006; Rodríguez & Romero, 2007).

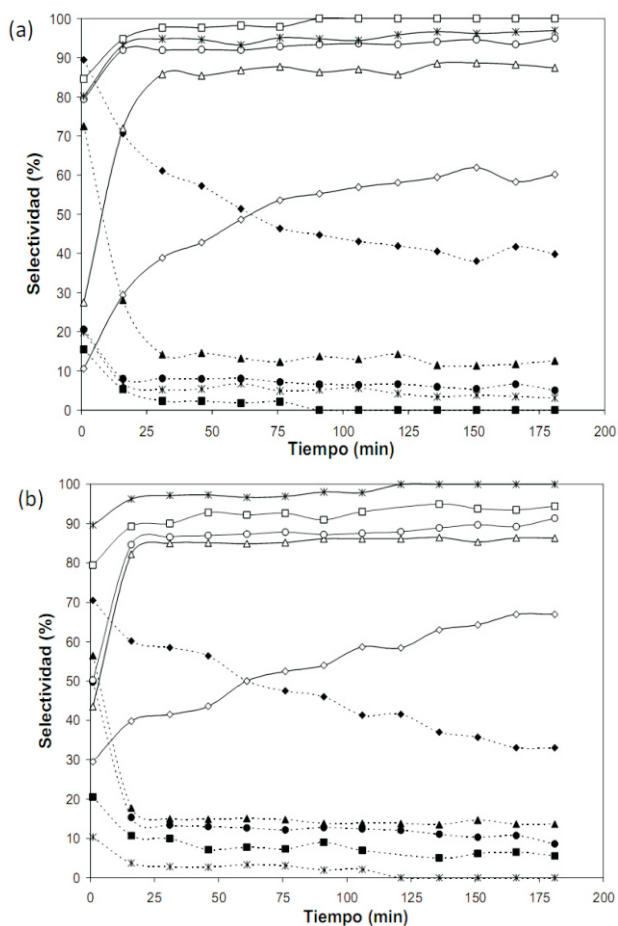


Fig. 3. Selectividad de deshidrogenación (D) e hidrogenólisis (H) en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pd y Pd-Zn frescos (a) y calcinados (b).

—◆— A (H) —◇— A (D) —▲— B (H) —△— B (D) —●— C (H) —○— C (D)
 —■— D (H) —□— D (D) —*— F (H) —*— F (D)

4. Conclusiones

El área superficial y el volumen de poro disminuyeron levemente con la impregnación del soporte con el precursor de Pd, a causa de un bloqueo parcial de los poros. La posterior adición de Zn no produjo ningún cambio en estas propiedades. La adición de Zn tampoco cambió la dispersión del Pd apreciablemente. Sin embargo, provocó una disminución en las temperaturas de reducción de las especies de PdCl₂. Los catalizadores calcinados preparados a partir de precursores clorados (PdCl₂ y ZnCl₂) mostraron un pico de reducción ancho (146

°C–170 °C) que se asocia a diferentes especies oxidadas (PdO) y oxiclорadas (PdO_xCl_y), que interaccionan con el soporte de forma diversa, generando un leve incremento en la dispersión. El catalizador bimetalico preparado a partir de PdCl₂ y Zn(NO₃)₂ presentó la mayor dispersión, posiblemente debido a la mayor acidez de la solución de impregnación. Los catalizadores se desactivaron muy probablemente por la deposición de coque sobre sitios de Pd más activos, causando un incremento en la selectividad de deshidrogenación. A pesar de que la adición de Zn no tuvo efectos significativos sobre las propiedades de reducción ni sobre la dispersión, el aumento del contenido de Zn promovió un gran incremento en la selectividad de deshidrogenación y una mejora en la estabilidad catalítica.

5. Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de LUZ (CONDES) y al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) por el financiamiento parcial de este trabajo.

6. Bibliografía

Acosta, T. & C. González. (2006). Efecto de la oxiclорación sobre la actividad de catalizadores de Pd-Sn/Al₂O₃ para la deshidrogenación de n-butano. Trabajo de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

Brunauer, S., L. Demming, W. Demming & E. Teller. (1940). On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62 (7): 1723-1732.

Contescu, C. & M. Vass. (1987). The effect of pH on the adsorption of Palladium (II) complexes on alu-

mina. *Appl. Cat.* 33 (2): 259-271.

Chung-Kung, L. & T. Cherng-Shyan. (1998). Surface fractal dimensions of alumina and aluminum borate from nitrogen isotherms. *J. Phys. Chem. B.* 102 (21): 4123-4130.

Ferrer, V., A. Moronta, J. Sánchez, R. Solano, S. Bernal & D. Finol. (2005). Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysts. *Catal. Today.* 107-108: 487-492.

Gelin, P., A. Siedle & J. Yates. (1984). Stoichiometric Adsorbate Species Interconversion Processes in the Chemisorbed Layer. An Infrared Study of the CO/Pd System. *J. Phys. Chem.* 88 (14): 2978-2985.

Ichikawa, S., H. Poppa & M. Boudart. (1985). Disproportionation of CO on small particles of silica-supported palladium. *J. Catal.* 91(1): 1-10.

Ito, K., M. Ohshima, H. Kurokawa, K. Sugiyama & H. Miura. (2002). Effect of residual Cl derived from metal precursors on catalytic activity in the hydrogenation of naphthalene over supported Pd catalysts. *Catal. Comm.* 3(11): 527-531.

Kogan, S., H. Schramm & M. Herskowitz. (2001). Dehydrogenation of propane on modified Pt/ θ -alumina performance in hydrogen and steam environment. *Appl. Catal. A: Gen.* 208(1-2): 185-191.

McNamara, J., D. Jackson & D. Lennon. (2003). Butane dehydrogenation over Pt/alumina: activation, deactivation and the generation of selectivity. *Catal. Today.* 81(4): 583-587.

Paulis, M., H. Peyrard & M. Montes. (2001). Influence of chlorine on the activity and stability of Pt/Al₂O₃ catalysts in the complete oxidation of toluene. *J. Catal.* 199(1): 30-40.

Pérez-López, O., A. Farias, N. Marcilio & J. Bueno. (2005). The catalytic behavior of zinc oxide prepared from various precursor and by different methods. *Mat. Res. Bul.* 40 (12): 2089-2099.

Rodríguez, J. (1994). Interactions in bimetallic bonding: electronic and chemical properties of PdZn surfaces. *J. Phys. Chem.* 98(22): 5758-5764.

Rodríguez, L. & D. Romero. (2007). Deshidrogenación de n-butano sobre catalizadores de Pd-Ga/Al₂O₃. Trabajo de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

Sanfilippo, D. & I. Miracca. (2006). Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering. *Cat. Today.* 111(1-2): 133-139.

Tessier, D., A. Rakai & F. Bonzon-Verduraz. (1992). Spectroscopic Study of Interaction of Carbon Monoxide with Cationic and Metallic Palladium in Palladium-Alumina Catalysts. *J. Am. Chem. Soc. Farad. Trans.* 88 (5): 741-749.

Valecillos, J., D. Rodríguez, J. Méndez, R. Solano, C. González, T. Acosta, J. Sánchez & G. Arteaga. (2006). Propane dehydrogenation over alumina-supported palladium and palladium-tin catalysts. *Ciencia.* 14(Número especial): 1-10.

Yu, C., H. Xu, Q. Ge & W. Li. (2007). Properties of the metallic phase of zin-doped platinum catalysts for propane dehydrogenation. *J. Molec. Cat. A: Chemical.* 266 (1-2): 80-87.

Zhang, Z. & T. Pinnavaia. (2002). Mesosstructured forms of γ -Al₂O₃ with a lathlike framework morphology. *J. Am. Chem. Soc.* 124(41): 12301-12293.

Evaluadores de los Artículos

El siguiente es el listado de los distinguidos investigadores que arbitraron los artículos del Volumen 4, Número 1 y 2, 2009 de la revista FARAUTE de Ciencias y Tecnología.

Amadís Martínez	Departamento de Computación, FACYT, Universidad de Carabobo
Ana Aguilera	Departamento de Computación, FACYT, Universidad de Carabobo
Antonio Machado Allison	Escuela de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela
Ariadne Vegas García	Instituto Nacional de Investigaciones Agrícola (INIA)
Carlos Linares	Departamento de Química, FACYT, Universidad de Carabobo
Carolina Corao	Departamento de Química, FACYT, Universidad de Carabobo
Carolina Pfaff	Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela
Daniel Arias	Departamento de Química, FACYT, Universidad de Carabobo
David Bone	Departamento de Biología de Organismo, Universidad Simón Bolívar
Domenico Pavone	Departamento de Biología, FACYT, Universidad de Carabobo
Eva de García	Instituto de Biología Experimental, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela
Jimmy Castillo	Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela
Joaquín Brito	Instituto Venezolano de Investigación Científica
José Albornoz	Departamento de Física, FACYT, Universidad de Carabobo
José Bustamante Porras	Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas (INIA)
Juan Carlos De Jesús	PDVSA, Intevep
Juan Carlos Pereira	Departamento de Química, FACYT, Universidad de Carabobo
Lellys Contreras	Departamento de Biología, FACYT, Universidad de Carabobo
Marisol del Carmen Ortega C.	Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela
Mayré Jiménez Prieto	Instituto Oceanográfico de Venezuela, Departamento Biología, Universidad de Oriente
Olgioly Domínguez Quintero	Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela
Pablo Baricelli	Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo
Pablo Martín	Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar
Paulino Betancourt Figueroa	Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela
Rafael Rangel	Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar
Ronald Blanco	Departamento de Química, FACYT, Universidad de Carabobo
Susana Martínez	Intevep, PDVSA
Teresa E. Vargas C.	Instituto Experimental de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela
Virginia Sazo	Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela

Indice Acumulativo
Faraute de Ciencias y Tecnología
Volúmenes 1 al 4

001

Amadíz Martínez

Optimización de Consultas sobre Fuentes de Datos con Capacidades Limitadas: Visión General.
FARAUTE Ciens. y Tec., 1(1): 7 – 18

002

Freddy Perozo

Cluster Mangosta: Implementación y Evaluación.
FARAUTE Ciens. y Tec., 1(1): 19 – 30

003

Amadíz Martínez

Algoritmo Basado en Tabu Search para el Cálculo del Índice de Transmisión de un Grafo.
FARAUTE Ciens. y Tec., 1(1): 31 – 39

004

Nelson Falcón

Sobre el Origen y Recurrencia del Relámpago del Río Catatumbo.
FARAUTE Ciens. y Tec., 1(1): 40 – 49

005

Jorge Rodríguez

Speed-up of EVM-Based Boolean Operation
FARAUTE Ciens. y Tec., 1(1): 50 – 56

006

Graterol H., Goncalves L., Medina B. y Pérez B.

Insectos Acuáticos como Indicadores de Calidad del Agua del Río Guacara, Carabobo-Venezuela
FARAUTE Ciens. y Tec., 1(1): 57 – 67

007

Jorge Castellanos

Estudio Comparativo del Soporte Multihilo de Java versus PThreads
FARAUTE Ciens. y Tec., 1(1): 68 – 76

008

Marcos Gil, Amadíz Martínez

Algoritmo Basado en Tabu Search para el Problema de Asignación de Horarios de Clases.
FARAUTE Ciens. y Tec., 1(1): 77 – 88

009

Luis Rodríguez y Rafael Rosales

Aplicación de MCMC para Procesos AR Polinomiales con Régimen de Markov.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(1): 5 – 19

010

Manuel Centeno

Búsqueda de Soluciones para el 3AP-Axial Usando Búsqueda por Entornos.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(1): 20 – 27

011

Arnaldo Armado

Caracterización Espectroscópica por Resonancia Magnética Nuclear de Sustancias Húmicas de Composts:
una Revisión.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(1): 28 – 40

012

Francisco Tovar y Hugo Villarroel

Control del Punto de Inflexión de una Cúbica.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(1): 41 – 46

013

Marco Paluszny

Envoltentes y Pregeodésicas

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(1): 47 – 59

014

Máximo Mero y Antonio Susín

Interactive Deformable Model Approach to the Left Ventricle.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(1): 60 – 66

015

R. Espinoza, J. Flórez-López y G. Larrazábal

Optimización de un Simulador de Estructuras Aporticadas Usando UCSparseLib.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(1): 67 – 76

016

William La Cruz

Resolución de Ecuaciones Diferenciales No-Lineales con un Algoritmo Residual.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(1): 77 – 87

017

Fátima V. Oria M. y Marjorie C. Machado S

Determinación de la Dieta de Algunas Especies de Murciélagos (Mammalia: Chiroptera) de la Cordillera Central de Venezuela

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(2): 5 – 14

018

Héctor Graterol, Luis Amaíz, Esther Torquati y Lellys M. Contreras L.

Determinación y Caracterización Parcial de Proteasas Obtenidas del Fruto *Thevetia ahouai* (L.) A.DC.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(2): 15 – 23

019

Mariana I. Delgado J., Guillermo L. Flores M., Franger J. García A. y Marjorie C. Machado S.

Diagnostico Rápido de la Comunidad de Murciélagos del Parque “Negra Hipólita”: Fauna Sinantrópica de la Ciudad de Valencia.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(2): 24 – 32

020

Rosquete D., Martínez A. y Perozo F

Algoritmos de Codificación y Decodificación Eficiente Utilizando Códigos Hamming.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(2): 33 – 42

021

Rangel, J. y Linares, P

Construcción de una Base de Datos Genómica y su Empleo Mediante una Aplicación de Análisis de Secuencias

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(2): 43 – 50

022

Vargas J., Goncalves A. y Rodríguez J.

Visualización de Volúmenes Asistido por Hardware Gráfico

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(2): 51 – 58

023

Jaramillo J. y Mero M

Simulación de fluidos en el Pozo de un Yacimiento Petrolífero Multiestrato

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(2): 59 – 68

024

Deybi E. y Máximo M.

Simulación de Modelos Deformables 3D Basados en Partículas.

FARAUTE Ciens. y Tec., 2(2): 69 – 78

025

Yohani A. Henríquez H. y Mario E. Palacios C.

Distribución del Antozoo *Stichodactyla helianthus* en un Arrecife Franjeante de Isla Larga, Parque Nacional San Esteban.

FARAUTE Ciens. y Tec., 3(1): 5 – 16

026

Josmary Labrador y Nelson Falcón.

Inestabilidad Térmica de Estrellas Enanas Blancas.

FARAUTE Ciens. y Tec., 3(1): 17 – 24

027

Ibis Ricardez V., Eber E. Orozco G. y José A. Hernández N.

Pinzas Ópticas, una Herramienta Eficaz para Micromanipulación.

FARAUTE Ciens. y Tec., 3(1): 25 – 30

028

Jesús J. Rodríguez N. y Vianney K. Giménez.

Density of States and Superconducting Critical Temperature *Vs* The Number of Carriers in a Triangular Lattice Under the Applied Pressure.

FARAUTE Ciens. y Tec., 3(1): 31 – 39

029

Carmen M. Da Silva R. y Juan M. Guevara J.

Simulación de Presión no Estática en Yacimientos Mediante Soluciones Fundamentales.

FARAUTE Ciens. y Tec., 3(1): 40 – 50

030

Saba Infante y María E. Pérez.

Selección de Variables Bayesianas en Modelos de Supervivencia con Datos Censurados.

FARAUTE Ciens. y Tec., 3(1): 51 – 63

031

Iliana A. Mannarino S., Juan M. Guevara J. y Yamilet Quintana.

A Numerical Study of a Mimetic Scheme for Unsteady Heat Equation.

FARAUTE Ciens. y Tec., 3(1): 64 – 71

032

Francisco J. Mateo. H., Nereida Delgado P y Héctor López R.

Caracterización Morfométrica del Híbrido Chorrosco (*Pseudoplatystoma fasciatum* x *Pimelodus blochi*) y de sus Progenitores (*Siluriformes: Pimelodidae*).

FARAUTE Ciens. y Tec., 3(2): 5 – 17

033

Gisela K. Carvajal, David J. Duque y Alfonso J. Zozaya
Dispersión Electromagnética de Objetos Conductores de Forma Arbitraria: Solución en el Dominio de la Frecuencia y Estimación de la Sección Transversal de Radar
FARAUTE Ciens. y Tec., 3(2): 18 – 26

034

Clara I. Rojas C.
El Método de Fase Integral Aplicado a Perturbaciones Cosmológicas Inflacionarias
FARAUTE Ciens. y Tec., 3(2): 27 – 40

035

Ángel E. Rivas M., Aarón A. Muñoz M. y Rafael A. Muñoz
Prueba Colorimétrica de Absorción usando Imágenes Digitales
FARAUTE Ciens. y Tec., 3(2): 41 – 47

036

Pedro A. Teppa G. y José R. Pérez C.
Consideraciones Prácticas en el Diseño Algebraico de Controladores
FARAUTE Ciens. y Tec., 3(2): 48 – 60

037

Jeff Wilkesman, Florian Baier, Liliana Kurz y Peter M. Kunz
Biodegradation of an Emulsified Oil Mixture Employing a Venezuelan Thermophilic *Anoxybacillus sp.* Strain
FARAUTE Ciens. y Tec., 3(2): 61 – 70

038

José G. Rodríguez Q., Estrella Y. Villamizar G. y Sonia Ardito M.
Efectos de Herbívoro Territorialista *Stegastes Planifrons* (pisces: pomacentridae) sobre la Comunidad de Algas en el Parque Nacional Morrocoy, Venezuela.
FARAUTE Ciens. y Tec., 4(1): 5 - 14

039

María Brikgi, Freddy Ocanto, Mario Palacios-Cáceres, Oscar Valbuena, Carlos F. Linares.
Actividad Bacteriostática de Zeolitas Tipo Cancrinita Intercambiadas Con Cu.
FARAUTE Ciens y Tec., 4(1): 15 -20

040

Zoraya M. de Guglielmo C., Rafael Fernández D. y Andrea Menéndez Y.
Origen, Historia y Aplicaciones Biotecnológicas en el Cultivo del Café.
FARAUTE Ciens. y Tec., 4(1): 21 - 38

041

Keyla Alarcón D., Rafael Muñoz y Henry Labrador S.

Análisis Comparativo de los Asfáltenos y sus Fracciones obtenidas en Ciclohexano Procedentes del Crudo Guafita y su residuo al vacío.

FARAUTE Ciens. y Tec., 4(1): 39 - 49

042

Rafael Fernández Da Silva

Caracterización Morfológica y Anatómica de la Regeneración In Vitro de Dos Cultivares Venezolanos de Sorgo Granífero [*Sorghum bicolor* (L.) Moench]

FARAUTE Ciens. y Tec., 4(1): 50 - 61

043

Karelys I. Román A., María C. Corao, Yurgenis Henríquez, Rosa Llusar & Lindora D' Ornelas.

Estudio del Comportamiento Catalítico del Precursor [W₃S₄(dmpe)₃Br₃]PF₆ en la Reacción de Oxidación de Ciclohexano.

FARAUTE Ciens. y Tec., 4(1): 62 - 69

044

Fabiola R. Di Bartolo L., Marlene Goncalvez Da S., Ivette C. Martínez T. y Francelice J. Sardá S.

Una Extensión al Optimizador de PostgreSQL para Consultas Skyliene.

FARAUTE Ciens. y Tec., 4(1): 70 - 82

045

A. Schmidt y J. J. Rodríguez-Nuñez

Non-Coexistence of Superconductivity and Ferromagnetism at mean-field Level Closing the Dilemma

FARAUTE Ciens. y Tec., 4(1): 83 - 88

046

Raquel S. Del Toro T., Marian Minichini, Paulino J. Betancourt F. y Joaquín L. Brito G.

Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de Carburo y Nitruro de Molibdeno En la Hidrodecloración de Bifenilos Policlorados.

FARAUTE Ciens. y Tec. 4(2): 7-17

047

Víctor Guanipa Q., Nattasha Sciarrino, Zalied Escalona, Mariandry Rodríguez, María Modroño, Ángel González, Merlin Rosales y Pablo Baricelli.

Actividad Catalítica de los Complejos [Rh(μ -Pz)(Co)(Tffms)]₂ y RuHCl(Ncme)(Tffms)₂ en las Reacciones Secuenciales de Hidroformilación e Hidrogenación Bifásicas de Olefinas Presentes en una Nafta Liviana.

FARAUTE Ciens. y Tec. 4(2): 18-28

048

Freddy Imbert, Yenny Guerrero, Edder García, Pedro Rodríguez, Álvaro Uzcátegui, Marlín Villarroel. Síntesis De Sba-15 Y Su Modificación Mediante Incorporación de 3 Mercaptopropiltrimetoxisilano (Mptms).

FARAUTE Ciens. y Tec. 4(2): 19-27

049

Carmen M. López, Virginia Sazo, Vanessa Escobar, Carolina Ortiz, Vanessa Aguilar y Luis V. Garcia. Tamices Moleculares Micro y Mesoporosos para la Transformación de Corrientes C₅.

FARAUTE Ciens. y Tec. 4(2): 59-67

050

Klaus A. Serny T. , Milexi J. Pacheco M. y Pablo Baricelli.

Proceso Innovador para la Valorización de Corrientes C₅ Provenientes de una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado.

FARAUTE Ciens. y Tec. 4(2): 49-58

051

Luis D. Virla A., Verónica Medina O., Douglas R. Rodríguez O., Roger J. Solano C., Jonathan E. Méndez M. y Geomar J. Arteaga B.

Evaluación de Catalizadores de Pd/Al₂O₃ Modificados con Zn para La Reacción de Deshidrogenación de N-Butano.

FARAUTE Ciens. y Tec. 4(2): 68-77

052

Iliana Hernández, Minela Moncada, Elizabeth García, Yraida Diaz, Rosevelyn Serrano, Fredy Arenas, Alberto Albornoz, Joaquín L. Brito.

Síntesis y Caracterización de Nitruros y Carburos de Metales de Transición de los Grupos 4, 5 y 6 (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo) para Hds de C₄H₄S.

FARAUTE Ciens. y Tec. 4(2): 37-48

Índice por Autores

Aguilar Vanessa	049	García Elizabeth	052
Alarcón D. Keyla	041	García Luis V.	049
Albornoz Alberto	052	Gil Marcos	008
Amaíz Luis	018	Giménez Vianney K	028
Ardito M. Sonia	038	Goncalves A	022
Arenas Fredy	052	Goncalves L	006
Armado Arnaldo	011	Goncalvez Da S. Marlene	044
Arteaga B. Geomar J.	051	González Ángel	047
Baier Florian	037	Graterol Héctor	006, 018
Baricelli Pablo	047, 050	Guanipa Q. Víctor	047
Betancourt F. Paulino J.	046	Guerrero Yenny	048
Brikgi María	039	Guevara J Juan M	029, 031
Brito G. Joaquín L.	046, 052	Henríquez H Yohani A	025
Carao María C.	043	Henríquez Yurgenis	043
Carvajal Gisela K	033	Hernández Iliana	052
Castellanos Jorge	007	Hernández N José A	027
Centeno Manuel	010	Imbert Freddy	048
Contreras L., Lellys M	018	Infante Saba	030
D`Ornelas Lindora	043	Jaramillo José	023
Da Silva F. Rafael	042	Kunz Peter M	037
De Guglielmo C. Zoraya M.	040	Kurz Liliana	037
Del Toro T. Raquel S.	046	La Cruz William	016
Delgado Mariana	019	Labrador Josmary	026
Delgado P Nereida	032	Labrador S. Henry	041
Di Bartolo L. Fabiola R.	044	Larrazábal Germán	015
Díaz Yraida	052	Linares Carlos F.	039
Duque. David J	033	Linares P	021
Escalona Zalied	047	Llusar Rosa	043
Escobar Vanessa	049	López Carmen M.	049
Espinoza R	015	López R Héctor	032
Expósito Deybi	024	M Oria	017
Falcón Nelson	004, 026	Machado S. Marjorie C	017, 019
Fernández D. Rafael	040	Mannarino S Iliana A	031
Flores Guillermo	019	Martínez Amadíz	001,003,
Flórez López J	015		008,020
García A Franger J	019	Martínez T. Ivette C.	044
García Edder	048	Mateo H Francisco J	032

Medina B	006
Medina O. Verónica	051
Méndez M. Jonathan E.	051
Menéndez Y. Andrea	040
Mero Máximo	014, 023, 024
Minichini Marian	046
Moncada Minela	052
Modroño María	047
Muñoz MAarón A	035
Muñoz Rafael A	035, 041
Ocanto Freddy	039
Orozco G Eber E	027
Ortiz Carolina	049
Pacheco M. Milexi J.	050
Palacios C Mario E	025, 039
Paluszny Marco	013
Pérez B	006
Pérez C José R	036
Pérez María E	030
Perozo Freddy	002, 020
Quintana Yamilet	031
Rangel J	021
Ricardez V Ibis	027
Rivas M Ángel E	035
Rodríguez Jorge	022
Rodríguez Luis	009
Rodríguez Mariandry	047
Rodríguez N Jesús J	028, 045
Rodriguez O. Douglas R.	051
Rodríguez Pedro	048
Rodríguez Q. José G.	038
Rojas C Clara I	034
Román A. Karelys I.	043
Rosales Merlín	047
Rosales Rafael	009
Rosquete Daniel	020
Sardá S. Francelice J.	044

Índice por Materia

Absorbancia	035	Codificación	020
Agrupamientos	025	Código Corrector de Errores	020
Aguas corrientes	006	Código Hamming	020
Algas	038	Coexistencia	045
Algoritmo libre de derivadas	016	Colorimetría	035
Algoritmos Evolutivos	044	Compost	011
Alineamiento de secuencias	021	Computación de Alto Rendimiento	002
Áreas urbanas	019	Computación Distribuida	002
Asfalteno	041	Computación gráfica	023
Asignación	010	Computación Paralela	002
Autorregresion	009	Cómputo Grupal	002
Bacterias de Suelo	039	Conformación del Lazo.	036
Bacteriostático	039	Coordenadas baricéntricas	012
Band structure	028	Craqueo	050
Bifásica	047	Cromaticidad	035
Biodegradation	037	Cúbicas singulares	012
Bioindicadores	006	Cultivo in vitro	040
Bioinformática	021	Damisela	038
Biotecnología	018	Decodificación	020
BPCs	046	Density of states	028
Búsqueda por entornos	010	Descomposición en valores singulares	029
Búsqueda tabú	010	Desempeño Robusto	036
Café	040	Deshidrogenación de n-butano	051
Cancrinitas	039	Dieta	017
Capacidades Limitadas	001	Diseño Algebraico	036
Carburo	046, 052	Divergence operator	031
Catálisis Homogénea	043	Dupin	013
Catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃	051	Ec. Integral del Campo Eléctrico (EFIE)	033
Catalizadores de Pd-Zn/Al ₂ O ₃	051	Ecuaciones diferenciales no-lineales	016
Catalizadores metálicos soportados	049	Elasticidad lineal	014
Células biológicas	027	Elasticidad Lineal	024
Cíclides	013	Electromagnetismo Computacional (CEM)	033
Ciclohexano	041	Elementos finitos	014, 015
Ciclohexeno	043	Embriogénesis Somática	042
Clúster	043	Envolventes	013
Cobre	039		

Espectros de potencias	034	Manipulación óptica	027
Esquema multipaso	029	MCMC	009
Estrellas Interior-Enanas Blancas- DAV	026	Mercaptopropil	048
Estructura Comunitaria	038	Metaheurística	010, 003
Estructura poblacional.	025	Método de diferencias finitas	016
Etileno	050	Método de fase integral	034
Factores de bayes	030	Método de los Momentos (MoM)	033
Ferromagnetismo	045	Método de Newton	016
Finite differences	031	Micropartículas	027
Fuentes de Datos	001	Mimetic scheme	031
Fungsteno	043	MLS	024
GD 154 y GD 124	026	Modelos de supervivencia	030
GD 358	026	Molibdeno	046
Genómica	021	Monitor	007
Gradient operator	031	Morfometría	032
Hábitos alimentarios	017	Muestras fecales	017
Hardware grafico	022	Murciélagos	019
Heat equation	031	Murciélagos	017
Herbivoría	038	Mutex	007
Híbrido	032	Naftas	047
Hidrodecloración	046	Nitruro	046, 052
Hidrodesulfuración	052	Oils	037
Hidroformilación	047	Optimización Combinatoria	008
Hidrogenación	047	Optimización de Consultas	001,044
Hidroisomerización de n-pentano	049	Organogénesis	042
Hidrotratamiento	052	Oxidación	042, 043
HL Tau-76	026	Parametrización de Youla – Kucera	036
Imágenes digitales	035	Penteno	050
Índice de Transmisión	003	Perturbaciones cosmológicas inflacionarias.	034
Individuales: G226-29	026	Pimelodus blochi	032
Interacción háptica	014	Pinzas ópticas	027
Isomerización de 1-penteno	049	Plantas Albinas	042
Java	007	Pluronic P123	048
Ley de Lambert-Beer	035	Pomacentridae	038
LINUX Cluster	002	Post-greSQL	044
Macroinvertebrados bentónicos	006	Precipitación	041
Mallas Libres	024		

Pregeodésicas	013	<i>Thevetia ahouai</i>	018
Principio de superposición	029	Thermophiles	037
Probabilidades a posteriori	030	Tiempo real	014
Problema de Asignación de Horarios de Clases	008	TPR	051
Procesos Beta	030	Transformación Genética	040
Programación Dinámica	044	Valencia	019
Programación multihilo	007	Venezuela	017
Propileno	050	Visualización de volumen	022
Proteasas	018	Yacimientos	029
Pruebas de presión	023	Zeolitas	039
Pseudoplatystoma fasciatum	032		
Pthreads	007		
Punto de inflexión	012		
Régimen de Markov	009		
Residuo al Vacío	041		
Resolución de sistemas lineales de ecuaciones	015		
Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	011		
SBA-15	048		
Sección Transversal de Radar (RCS)	033		
Selección de Variables	030		
Simulación de fluidos.	023		
Simulación numérica	015		
Sinantrópica	019		
Sistema de ecuaciones no lineales	016		
Skyline	044		
Soluciones fundamentales	029		
Sorgo	042		
Spline tubular	013		
Stichodactyla	025		
Superconducting	028		
Superconductividad	045		
Surfactants	037		
Sustancias Húmicas (SH)	011		
Tabu Search	003		
Tabu Search	008		
Tamices Moleculares	049		
Textura 3D	022		
Thermophiles	037		

Guía para los Autores

La Revista FARAUTE UC de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FACYT) considerará, para su difusión, trabajos inéditos relacionados con las ramas de las Ciencias Básicas y la Tecnología, tanto de carácter técnico como de carácter divulgativo, siempre que el mismo sea el producto de un proceso de investigación objetivo y comprobable. Se aceptan artículos o notas en español e inglés.

Tipos de Trabajos

- a) Artículos científicos con un máximo de doce (12) páginas.
- b) Artículos divulgativos de investigación con un máximo de doce (12) páginas.
- c) Notas Técnicas con un máximo de cinco (5) páginas.
- d) Artículos de Actualización Científica que resuman el “Estado del Arte” de un área específica de las ciencias y tecnología, con un máximo de veinte (20) páginas.
- e) Artículos de invitados especiales, con un máximo de cinco (5) páginas.
- f) Cartas al Editor, que consistan en observaciones técnicas de artículos publicados en la revista.

Requerimientos de formato para manuscritos enviados para su evaluación:

El formato del manuscrito debe seguir las siguientes recomendaciones:

1. Tipo de letra: Times New Roman, número 12, a excepción del título en español.
2. Texto del artículo a doble columna, a excepción del título, la información del(os) autor(es) y el resumen.
3. Espaciado: simple
4. Tamaño de papel: Carta con márgenes justificado de 2,5 cm por cada lado.
5. Los artículos deben constar de las siguientes secciones:

- **Título:** en español e inglés. El título en español debe ser en letra Times New Roman, tamaño 14, en mayúsculas, negritas, centrado. Se deja una línea de por medio y luego se coloca el título en inglés, en letra tamaño 12, negrita, en mayúsculas únicamente las iniciales de los nombres, pronombres, verbos, adjetivos y adverbios. Solamente se permite palabras en cursivas y minúsculas, cuando se trate del nombre científico de una especie. Ejemplo:

DETERMINACIÓN Y CARACTERIZACIÓN PARCIAL DE PROTEASAS OBTENIDAS DEL FRUTO DE *Thevetia ahouai* (L.) A.DC

- **Información del(os) autor(es):** Colocar el primer nombre completo, inicial del segundo; primer apellido completo e inicial del segundo, en mayúscula y centrado. En la siguiente línea colocar la dirección física de los autores y en la última línea la dirección de correo electrónico. Emplear superíndices numéricos para la identificación de los autores y sus respectivas direcciones. En caso de que varios autores posean correos electrónicos bajo un mismo dominio, utilizar el formato siguiente {login1, login2, ... loginn}@dominio. Ejemplo:

{sardito, hvasquez, jrodrigu}@uc.edu.ve

- **Resumen:** máximo de 150 palabras a una sola columna justificada, sin incluir referencias bibliográficas. Luego colocar entre tres (3) y cinco (5) palabras clave en orden alfabético. Se debe incluir además, el resumen (“abstract”) y las palabras clave en idioma inglés.
- **Introducción.**

- **Cuerpo del artículo:** Materiales y métodos (en caso de ser necesario), resultados y discusión.
- **Conclusiones** (opcional).

Agradecimientos (opcional).

- **Bibliografía.** Las referencias bibliográficas serán listadas en orden alfabético. Incluirán primer apellido, inicial del nombre, y en caso de ser varios autores, inicial del nombre seguido del primer apellido, año de publicación, título de la obra o del trabajo citado. Se debe colocar en mayúscula solo la letra inicial de la primera palabra. Ejemplos según sea el caso:

- Publicaciones periódicas: Autor. Año. Título del artículo. Nombre de la Revista abreviada. Volumen (Número): páginas.

Baum, L. E., T. Petrie, G. Soules & N. Weiss. (1970). A maximization technique occurring in the statistical analysis of a probabilistic function of Markov chains. *Ann. Math. Stat.* 41(1):164–171.

- Libros: Autor. Año. Título del libro. Casa Editora. Ciudad.

- Bernardo, J. & A. Smith. (1994). *Bayesian theory*. Wiley. New York.

- Libros colegiados: Autor. Año. Título del capítulo. In: Título del libro (editores), páginas. Casa Editora. Ciudad. País.

Steyermark, J. (1994). Aspectos morfológicos del Parque Nacional Morrocoy. In: *Flora del Parque Nacional Morrocoy* (B. Manara, ed.), pp. 66-103. Fundación Instituto Botánico de Venezuela y Agencia Española de Cooperación Internacional. Caracas, País.

- Proceedings o memorias: Autor. Año. Título de la ponencia. Nombre del Evento. Institución donde se realizó el mismo. Ciudad. País. Páginas.

Toyota, M. (1999). Caracterização química e citológica como subsídios à taxonomia de grupos-problema. VIII Reunião brasileira de ficologia. Sociedade brasileira de ficologia. Pernambuco. Brasil. 41.

- Tesis o trabajos de ascenso: Autor. Año. Título. Tipo de Trabajo. Facultad. Universidad. Ciudad, País.

Vera, B. (2000). Estudio ficoflorístico de la región oriental del litoral central de Venezuela, Edo. Vargas, Venezuela. Trabajo de ascenso a la categoría de Asistente. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

- Documento en electrónico: citar según las indicaciones del documento electrónico o seguir los formatos indicados en la norma ISO 690-2, disponible en la dirección:

http://www.ugr.es/~pwlac/G00_Referencias_electronicas.html

6. Las referencias deben ser citadas en el artículo, de acuerdo a:

- **Un solo autor:** se indica el primer apellido del autor seguido por el año de la publicación; todo esto entre paréntesis.

..... (Vargas, 1999)....

- **Dos autores:** se coloca el primer apellido del primer autor, el símbolo & y el primer apellido del segundo autor, seguidamente la fecha de publicación; todo esto entre paréntesis.

..... (Vargas & Rodríguez, 2002).....

- **Más de dos autores:** se coloca el primer apellido del primer autor, luego se coloca “et al.”, seguidamente la fecha de publicación; todo esto entre paréntesis.

..... (Vega *et al.*, 2005)

- **Más de dos referencias:** se coloca cada referencia de acuerdo a lo anterior, separados por puntos y comas (;). Se deben ordenar primeramente en orden cronológico y en segundo lugar alfabéticamente; todo esto entre paréntesis.

..... (Vargas, 1999; Vargas & Rodríguez, 2002; Graterol *et al.*, 2005; Vega *et al.*, 2005)

7. Los encabezados de cada sección se escribirán en negritas y deben estar enumerados.
8. Las figuras, fotografías, diagramas y gráficos deben denominarse como “Fig.”. Las tablas deben denominarse “Tabla” si el artículo está en español y “Table” si está en inglés. Estas denominaciones deben colocarse alineadas a la izquierda, debajo de cada una de ellas junto con sus descripciones, en letra Times New Roman, tamaño 10. Las tablas y figuras deben enumerarse correlativamente y estar citadas en el texto en el mismo formato anterior.
9. Las figuras se presentarán insertas en el cuerpo del artículo y además se debe entregar una copia en versión digital de las mismas. Estas deben estar en blanco y negro o escala de grises en formato JPEG o TIFF a una resolución de 300 dpi, y el archivo debe ser nombrado como “Fig” seguido del número que corresponda en el artículo.
10. Unidades de medida. Los valores se deben expresar en el sistema métrico decimal de acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades (SI). La mayoría de los símbolos se escriben abreviados, en minúscula, salvo algunas excepciones como aquellos derivados de nombres propios; no llevan punto y se separan del valor numérico por un espacio. Ejemplos: cm (centímetro), h (hora), °C (Celsius).
11. Las ecuaciones deben identificarse con un número entre paréntesis correspondiente a la enumeración correlativa de las ecuaciones. Estas deben estar en cursiva. Ejemplo:

$$I_F \quad I_B \quad I_C \quad A^2 I_{A1} \quad AI_{A2} \quad I_{A0} \quad \frac{J\sqrt{3}E_A}{Z_1 \quad Z_2} \quad (1)$$

Las ecuaciones tienen que estar citadas en el manuscrito y deben identificarse como “Ec.” cuando el artículo está en español y “Eq.” si está en inglés, acompañadas del número correspondiente.

12. Los algoritmos o códigos fuentes de programas se deben identificar con la palabra “Algoritmo” seguidos de un número correspondiente a la numeración correlativa de los algoritmos, y un título que lo identifique, todo esto centrado y colocado en la parte inferior. Cada línea debe estar enumerada de la forma abajo mostrada. Éstas deben respetar la indentación y en letra courier tamaño 9. Ejemplo:

```
(1) void * sum(void * arg) {  
(2) int * p; p = (int *)arg;  
(3) pthread_mutex_lock(&m);  
(4) s = s + *p;  
(5) pthread_mutex_unlock(&m);  
(6) }
```

Algoritmo 1. Hilo que efectúa la suma.

13. Nombres y coordenadas geográficas. Los nombres geográficos sólo se escriben en mayúscula cuando forman parte de un nombre propio, por ejemplo: Península de Paraguaná, Río Cabiliales. Las coordenadas deben citarse utilizando las siglas correspondientes: Lat. (latitud), Long. (longitud), N (norte), S (sur), E (este), O (oeste), ejemplo: 10°31'01” Lat. N., 67°06'10” Long. O.

Envío de manuscritos para arbitraje:

Los *manuscritos iniciales* deben ser enviados en formato electrónico PDF o MSWord (al menos en la versión XP) a la siguiente dirección: faraute@uc.edu.ve

Hojas de estilo para artículos aceptados para su publicación:

El arte final de los artículos aceptados para su publicación debe respetar todos los requerimientos anteriores. Para ello se ponen a disposición de los autores las hojas de estilo correspondiente a cada formato (LATEX o Microsoft WORD), las cuales pueden ser obtenidas electrónicamente en la siguiente dirección electrónica: <http://www.facyt.uc.edu.ve/investigacion/faraute>

Hoja de Estilos para LATEX:

CyT_UC.sty
CyT_UC.tex

Hoja de Estilos para WORD:

CyT_UC.doc

Notas finales:

- Los artículos serán sometidos a arbitraje en extenso previa publicación. Se entregará un ejemplar por autor y podrán entregarse separatas por artículo a solicitud del autor, cuyo costo será a convenir.
- Los artículos arbitrados sujetos a modificación, deben ser corregidos en un plazo de tres semanas para su incorporación en el número correspondiente. En caso de no ser entregados, permanecerán por un periodo de espera de seis meses como máximo, para la entrega de la versión corregida. Una vez vencido este plazo el trabajo será arbitrado nuevamente previa solicitud por parte del autor.

Guide for Authors

“Faraute” Journal of the Experimental Faculty of Science and Technology (Facyt) publishes original papers of interest to a broad group of readers from the Basic Science and Technology community.

A submission to Faraute UC must be the original contribution of the author(s) and must not be published elsewhere or be under consideration for another publication in its submitted or a substantially similar form in any language. Contributions in Spanish and English in the following categories may be submitted.

Types of contributions

- a) Research. Articles with original results in the Basic Science and Technology . Maximum twelve (12) pages.
- b) Technical Notes. Maximum five (5) pages.
- c) Reviews. Critical surveys of specific field of science and technology in which existing published information is analyzed and discussed. Maximum twenty (20) pages.
- d) Articles of Special Guests. Maximum five (5) pages.
- e) Letters to the Editor regarding technical observations of articles published in the journal.

Preparation of text

The format of the manuscript must follow the following recommendations:

1. Type of letter: Times New Roman size 12, except the title in Spanish.
2. Text of the article in double columns, except the title, the information of the author(s) and the abstract.
3. Spacing: single
4. Size of paper: Letter, with justified margins of 2.5 cm on either size.
5. The articles must have the following sections:
 - **Title:** In Spanish and English. The title in Spanish must be in Times New Roman, size 14, in capital letters, bold, centered, leaving one line size 12 in between. The titles in English will be bold; capital letters are to be used only for the initial the names, pronouns, verbs, adjectives and adverbs. Cursive words are allowed, only when referring to the scientific name of a species. For example:
 - **DETERMINACIÓN Y CARACTERIZACIÓN PARCIAL DE PROTEASAS OBTENIDAS DEL FRUTO DE *Thevetia ahouai* (L.) A.DC**
 - **Information of author(s):** Place the first name, initial of the second one, last name and initial of the second one, in capital letters and centered. In the following line place the physical address of the authors, and in the last line the electronic address. Use numeric super indexes to identify authors and their addresses. In case of various authors having electronic addresses under the same domain, use the following format: {login1, login2,...loginn}@domain. For example:

{sardito, hvasquez, jrodrigu}@uc.edu.ve

- **Abstract:** The abstract must contain a maximum of 150 words in one column, justified, without including bibliographic references. Afterwards, add between three (3) and five (5) keywords in

alphabetical order.

- **Introduction:** This section should provide a comprehensible statement of the problem, a relevant literature on the subject, and the proposed approach or solution.
- **Body of the article:** The paper may include a section of materials and methods, if necessary, and must contain both a result and a discussion section.
- **Conclusions:** A conclusions section is optional.
- **Acknowledgements:** This section is also optional.

- **Bibliography:** Bibliographical references will be listed in alphabetical order. They will include, for the first author, first surname and initial of the first name. For the rest of the authors, if there are any, initial of first name followed by first surname. After the authors' names it follows the year of publication in parenthesis. The next information should be the title of the work referenced. Only the first letter of the first word should be in capital letters. Examples of possible referenced works are given in the following paragraphs:

- Periodic publications: Author or authors. Year. Title of the article. Abbreviated name of publication (in italics). Volume (Number): pages.

Baum, L. E., T. Petrie, G. Soules & N. Weiss. (1970). A maximization technique occurring in the statistical analysis of a probabilistic functions of Markov chains. *Ann. Math. Stat.* 41(1):164–171.

- Books: Author. year. Title of book. Publishers). City.

Bernardo, J. & A. Smith. (1994). *Bayesian theory*. Wiley. New York.

- Collaborative books: Author. Year. Title of chapter. In: Title of book (editors), pages. Publishers. City.

Steyermark, J. (1994). Aspectos morfológicos del Parque Nacional Morrocoy. In: Flora del Parque Nacional Morrocoy (B. Manara, ed.), 66-103. Fundación Instituto Botánico de Venezuela y Agencia Española de Cooperación Internacional. Caracas, Venezuela.

- Proceedings or memoirs: Author. Year. Name of presentation. Name of the Event. Institution where the event took place. City. Country. Pages.

Toyota, M. (1999). Caracterização química e citológica como subsídios à taxonomia de grupos-problema. VIII Reunião brasileira de ficologia. Sociedade brasileira de ficologia. Pernambuco. Brasil. 41.

- Thesis or promotion research projects: Author. Year. Title. Type of work. Faculty. University. City, Country.

Vera, B. (2000). Estudio ficoflorístico de la región oriental del litoral central de Venezuela, Edo. Vargas, Venezuela. Trabajo de ascenso a la categoría de Asistente. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

- Document in electronic format: cite according to indications of the electronic document or follow the

formats indicated in the norm ISO 690-2, available in the address:

http://www.ugr.es/~pwlac/G00_Referencias_electronicas.html

6. The references must be cited in the article according to:

- **One author:** Indicate the first surname of the author followed by the year of publication, all in parenthesis.

..... (Vargas, 1999)....

- **Two authors:** Indicate the first surname of the first author, the symbol & and the surname of the second author; followed by the date of the publication; all in parenthesis.

..... (Vargas & Rodríguez, 2002).....

- **More than two authors:** Indicate the last name of the first author, then add “et al.”, followed by the date of the publication; all in parenthesis.

..... (Vega *et al.*, 2005)

- **More than two references:** write each reference according to the previous information, separated by semi-colons (;). They should be sorted chronologically firstly and then alphabetically, all in parenthesis.

..... (Vargas, 1999; Vargas & Rodríguez, 2002; Graterol *et al.*, 2005; Vega *et al.*, 2005)

7. The headings of each section must be written in bold, and should be numbered.

8. Figures, photographs, and graphics should be identified as “Fig”. Tables should be called “Table” (Tabla, if the article is in Spanish). These words should be placed under the figure or table aligned to the left. There should follow a description, in Times New Roman letters, size 10. The tables and figures must be numbered correlatively and be cited in the text in the same previous format.

9. Figures will be inserted in the body of the article, and a digital copy should be handed in. They should be in black and white, or in a scale of grays in JPEG or TIFF, a resolution of 300 dpi, and the file should be named as “Fig”, followed by the corresponding number of the article.

10. Units of measure. The values must be expressed in the decimal metric system, according to the Système International d'Unités (SI). Most symbols are abbreviated, in common letters, except in some cases, as those derived from proper names, they do not take a period, and are separated from the numeric value by a space. Examples: cm (centimeter), h (hour), °C (Celsius).

11. Equations must be identified with a number in parenthesis corresponding to the correlative numbers of the equations. These must be in cursive. For example:

$$I_F = I_B = -I_C = A^2 I_{A1} + A I_{A2} + I_{A0} = \frac{-J\sqrt{3}E_A}{Z_1 + Z_2} \quad (1)$$

To refer to these equations in the manuscript should be identified as "Ec" when the article is in Spanish

and "Eq.". If it is in English, together with the corresponding number.

12. Algorithms or codes of program sources must be identified with the word "Algorithm", followed by a number corresponding to the correlative number of the algorithms and a title that identifies it, all centered and placed in the lower part. Each line must be numbered as shown below. These must respect the indentation and be in "Courier" size 9. Example:

```
(1) void * sum(void * arg) {  
(2) int * p; p = (int *)arg;  
(3) pthread_mutex_lock(&m);  
(4) s = s + *p;  
(5) pthread_mutex_unlock(&m);  
(6) }
```

Algoritmo 1. Hilo que efectúa la suma.

13. Names and geographical coordinates. Geographical names are only written in capital letters when they are part of a proper name, for example: Península de Paraguana, Río Cabriales. Coordinates must be cited using the corresponding abbreviation: Lat. (latitude), Long. (length), N (north), S (south), E (east), W (west), for example: 10°31'01" Lat. N., 67°06'10" Long. O.

Sending manuscripts for arbitration:

The inicial manuscripts must be sent in PDF or MSW electronic format (at least in the XP version, to the following address: faraute@uc.edu.ve

Style pages for articles accepted for publication:

The final art of the articles accepted for publication must respect all the previous requirements. Therefore, the authors are offered the style pages that correspond to each format (LATEX o Microsoft WORD), which can be obtained at the following electronic address: <http://www.facyt.uc.edu.ve/investigacion/faraute>.

For LATEX style pages:

CyT_UC.sty
CyT_UC.tex

For WORD style pages:

CyT_UC.doc

Final notes:

The articles will undergo complete arbitration prior to publication. One copy per author will be given, and offprint per article can be delivered upon author's request, with arranged price. The arbitrated articles subjected to modifications, must be corrected in three weeks to be included in the corresponding number. In case they are not turned in they will be held for a maximum of six months, awaiting for the corrected version. Once that period expires the article will be subjected to arbitration again upon the author's request



COMITÉ ORGANIZADOR

Carolina Corao (UC)
Presidenta

Miguel Ángel Luís Luís (UC)
Carlos Felipe Linares (UC)
Beulah Griffe (IVIC)
Carolina Pfaff (UCV)

COMITÉ CIENTÍFICO

Paulino Betancourt (UCV)
Presidente

Ernesto Bastardo González (UDO)
Merlin Rosales (LUZ)
Héctor Del Castillo (ULA)
Fernando Liendo (PDVSA-Intevep)
Carmen Milena López (UCV)
Yosslen R. Aray (IVIC)
Alexander Moronta (LUZ)

JUNTA DIRECTIVA DE LA SVC

Joaquín L. Brito
Presidente

Susana Martínez
Vice-Presidente

Paulino J. Betancourt Figueroa
Secretario

Olgioly Domínguez Q.
Tesorera

Douglas Rodríguez
Vocal

Carolina Pfaff
Vocal

Carolina Corao
Vocal

45

Patrocinantes



FACYT

Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología



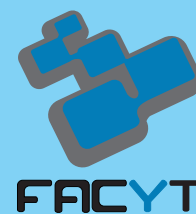
Esta revista fue impresa en

en Noviembre del 2010

Tiraje 300 ejemplares



Revista
Faraute
de Ciencias y Tecnología
Universidad de Carabobo



Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Vol. 4, N° 2, 2009

Contenido

Editorial.....	1
Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de Carburo y Nitruro de Molibdeno en la Hidrodechloración de Bifenilos Policlorados. Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Molybdenum Carbide and Nitride for Hydrodechlorination of Polychlorinated Biphenyls.....	7
Raquel S. Del Toro T., Marian Minichini, Paulino J. Betancourt F. y Joaquín L. Brito G.	
Actividad Catalítica de Los Complejos $[Rh(\mu-Pz)(Co)(Tffms)]_2$ y $RuHCl(Ncme)(Tffms)_2$ En Las Reacciones Secuenciales de Hidroformilación e Hidrogenación Bifásicas de Olefinas Presentes en una Nafta Liviana. Catalytic Activity of the complexes $[Rh(\mu-Pz)(CO)(TPPMS)]_2$ and $RuHCl(NCMe)(TPPMS)_2$ in the Hydroformylation And Hydrogenation Biphasic Sequential Reactions of the Olefins present in a Light Naphtha Cut.....	18
Víctor Guanipa Q., Nattassha Sciarrino, Zalied Escalona, Mariandry Rodríguez, María Modroño, Ángel González, Merlín Rosales y Pablo Baricelli	
Síntesis De Sba-15 y su Modificación Mediante Incorporación de 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano (Mptms). Synthesis of SBA-15 and Its Modification by Incorporation of 3-Mercaptopropyltrimetoxisilane (MPTMS).....	28
Freddy Imbert, Yenny Guerrero, Edder García, Pedro Rodríguez, Álvaro Uzcátegui, Marlín Villarroel.	
Síntesis y Caracterización de Nitruros y Carburos de Metales de Transición de los Grupos 4, 5 y 6 (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo) para Hds de C_4H_4S . Synthesis and Characterization of Nitrides and Carbides of Groups 4, 5 and 6 Transition Metals (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo) for HDS of C_4H_4S	37
Iliana Hernández, Minela Moncada, Elizabeth García, Yraida Diaz, Rosevelyn Serrano, Fredy Arenas, Alberto Albornoz y Joaquín L. Brito.	
Tamices Moleculares Micro y Mesoporosos para La Transformación de Corrientes C5. Micro and Mesoporous Molecular Sieves for C5 Streams Transformation.....	49
Carmen M. López, Virginia Sazo, Vanessa Escobar, Carolina Ortiz, Vanessa Aguilar y Luis V. García	
Proceso Innovador para La Valorización de Corrientes C5 Provenientes de una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado. Innovative Process for The Improvement of C5 Stream from A Fluidized Catalytic Cracking Unit.....	59
Klaus A. Serny T., Milexi J. Pacheco M. y Pablo Baricelli	
Evaluación de Catalizadores de Pd/Al_2O_3 Modificados con Zn para La Reacción de Deshidrogenación de N-Butano. Evaluation of Pd/Al_2O_3 Catalysts Modified with Zn for the Reaction of Dehydrogenation of n Butane.....	68
Luis D. Virla A., Verónica Medina O., Douglas R. Rodríguez O., Roger J. Solano C., Jonathan E. Méndez M. y Geomar J. Arteaga B.	
Índice Acumulativo FARAUTE, Volúmenes 1 al 4.....	78
Guía para los Autores.....	90
Guide for Authors.....	94