

## Capítulo 5

# NANOTECNOLOGÍA EN CATÁLISIS

**Freddy Emilio Imbert\*, Eleida Sosa y Lynda Nayeli Belandría**

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química  
Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes  
Mérida - Venezuela

## CONTENIDO

<b>5.1. Introducción .....</b>	<b>137</b>
<b>5.2. Caolín nacional: materia prima para la síntesis de materiales nanoestructurados .....</b>	<b>138</b>
<i>5.2.1. Síntesis de materiales nanoestructurados a partir de Caolín</i>	
<b>5.3. Hidroisomerización de <i>n</i>-pentano .....</b>	<b>142</b>
<i>5.3.1. Efecto de la relación Si/Al y Pt/Al en la hidroisomerización de <i>n</i>-pentano</i>	
<b>5.4. Isomerización de <i>m</i>-xileno .....</b>	<b>148</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>152</b>

---

\* imbert@ula.ve



## 5.1. Introducción

La nanotecnología está teniendo un impacto tan importante, tanto en el campo de la química como en la ciencia de los materiales, que tal parece que solo nuestra imaginación limitará su amplia aplicación. Para el año 2016 se espera que la industria basada en nanotecnología generará ventas por 1 trillón de dólares americanos. La nanociencia y la nanotecnología tienen un papel importantísimo en el campo de la catálisis. Un 90 % de los procesos industriales son catalíticos. En particular, en el caso de Venezuela, siendo un país con las reservas más importantes de crudo del mundo, y con inmenso potencial en gas, la investigación y desarrollo de nuevos productos y nuevos procesos es una necesidad, una obligación y casi una urgencia en los actuales momentos con la caída abrupta de los precios del petróleo crudo. En consecuencia, debe concentrarse en el procesamiento de sus inmensas riquezas en materias primas y aumentar la exportación de productos elaborados con alto valor agregado. El desarrollo de nuevos nanomateriales (NMs) es importante para dar respuesta a los importantes retos que plantea la industria moderna de refinación, como el procesamiento de fracciones cada vez más pesadas y contaminadas, la demanda de productos de mejor calidad, combustibles con reducción de emisiones contaminantes, la necesidad de materia prima para la industria petroquímica (olefinas, aromáticos, etc.).

El petróleo representa la fuente de energía más importante actualmente y Venezuela es el país con las reservas probadas de crudo más grandes del mundo con 298 mil millones de barriles (mmb) seguido por Arabia Saudita con 266 mmb y por Canadá con 174 mmb. En total, a nivel mundial se estima que las reservas de petróleo alcanzan los 1669 mmb y países como Venezuela, Arabia Saudita, Canadá, Irán e Irak podrían estar explotando petróleo por más de 100 años tomando en consideración las tasas de producción para 2014<sup>1</sup>. Para finales del año 2014, Venezuela producía aproximadamente 2.719.000 barriles diarios y para la misma fecha contaba con una capacidad instalada de refinación de 1.303.000 barriles diarios y su consumo llega a unos 824.000 barriles por día. Todo esto representa una situación preponderante y nos asoma una responsabilidad extraordinaria, tanto desde el punto de vista energético como ambiental. El concepto nanotecnología comprende aquellos campos de la ciencia y la técnica en los que se estudian, manipulan y obtienen, de manera controlada, materiales, sustancias y dispositivos de dimensiones nanométricas. Estas nuevas estructuras con precisión atómica, como los NMs y las nanomáquinas, nos introducen en una nueva era. Los avances nanotecnológicos protagonizan de esta forma la sociedad del conocimiento con multitud de desarrollos y con una gran repercusión mundial. Se sabe, además, que algunos de los catalizadores de metales nobles utilizados en diversos procesos químicos y petroquímicos fueron preparados en forma de nanopartículas (NPs) desde los inicios de la catálisis. El grado de control del tamaño, la forma y la estructura de las NPs no era posible hace unas cuantas décadas. Los estudios en nanocatálisis han revelado que las propiedades catalíticas de partículas pequeñas dependen de sus tamaños e imperfecciones. La comprensión de estos efectos permitirá controlarlos y preparar catalizadores que sean eficientes y selectivos.

Se conoce que las propiedades electrónicas cambian con el tamaño de partícula y que cambios minúsculos que se hagan a la estructura o al tamaño de la partícula alteran las propiedades electrónicas de estos materiales y, por lo tanto, su función catalítica.

La catálisis es compleja, rica en posibilidades, requiere precisión para funcionar en un ensamble molecular. Hay muchos átomos implicados para que una reacción suceda catalíticamente, se necesitan átomos o moléculas que participen como reactivos, como catalizadores, se necesitan átomos organizados de cierta manera, en un complejo articulado en un camino tridimensional para activar al sustrato y guiar a los reactivos hacia una reacción particular y excitarlos para que reaccionen justo en el camino correcto y en el tiempo preciso. Para acelerar la innovación y el desarrollo es determinante continuar apoyando la investigación en ciencias básicas con entusiasmo, ya que se requiere de las nanociencias para generar nanotecnología. Las aplicaciones de la nanocatálisis han impactado la economía mundial en la producción, almacenaje, transmisión y utilización de la energía. Es preciso realizar un esfuerzo multidisciplinario con una iniciativa nacional de liderazgo para realizar macroproyectos estratégicos que el país requiere para ser competitivo y así poder introducir la nanotecnología de manera masiva en la economía nacional y trascender en el ámbito mundial.

Los materiales microporosos (subnano:  $< 1$  nm) y mesoporosos (nano: 2–50 nm)<sup>2</sup> son materiales únicos, que han encontrado un amplio espectro de usos como catalizadores sólidos en áreas que van desde la refinación de petróleo a la síntesis de intermediarios y química fina. Las razones del amplio uso de estos materiales están relacionadas con la posibilidad de ajustar la concentración y la naturaleza de los sitios catalíticamente activos y su ambiente inmediato, controlando el acceso de las moléculas a estos sitios. Un control tan estricto es solo encontrado en enzimas y catalizadores biológicos similares<sup>3</sup>.

Los materiales micro y mesoporosos actúan como catalizadores ofreciendo nuevos caminos de reacción, ligando al menos uno de los reactantes a un sitio activo o incrementando la concentración de los reactantes en una fracción del volumen de reacción. El proceso catalítico comprende tres etapas fundamentales: 1) el transporte hacia y desde los sitios catalíticamente activos (conduciendo a cambios en la selectividad), 2) la adsorción/desorción en los sitios activos y 3) la transformación de los reactantes en los sitios activos. Claramente estos tres pasos son diferentes en los materiales micro y mesoporosos comparados con los sólidos macroporosos o no porosos en la medida que las dimensiones de los poros se acercan a las dimensiones moleculares.

En este trabajo trataremos la preparación de materiales nanoporosos (ZSM-5,  $\Phi = 0,56$  nm; MCM-41,  $\Phi = 3$  nm y compuestos ZSM-5/MCM-41), a partir de materia prima venezolana de bajo costo (caolín y silicatos nacionales), estos materiales se pueden emplear como soportes o catalizadores para diversos procesos de interés en la industria, y el aporte de la nanociencia y la nanotecnología en varios procesos relevantes en la industria petrolera como son la hidroisomerización de *n*-pentano y la isomerización de xilenos.

## 5.2. Caolín nacional como materia prima para la síntesis de materiales nanoestructurados

Las zeolitas son ampliamente empleadas como catalizadores, especialmente en la industria petrolera y petroquímica, gracias a su alta acidez y gran estabilidad térmica, hidrotérmica y catalítica. La alta selectividad que presentan estos materiales en una amplia variedad de procesos y reacciones químicas está asociada a sus sistemas de canales bien definidos y de dimensiones moleculares (subnanométricas,  $< 1$  nm), por lo cual se emplean como tamices

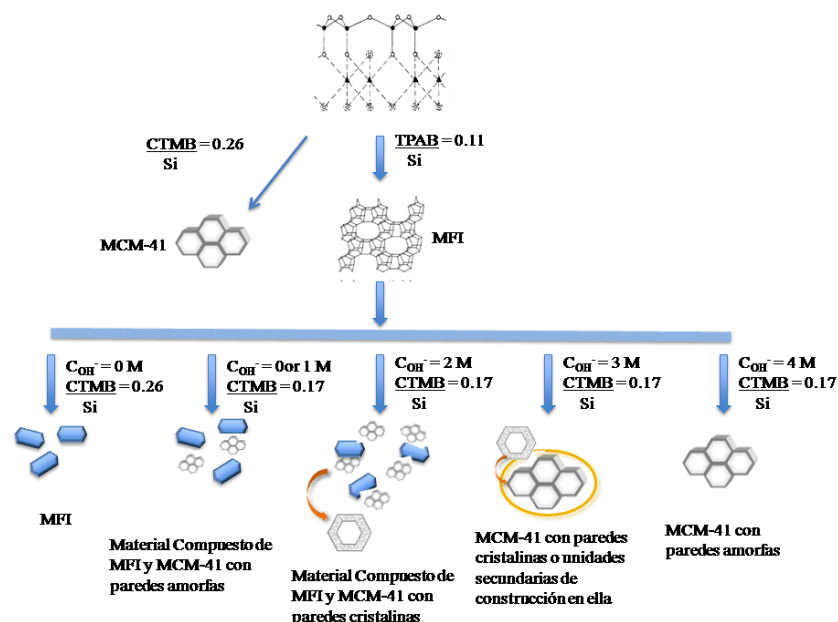
moleculares. Sin embargo, dadas las dimensiones de sus poros, sus propiedades catalíticas están limitadas a moléculas con diámetros cinéticos inferiores a 1 nm. Esta limitación puede ser superada empleando materiales nanoporosos (2–50 nm), que permiten el paso de moléculas más grandes<sup>4</sup>. Los materiales mesoporosos pueden ser preparados mediante una amplia variedad de métodos de ensamblaje supramolecular empleando moléculas surfactantes como agentes directores de estructura. Los aluminosilicatos amorfos mesoporosos tienen ciertas limitaciones para su uso industrial debido a su baja estabilidad hidrotérmica, baja capacidad de intercambio iónico, baja y débil acidez.

La construcción de las paredes del material nanoporoso con material zeolítico representa una excelente alternativa, que combinaría las propiedades más importantes de ambos materiales. Varios intentos se han llevado a cabo sintetizando primero el material mesoporoso y luego tratando de zeolitizar la pared amorfa<sup>5</sup>, en éstos la poca estabilidad de las paredes del material MCM-41 (*Mobil Composition Material* N° 41, constituido por un arreglo hexagonal de canales lineales unidireccionales), en las condiciones de síntesis de la zeolita, limita este método. Por el contrario, en otros intentos, se sintetizó primero la zeolita y luego se ensambló ésta para formar la estructura mesoporosa<sup>6</sup>; en ambos casos se obtuvo una mezcla de fases. También se ha ensayado la síntesis de aluminosilicatos mesoporosos a partir de la receta de zeolita BEA (código de la Asociación internacional de zeolitas)<sup>7</sup> usando temperaturas de cristalización relativamente bajas y relaciones Si/TEAOH (TEAOH, hidróxido de tetra-etilamina) altas<sup>8</sup>. Habib *et al.*<sup>9</sup> han ensayado la preparación de aluminosilicatos mesoestructurados tipo MCM-41, mediante ataque alcalino de cristales de ZSM-5 (Zeolite *Socony Mobil* N° 5) preformados, empleando un tratamiento hidrotérmico convencional de la suspensión resultante, en presencia de cetil-trimetilamonio (CTMA) como agente director de la estructura mesoporosa; estos autores encontraron que los sólidos obtenidos fueron más resistentes al agua hirviendo que el Al-MCM-41 o la mezcla mecánica Al-MCM-41/ZSM-5. También encontraron que la adición de sílice pirógena (*fumed silica*) le confiere un mejor ordenamiento al mesoporoso, y mediante el tratamiento con 1,9 M de NaOH obtuvieron un buen compromiso entre la mesoestructuración y la acidez del material.

La síntesis de materiales combinados tipo ZSM-5/Al-MCM-41 ha sido reportada a partir de tetraetil-ortosilicato (TEOS) y aluminato de sodio como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente<sup>10</sup>. Recientemente, López *et al.*<sup>11</sup> reportaron la generación de mesoporosidad en zeolitas tipo ZSM-5 con relación Si/Al de 10 y 35, mediante tratamiento alcalino seguido de tratamiento hidrotérmico, en presencia de CTMA, obteniéndose una fase mesoporosa que coexiste con la zeolita remanente. Se ha reportado que el caolín venezolano es una materia prima excelente para la síntesis de zeolitas<sup>12-14</sup>. En esta sección describimos la preparación de materiales microporosos (subnanoporosos ~ 0,56 nm) tipo MFI (código de la Asociación Internacional de Zeolitas)<sup>7</sup>, mesoporosos (nanoporosos, ~3 nm) tipo MCM-41 y materiales compuestos MFI/MCM-41, a partir de materia prima nacional de bajo costo - caolín y silicato de sodio.

### 5.2.1. Síntesis de materiales nanoestructurados a partir de caolín

Caolín venezolano y silicato de sodio producido en Venezuela (GlassVen), fuentes accesibles y económicas de Si y Al, fueron empleadas para la síntesis de fases puras de materiales microporosos tipo MFI, mesoporosos tipo Al-MCM-41 y compuestos micro/mesoporosos



**Fig. 5.1:** Esquema de transformación del caolín a MFI, Al-MCM-41 y materiales compuestos tipo MFI/MCM-41. Efecto de la relación CTAB/Si y de la concentración alcalina. Figura modificada de Imbert *et al.*<sup>19</sup>.

tipo MFI/MCM-41 identificadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos-X (DRX) y adsorción de  $N_2$  a 77 K<sup>15-17</sup>. Bromuro de tetra-propilamonio (TPAB, Merck-Schuchardt, 99%) y bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB, Merck 98% TLC) se usaron como agentes directores de estructura para MFI y MCM-41, respectivamente. En la figura 5.1 se ilustra el esquema seguido para la transformación del caolín en: a) Al-MCM-41, b) zeolita y c) materiales compuestos tipo MFI/MCM-41 (micro/mesoporos)<sup>14-19</sup>.

El código empleado para los materiales tipo MFI es MFI ( $t_{ZC}$ ), donde el tiempo de cristalización de la zeolita a partir del caolín se coloca entre paréntesis. Para los materiales compuestos MFI/MCM-41 es  $ZM_xn-t_{ZC}$ , donde  $x$  representa la relación  $CTAB/Si = 0,17$  ó  $0,26$ ,  $t_{ZC}$  corresponde al tiempo de zeolitización del caolín (18 o 24 h) y  $n$  representa la molaridad de la solución de NaOH (1, 2, 3 ó 4 M). Las isothermas de adsorción/ desorción de  $N_2$  a 77 K se emplean para caracterizar materiales porosos<sup>20</sup>. Los materiales subnanoporosos (microporosos) tipo MFI, obtenidos vía zeolitización del caolín, mostraron isothermas reversibles tipo I, con áreas superficiales de  $335 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mientras los materiales nanoporosos (mesoporosos) tipo Al-MCM-41, preparados también a partir de caolín, exhibieron isothermas reversibles tipo IV<sup>20</sup>, con áreas superficiales de  $814 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , volumen de poro  $0,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  y diámetro de poro de 3,14 nm. Los materiales compuestos sintetizados a partir de caolín poseen también isothermas reversibles tipo IV y una distribución homogénea de tamaño de poro. Por otro lado, en la medida que la concentración del tratamiento alcalino aumentó, el escalón correspondiente a la condensación capilar de la isoterma aumentó y se desplazó a mayores valores de  $P/P_0$ , acercándose a la forma y valores de Al-MCM-41<sup>18</sup>. Así, el tamaño de poro creció en función de la alcalinidad de la solución como se presenta en la tabla 5.1.

**Tabla 5.1:** Propiedades texturales de los materiales obtenidos

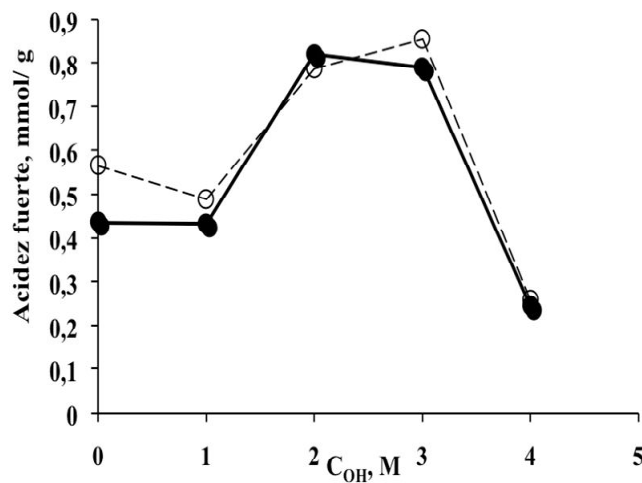
Código	$S_{BET}^*$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{total}^\dagger$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{meso}^{**}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p^\S$ (nm)	$t_w$ (nm)
ZM170-18	435	0,22	0,13	2,59	1,84
ZM171-18	483	0,30	0,23	2,72	1,71
ZM172-18	506	0,40	0,34	2,80	1,63
ZM173-18	638	0,52	0,46	2,81	1,62
ZM174-18	719	0,58	0,58	2,81	1,62
ZM170-24	395	0,20	0,11	2,51	1,92
ZM171-24	440	0,25	0,17	2,67	1,76
ZM172-24	526	0,39	0,32	2,61	1,64
ZM173-24	657	0,55	0,49	2,68	1,75
ZM174-24	743	0,63	0,63	3,01	1,42
Al-MCM-41	814	0,62	0,61	3,14	1,49

\* BET Specific Surface area, † Total volumen evaluado a P/P<sub>0</sub>=0,94, \*\* Método del t-plot

§ BJH diámetro de poro,  $t_w = a_0 - D_p$

El espesor de la pared ( $t_w$ ) de estos materiales mesoporosos puede ser calculado conociendo el parámetro de celda ( $a_0$ ) a partir de DRX y el diámetro de poro ( $D_p$ ) a partir de las medidas de adsorción de N<sub>2</sub>.

Para todos los sólidos, el valor de  $a_0$  fue 44,35 Å, lo cual indica que este parámetro parece ser independiente del tiempo de zeolitización del caolín y del tratamiento alcalino. La acidez de los sitios catalíticamente activos fue evaluada mediante TPD-NH<sub>3</sub><sup>19,21-24</sup>. Los materiales compuestos preparados a partir del caolín sin tratamiento alcalino o tratados con baja concentración de NaOH (1 M) tienen una densidad de sitios ácidos fuertes similar al caolín zeolitizado de partida (MFI(18) ó MFI(24), ver figura 5.2).



**Fig. 5.2:** Efecto de la concentración del tratamiento alcalino en la acidez fuerte de los compuestos MFI/MCM-41: ○ ZM17n-24 y ● ZM17n-18.

Se observan valores mayores cuando el tratamiento alcalino se lleva a cabo con 2 ó 3 M, ya que la densidad de sitios ácidos fuertes es significativamente más alta que la de los caolines zeolitizados de partida (MFI(18) ó MFI(24)). Así, la incorporación de las unidades secundarias de construcción (USC) a las paredes del material mesoporoso, en estas condiciones, crea una gran cantidad de sitios ácidos tan fuertes como los de la zeolita MFI. En estas condiciones, las especies de silicio y aluminio provenientes tanto de la solución como del caolín zeolitizado se incorporan en las paredes del material mesoporoso de tal manera que contribuyen al incremento de los sitios ácidos fuertes. La incorporación de las USC de MFI a las paredes en la estructura mesoporosa puede ser razonablemente considerada como una posibilidad dado que la morfología observada por MEB para ZM173-18 o ZM173-24 fue homogénea<sup>15,17</sup>, es decir, sólo se observó la morfología típica del material mesoporoso MCM-41 y no se observaron partículas con morfologías características de MFI; por otra parte, los picos de DRX característicos de MFI mostraron un ensanchamiento y baja intensidad, y la acidez creció (figura 5.2). La simple incorporación de átomos de aluminio en el entramado que conforma la pared del mesoporoso no explicaría la acidez del material compuesto. Para alcanzar la acidez observada es necesario que las USC de MFI se incorporen a la pared del material.

Los resultados experimentales revelaron que el uso del caolín y silicato de sodio como fuentes de aluminio y silicio, respectivamente, permiten obtener materiales subnanoporosos como las zeolitas tipo MFI altamente cristalinas, materiales nanoporosos bien ordenados tipo Al-MCM-41 y materiales compuestos (híbridos) MFI/Al-MCM-41 bien definidos. Los análisis mostraron que inicialmente, en ausencia de tratamiento alcalino, coexisten dos fases: la de la zeolita y la del mesoporoso, siendo los dominios cristalinos de la zeolita los de mayor tamaño. A medida que aumenta la concentración de NaOH, el tratamiento alcalino paulatinamente disuelve la estructura creando mesoporosidad, modificando la morfología característica de la zeolita y reduciendo el tamaño promedio de partícula. El tratamiento con 2 ó 3 M de NaOH facilita la disolución de los cristales de la zeolita y el ensamblaje de las unidades de construcción en las paredes del mesoporoso. La reactividad del material de partida, para incorporar las unidades de construcción en las paredes del material mesoporoso, está condicionada por la relación de material cristalino y material amorfo. El tratamiento con 4M de NaOH conduce exclusivamente a la formación de Al-MCM-41.

### 5.3. Hidroisomerización de *n*-pentano

La necesidad de mantener o aumentar el octanaje en la gasolina ha sido la fuerza motora para continuar en el desarrollo de nuevos catalizadores que cumplan con esta tarea. La transformación de la fracción liviana del crudo ha generado mucho interés debido a que proporciona un incremento importante en la unidad de RON (*Research Octane Number*). La isomerización de *n*-pentano proporciona un incremento de 32 octanos aproximadamente. El esquema de reacción se muestra en la figura 5.3. El pentano es uno de los compuestos mayoritarios en la fracción liviana, por esta razón es tan importante la transformación de este hidrocarburo y el desarrollo de catalizadores capaces de adecuarse a las exigencias.

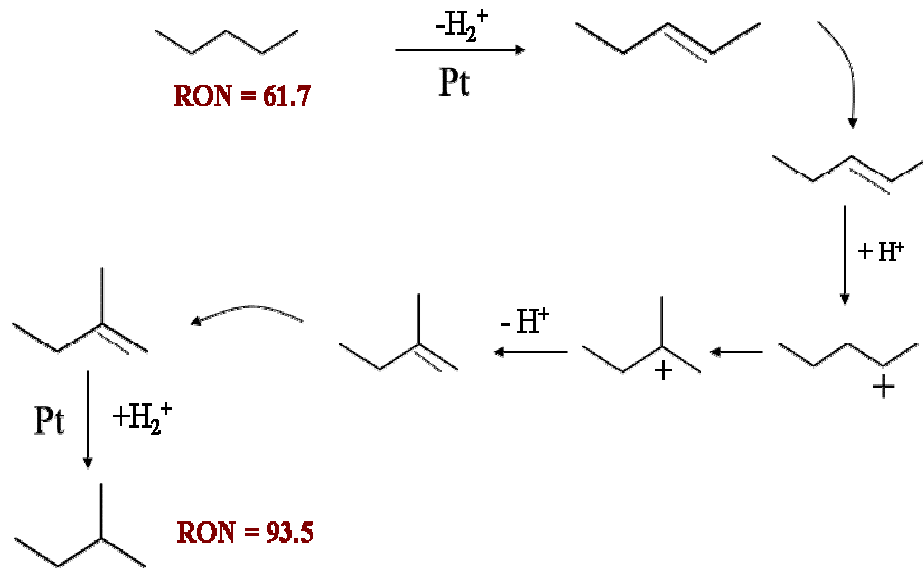


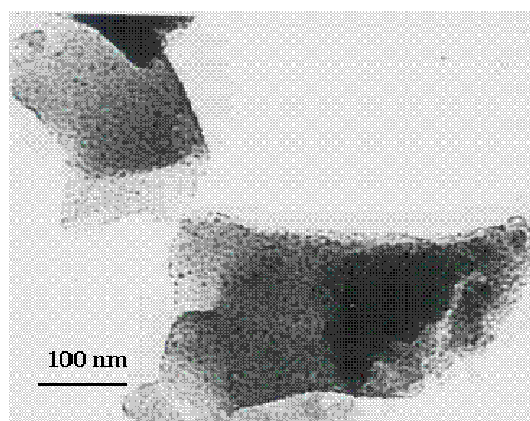
Fig. 5.3: Esquema del mecanismo bifuncional de hidroisomerización de *n*-pentano.

En esta sección trataremos el desempeño catalítico en la reacción de hidroisomerización de *n*-pentano de materiales subnanoporosos como las zeolitas BEA<sup>25,26</sup> y FAU/EMT<sup>27,28</sup> modificadas con nanopartículas de platino. Las zeolitas también son conocidas como “tamices moleculares” debido a las dimensiones de sus canales, cavidades y poros. La celda unidad de la zeolita BEA es tetragonal y su grupo espacial es  $\text{P4}_122$ <sup>7</sup>, sus poros están conformados por anillos de 12 átomos de oxígeno por lo que se conoce como una zeolita de poro grande, posee tres canales, dos de 0,67–0,77 nm y el otro de 0,56 nm<sup>29</sup>.

La zeolita FAU es una de las más importantes gracias al tamaño de sus poros y la accesibilidad de los sitios ácidos que condicionan sus aplicaciones catalíticas. La celda unitaria de la zeolita FAU es cúbica, la supercaja es de 1,2 nm<sup>3</sup>, con una apertura de poro (0,74 nm) definida por un anillo de 12 miembros, su grupo espacial es  $\text{Fd}3\text{m}$ , sus capas están relacionadas por un centro de inversión en doble anillos de 6 miembros. La zeolita EMT tiene una estructura hexagonal con grupo espacial  $\text{P63}/\text{mmc}$ , la relación entre las capas vecinas es de reflexión. El arreglo de las cajas sodalíticas crea una “hipocaja”<sup>30</sup> de 0,5 nm<sup>3</sup>, con tres aperturas formadas por anillos de 12 miembros y una caja más grande – “hipercaja”<sup>31</sup> (1,3 nm<sup>3</sup>) – con cinco anillos de 12 miembros. El sistema de canales es tridimensional como en la estructura FAU; sin embargo, la naturaleza de los sistemas de canales y de las cavidades grandes en la EMT es significativamente diferente.

En las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se pueden apreciar las NPs de platino presentes en los catalizadores (figura 5.4), lo que permitió calcular el tamaño promedio de las mismas (ver tabla 5.2).

El análisis de los catalizadores mediante DRX permite identificar las estructuras cristalinas que los constituyen, en el presente caso, las estructuras de las zeolitas y la presencia de platino. Utilizando la ecuación de Scherrer<sup>32</sup> (ecuación 1), que relaciona el diámetro de



**Fig. 5.4:** Micrografía MET de Pt/HEMT (0,7).

partícula ( $d$ ) con el ancho del pico a media altura ( $\beta$ ) y empleando  $K = 0,9$ , se puede calcular el diámetro de partícula de platino ( $d_{Pt}$ ), para  $2\theta \sim 40^\circ$ .

$$d_{Pt} = \frac{K \lambda}{(\beta_0 - \beta_i) \cos \theta} \quad (1)$$

donde  $\lambda$ : longitud de onda de la fuente (1,54060 Å para Cu  $K\alpha$ )

$\beta_0$ : el ancho a media altura (obtenido en el difractograma).

$\beta_i$ : la contribución del equipo en el ancho de pico (ancho de pico a media altura en radianes, usualmente  $\beta_0 \gg \beta_i$ )

Los datos obtenidos, por este método para BEA (14; 1,5) y BEA (14; 0,8) fueron 6,5 y 5,3 nm, respectivamente.

**Tabla 5.2:** Diámetros de las NPs de platino ( $d_{Pt}$ ) obtenidos por DRX y por MET.

Catalizador	MET (nm)	Pt/H <sup>+</sup>	Acidez (meqNH <sub>3</sub> /g)
BEA (14; 1,5)	5,64	0,092	1,11
BEA (14; 0,8)	3,75	0,069	1,72
BEA (14; 0,2)	-	0,025	1,31
BEA (12; 0,8)	2,69	0,053	1,68
Pt/HFAU (0.7)	4–10	0,030	2,35
Pt/HEMT (0.33)	-	0,030	2,58
Pt/HEMT (0.7)	5	0,024	2,24
Pt/HFAU/HEMT(0.33)	-	0,022	2,87
Pt/HFAU/HEMT (0.7)	6	0,026	2,55

Para la mayoría de las muestras los tamaños se encontraron en el rango de 4–10 nm (ver tabla 5.2). Los valores obtenidos por MET son bastante cercanos a los obtenidos por difracción de rayos X para las zeolitas BEA, como se aprecia en la tabla 5.2. Para el catalizador BEA (12; 0,8) el diámetro promedio de las partículas de platino es muy pequeño (por debajo del nivel de detección de la técnica) y es por esta razón que los picos de DRX correspondientes al platino no se aprecian en su difractograma. La alta

dispersión en esta muestra BEA (12; 0,8) puede estar asociada a la mayor cantidad de sitios de aluminio y al hecho de que el volumen de poro de la muestra es mayor que el del resto de los catalizadores.

### 5.3.1. Efecto de la relación Si/Al y Pt/Al en la hidroisomerización de *n*-pentano

Entre los catalizadores que contienen igual cantidad de platino es más activo aquel que sea más ácido debido a que contiene mayor cantidad de aluminio. Al comparar el rendimiento a *iso*-pentano de los catalizadores utilizados se observa que existe un máximo para el sólido con más átomos de aluminio, que generan sitios ácidos, que preferentemente promueven la isomerización y que poseen una relación platino/ aluminio óptima. El rendimiento a *iso*-pentano en función de la relación Pt/Al pasa por un máximo, corroborando que existe un compromiso estrecho entre los dos sitios activos (metal/ácido) como lo ilustra la figura 5.5.

En presencia de pocos sitios hidro/deshidrogenantes (sitios metálicos) la capacidad de deshidrogenar al *n*-pentano es baja, por lo tanto la conversión es baja, igualmente es baja la hidrogenación de la *iso*-olefina, formada en el sitio ácido, favoreciendo así la desorción de estos compuestos. Esto confirma que el mecanismo bifuncional (ver figura 5.3) domina el proceso en estos catalizadores.

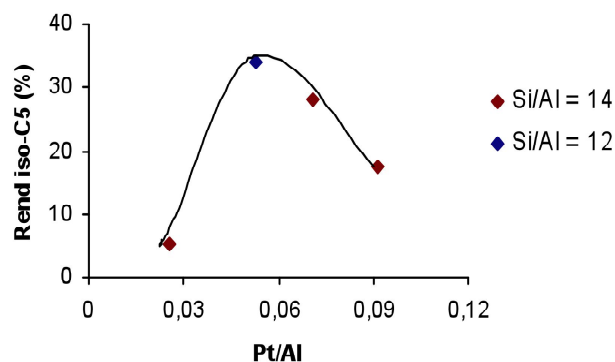


Fig. 5.5: Rendimiento a *iso*-pentano en función de la relación Pt/Al para las zeolitas BEA.

En la figura 5.6 se observa una relación lineal entre el rendimiento a *iso*-pentano y la cantidad de sitios ácidos con fuerza moderada (300–520 °C), lo cual sugiere que los sitios ácidos con fuerza moderada promueven la transformación de *n*-pentano selectivamente a *iso*-pentano. Por tal razón, parece justificarse que el catalizador BEA (12; 0,8), que presentó la mayor cantidad de sitios ácidos con fuerza moderada, sea también el más activo.

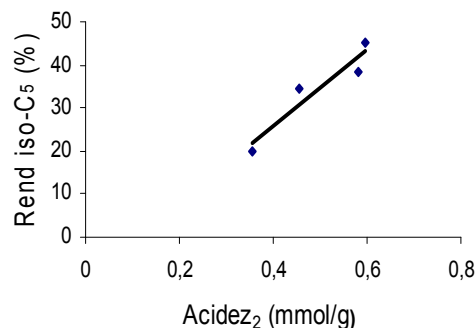
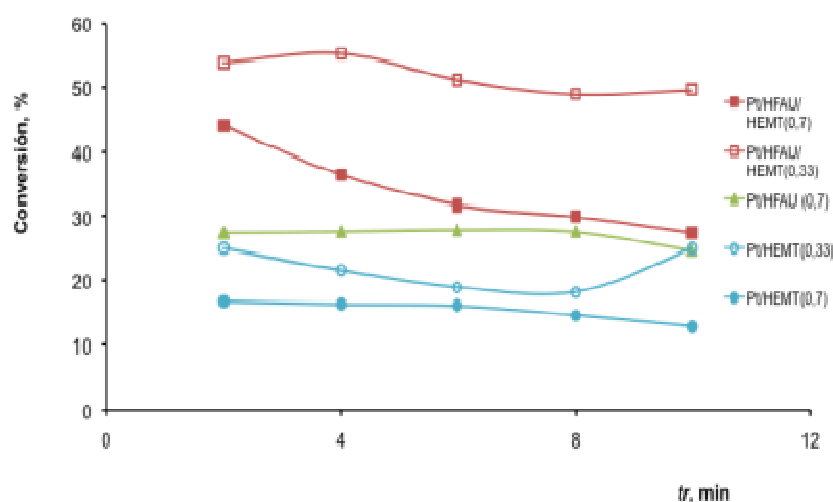


Fig. 5.6: Rendimiento a *iso*-pentano en función de la acidez moderada de las zeolitas BEA.

Por otra parte, el sólido BEA (12; 0,8) posee un volumen de poro promedio de  $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$  que es el doble del volumen de BEA (14; 0,8), lo que significa que tanto la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos como la formación de estados de transición más voluminosos están favorecidos en las cavidades de la zeolita BEA (12), lo que también permite explicar el alto rendimiento a *iso*-pentano. A pesar de que ambos catalizadores poseen igual cantidad de platino, las NPs de platino presentes en el catalizador BEA (12; 0,8) son más pequeñas y la distribución es más homogénea, por lo tanto el platino se encuentra mejor disperso que en el sólido BEA (14; 0,8)<sup>25,26</sup>.

El comportamiento catalítico de los catalizadores de la serie FAU/EMT, EMT y FAU se muestra en la figura 5.7. La síntesis y la caracterización de estos materiales han sido reportadas previamente<sup>27,28</sup>.



**Fig. 5.8:** Conversión (%) en función del tiempo de reacción ( $t_r$ , min) para: (■) Pt/HFAU/HEMT (0,7), (□) Pt/HFAU/HEMT (0,33), (▲) Pt/HFAU, (○) Pt/HEMT (0,33) y (●) Pt/HEMT (0,7).

Las estructuras de intercrecimiento FAU/EMT mostraron mayor actividad catalítica que las fases puras FAU ó EMT, en las mismas condiciones de reacción. El orden de actividad fue FAU/EMT > EMT  $\geq$  FAU. Las estructuras sintetizadas con relaciones  $T/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,33$  son más activas que aquellas con relaciones  $T/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,7$ , debido a que incorporan más aluminio y por tanto contienen mayor número de sitios ácidos. La acidez y la presencia de estructuras de intercrecimiento fueron los factores determinantes de la actividad catalítica. Por el contrario, la actividad remanente al cabo de 10 min, sigue la tendencia opuesta: FAU > EMT > intercrecimiento FAU/EMT.

La selectividad a *iso*-pentano resultó de 82 % a 350 °C, independiente del tiempo de reacción, acidez, relación Pt/Al y dispersión del Pt. Sin embargo la selectividad es función de la temperatura de reacción y del contenido de  $\text{H}_2$  en la corriente. Así, la selectividad aumenta al disminuir la temperatura e incrementar el contenido de hidrógeno en la corriente.

La reacción de hidroisomerización de *n*-pentano también se ha estudiado en catalizadores mesoporosos MCM-41, MSU y HMS<sup>33</sup>, a los cuales se les incorporó ácido tungsteno-fosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , HPW) al 30 % p/p, como función ácida y Pt ó Pd al 1 % p/p, como

**Tabla 5.3:** Características fisicoquímicas de los soportes: área superficial específica ( $A_s$ ,  $m^2/g$ ), volumen de poro ( $V_p$ ,  $cm^3/g$ ), diámetro de poro ( $D_p$ , nm) y espesor de pared ( $E$ , nm).

Soporte	$A_s$ , $m^2/g$	$V_p$ , $cm^3/g$	$D_p$ , nm	$E$ , nm
MCM-41	891	1,08	2,6 / 16,8	2,0
MSU	822	0,85	3,2	-
HMS	746	1,00	2,8	2,3

función hidro/deshidrogenante. La actividad catalítica se evaluó en el rango de temperatura de reacción de 200-400 °C. En la tabla 5.3 se reportan las características fisicoquímicas de los soportes.

Se determinó que la temperatura óptima de reacción es 350 °C, debido a que HPW se descompone a temperaturas más altas. Como puede apreciarse en la tabla 5.4 y en la figura 5.9, los catalizadores de Pt son mucho más activos, y selectivos que el catalizador de Pd<sup>33</sup>. Este comportamiento fue observado también por Elangovan *et al.*<sup>34</sup> para la isomerización e hidrocrqueo de *n*-decano empleando MCM-41 y por Lee *et al.*<sup>35</sup> para la reacción isomerización de *n*-hexano sobre zeolita  $\beta$ . La mayor actividad del Pt se debe a que su configuración electrónica ( $5d^9 6s^1$ ) necesita un electrón para completar el llenado del orbital *d*, lo que lo hace muy reactivo, mientras que el Pd posee su último orbital lleno ( $4d^{10}$ ).

El orden de actividad y selectividad encontradas para estos catalizadores en función del soporte fue: HMS > MCM-41 > MSU (ver tabla 5.4), lo cual implica una influencia marcada de las características y propiedades del soporte<sup>36</sup>.

La incorporación de platino, por intercambio iónico en estado sólido a la zeolita BEA, FAU/EMT, permitió obtener catalizadores bifuncionales eficientes en la hidroisomerización de *n*-pentano. Los catalizadores basados en zeolitas BEA demostraron ser excelentes para la hidroisomerización de *n*-pentano, activos, muy selectivos y estables. La selectividad a *iso*-pentano se favoreció con la disminución de la temperatura de reacción. La acidez del catalizador juega un papel decisivo y determinante en la actividad del catalizador. Similarmente la relación Pt/Al es un factor que debe ser optimizado. El catalizador BEA (12) presentó la actividad más alta, lo cual se atribuye esencialmente a la acidez, a su volumen de poro y a una relación Pt/Al óptima igual 0,0526. El *n*-pentano se convierte a *iso*-pentano mediante un mecanismo monomolecular sobre zeolita BEA, en las condiciones empleadas en este trabajo.

**Tabla 5.4:** Comportamiento catalítico: conversión ( $X$ , %) y selectividad ( $S$ , %); propiedades texturales: área superficial específica ( $A_s$ ,  $m^2/g$ ), volumen de poro ( $V_p$ ,  $cm^3/g$ ) y diámetro de poro ( $D_p$ , nm)

Catalizador	$X$ , %	$S$ , %	$A_s$ , $m^2/g$	$V_p$ , $cm^3/g$	$D_p$ , nm
Pt/HPW/HMS-S	30,6	82,7	326	0,50	2,0
Pd/HPW/HMS-H	8,7	65,9	311	0,48	1,8
Pt/HPW/MCM-41-S	19,4	75,7	292	0,25	2,0
Pt/HPW/MCM-41-H	23,7	69,7	281	0,25	2,1
Pt/HPW/MSU-S	15,3	67,4	361	0,24	2,2
Pd/HPW/MSU-H	8,5	61,6	328	0,22	2,0

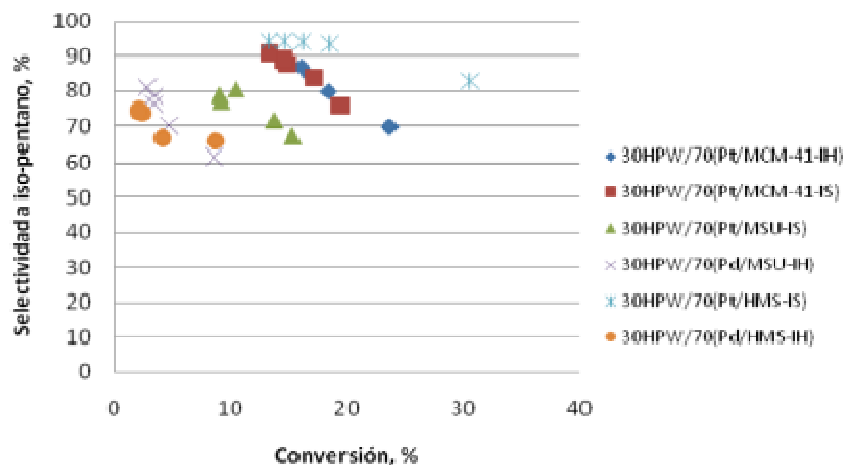


Fig. 5.9: Selectividad (%) a 350 °C para los catalizadores estudiados en la reacción de isomerización de *n*-pentano.

#### 5.4. Isomerización de *m*-xileno

Las reacciones “*modelo*” permiten conocer las características geométricas del camino difusional de las moléculas hacia el centro activo o de las moléculas de producto hacia el exterior del sólido y conocer el tamaño del espacio disponible cerca de los sitios activos. Este método se basa en la selectividad particular de las zeolitas conocida como selectividad geométrica, la cual se manifiesta de tres formas:

- 1) *Selectividad hacia los reactivos*: está ligada a la dificultad o imposibilidad de algunas moléculas de reactivos de alcanzar los sitios activos, esto ocurre cuando las moléculas tienen diámetros cinéticos muy grandes con respecto al diámetro de poro.
- 2) *Selectividad hacia los productos*: la difusión de algunos productos voluminosos desde el sitio activo al exterior del cristal se ve dificultada y en algunos casos impedida.
- 3) *Selectividad hacia los estados de transición*: cuando la forma o los tamaños dentro de los poros ocasionan limitaciones estéricas que dificultan o impiden la formación de ciertos intermediarios o estados de transición voluminosos.

El *m*-xileno se transforma a través de reacciones competitivas: a) la isomerización intramolecular a *p*-xileno y *o*-xileno mediante el mecanismo monomolecular de desplazamiento del grupo metilo en el ion benzenium (intermediario), b) por dismutación a tolueno y trimetilbenceno mediante un mecanismo bimolecular que involucra la formación de un intermediario voluminoso (difenilmetano), c) la trans-alkilación entre el *m*-xileno (reactante) y uno de los TMB (producto) mediante un mecanismo bimolecular que involucra la formación de un intermediario voluminoso<sup>37</sup> (figura 5.10).

La cuantificación de los productos de isomerización (*p*- y *o*-xileno) permite caracterizar el camino difusional recorrido por estos productos, ya que en el mecanismo unimolecular ambos isómeros son producidos mediante el mismo intermediario y sus velocidades de formación son similares<sup>37</sup>. Solo la selectividad de forma, generada como consecuencia de la diferencia entre los diámetros cinéticos del *p*-xileno (5,7 Å) y del *o*-xileno (6,4 Å), controla

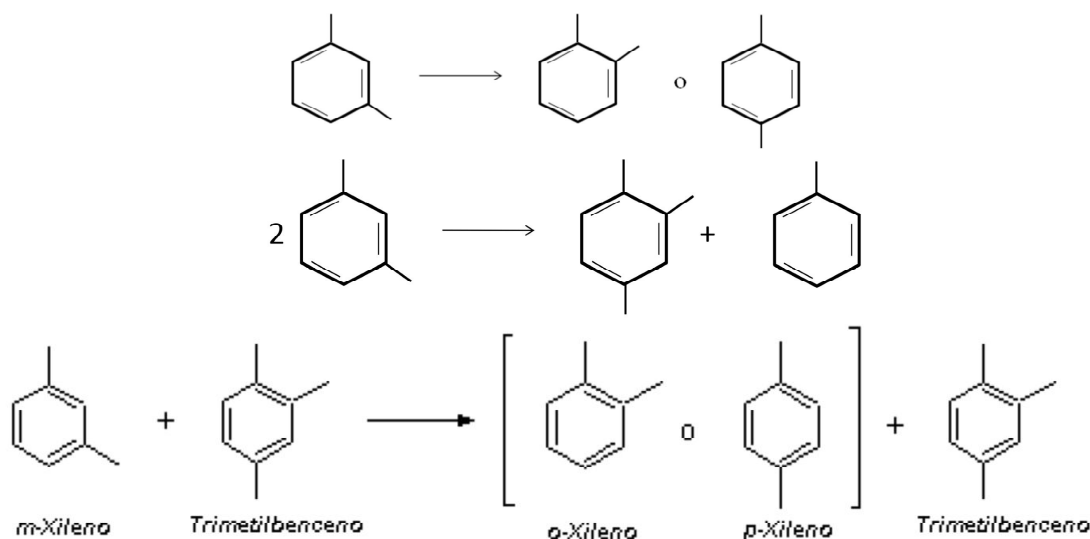


Fig. 5.10: Reacción de isomerización y desproporcionación del *m*-xileno.

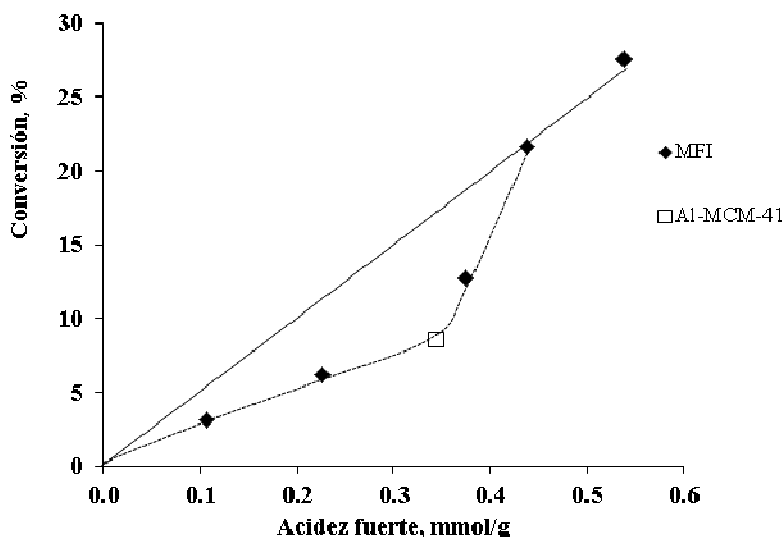
la selectividad hacia estos productos en medios donde existan restricciones estéricas como en los sólidos microporosos<sup>37</sup>. En la zeolita ZSM-5 (zeolita de poro medio) la difusión del *p*-xileno es cerca de 1000 veces más rápida que la de *o*-xileno; los materiales con estas características estructurales presentan una relación *p/o* alrededor de 2,7, mientras que para sólidos sin restricciones difusionales (de gran tamaño de poro) la relación *p/o* está cercana a 1,1<sup>2</sup>. Por otra parte, la reacción de dismutación ocurre por un mecanismo bimolecular (figura 5.10), esto conlleva a la formación de intermediarios muy voluminosos, lo que puede presentar limitaciones estéricas. Como los trimetilbenceno (TMB) poseen diámetros cinéticos diferentes (tabla 5.5), la salida de estos productos puede verse afectada por limitaciones difusionales. En sólidos con menor tamaño de poro se favorecerá la formación del 1,2,4-TMB sobre sus isómeros.

En la transformación de *m*-xileno, la selectividad hacia isomerización (I, %) y dismutación (o desproporcionación) (D, %), depende en gran medida de la estructura porosa, ya que los productos de reacción poseen diámetros cinéticos diferentes e intermediarios diferentes. Los intermediarios en la dismutación son al menos dos veces más voluminosos que el de isomerización, lo que significa que el espacio disponible alrededor de los sitios ácidos podría limitar o impedir la formación de TMB. Por ejemplo, en una ZSM-5 la relación  $D/I \approx 0$ . El efecto de la acidez sobre la relación  $D/I$  está relacionado con la densidad de sitios ácidos; para la reacción de isomerización (monomolecular) se requiere un sitio ácido mientras que en la dismutación (bimolecular) se necesitan dos sitios activos y sitios más fuertes<sup>37</sup>.

Tabla 5.5: Diámetro cinético de los trimetilbenceno.

Compuesto	Diámetro cinético (Å)
1,2,4-trimetilbenceno	6,3
1,2,3-trimetilbenceno	6,8
1,3,5-trimetilbenceno	7,1

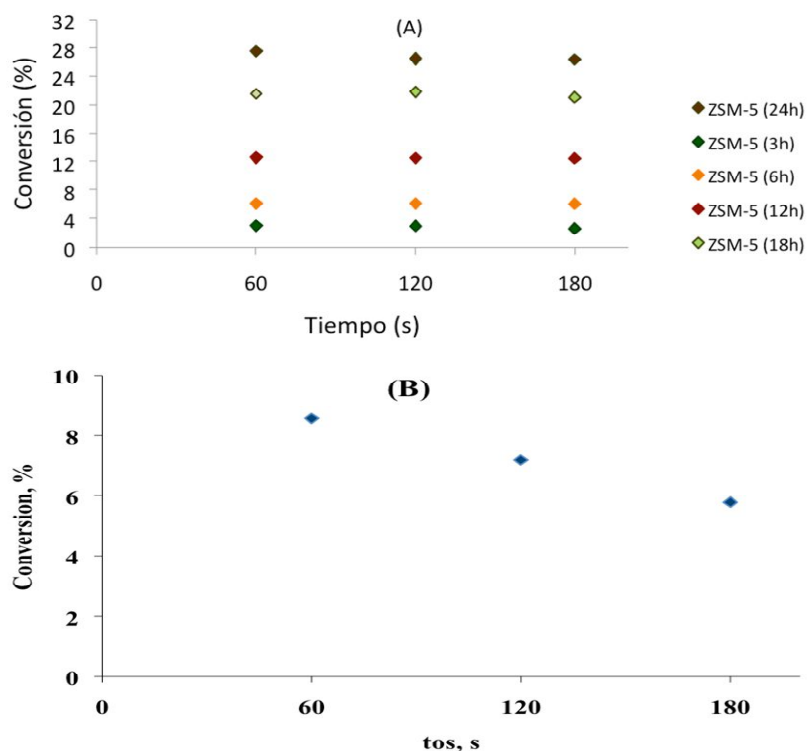
La conversión de *m*-xileno aumenta con el tiempo de síntesis de la zeolita, esto se corresponde con el aumento de la cristalinidad, la incorporación de átomos de aluminio en la estructura y, en consecuencia, de los sitios ácidos fuertes (medidos por TPD-NH<sub>3</sub>) que se observó en esta serie de sólidos<sup>15</sup>. Sin embargo, la actividad en función de la acidez indica que la fuerza de los sitios activos varía, resultando que aumenta con el tiempo de síntesis. Los sólidos sintetizados a 18 y 24 horas poseen los sitios activos más fuertes (figura 5.11).



**Fig. 5.11:** Conversión de *m*-xileno en función de la acidez fuerte presente en las zeolitas ZSM-5 sintetizadas a diferentes tiempos y para el material mesoporoso Al-MCM-41.

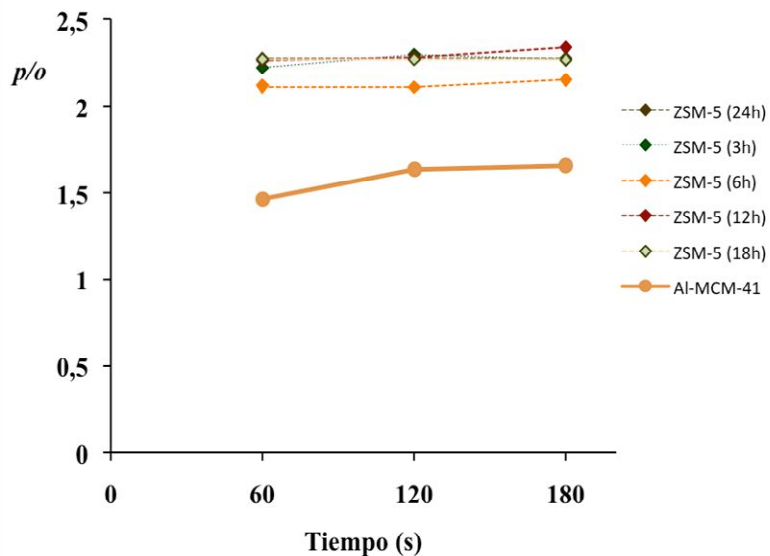
La muestra Al-MCM-41 presentó acidez y actividad similares a zeolitas tipo ZSM-5 sintetizadas entre 6 y 12 h. En la figura 5.12 se presenta la conversión de *m*-xileno en función del tiempo de reacción para las zeolitas sintetizadas a diferentes tiempos de cristalización; se puede apreciar que la conversión del *m*-xileno es estable en el intervalo de tiempo de reacción evaluado. Por el contrario, en el catalizador Al-MCM-41 se observa una notable pérdida de actividad en el tiempo de reacción, que puede originarse porque el tamaño de poro de este material permite la deposición de coque en los sitios ácidos disminuyendo los sitios activos durante el tiempo de reacción.

La relación *p*-/*o*-xileno, para las zeolitas tipo ZSM-5 sintetizadas se encuentra alrededor de 2,3 independientemente del tiempo de síntesis de las zeolitas, tiempo de reacción, lo que significa que es independiente de la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos que se encuentran en los sólidos. Ya que la relación *p*/*o* = 1,1 en equilibrio termodinámico, se evidencia que en las zeolitas tipo ZSM-5 existe un control difusional que favorece la salida del isómero más pequeño. En contraste, en el catalizador Al-MCM-41, la relación *p*/*o* es de 1,46 en el primer punto de reacción<sup>15</sup>, este valor es más pequeño que el observado para las zeolitas esto es consecuencia de la diferencia en el diámetro del material mesoporoso (27 Å) y el microporoso (5,6 Å).

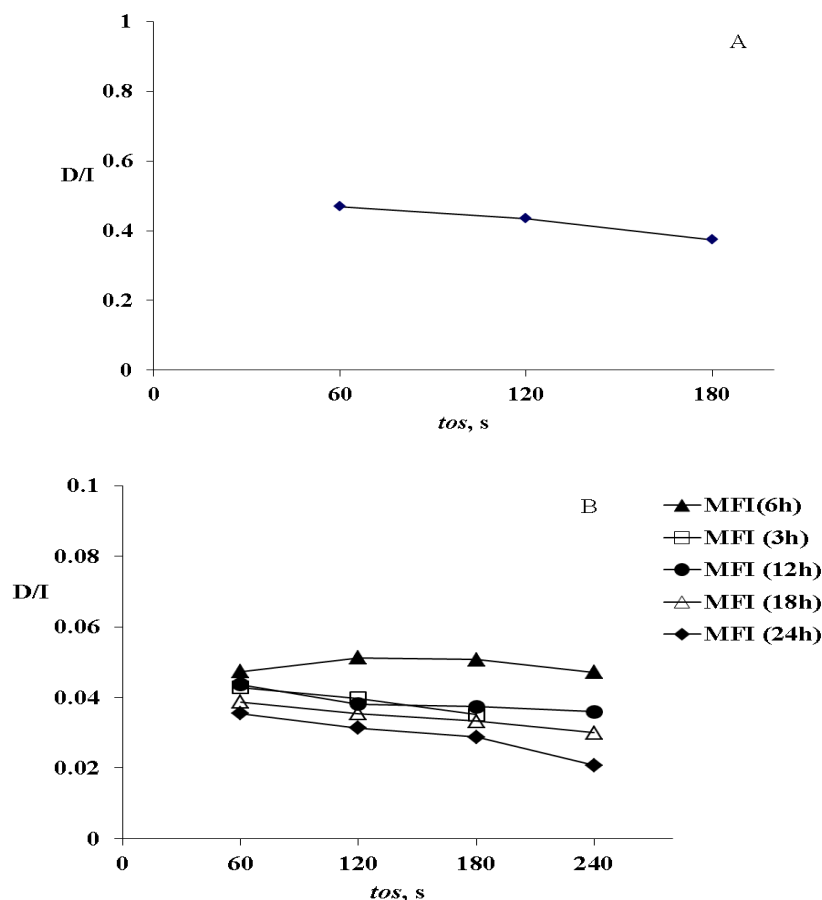


**Fig. 5.12:** Conversión de *m*-xileno en función del tiempo de reacción: (A) de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas a diferentes tiempos y (B) del material Al-MCM-41.

En la medida, que aumenta el tiempo de reacción existe un ligero incremento en la relación *p/o* (figura 5.13), posiblemente debido a la formación de coque sobre las paredes internas de los poros, lo que a su vez reduce el diámetro de poro y limita la difusión del isómero más grande.



**Fig. 5.13:** Relación *p/o*-xileno de las zeolitas ZSM-5 y del sólido Al-MCM-41 en función del tiempo de reacción.



**Fig. 5.14:** Relación dismutación/isomerización (D/I) en función del tiempo de reacción para los sólidos: A) Al-MCM-41 y B) Zeolitas ZSM-5.

La marcada diferencia en la selectividad hacia productos de isomerización (figura 5.14) entre el catalizador Al-MCM-41 (27 Å) y las zeolitas ZSM-5 (5,6 Å) es consecuencia de la diferencia en diámetro cinético de los trimetilbencenos (productos de dismutación) y los isómeros estructurales del *m*-xileno, lo cual favorece la difusión de productos de menor tamaño. Además, es importante recordar que la reacción de dismutación transcurre por un mecanismo bimolecular que conlleva a la formación de intermediarios muy voluminosos, requiriendo en consecuencia de mayor espacio alrededor de los sitios ácidos para su formación (selectividad al estado de transición).

### Agradecimientos

Los autores agradecen a Fonacit por el financiamiento de los proyectos G-2000001537 y Agenda Petróleo CONICIT-CONIPET 97003734, y al CDCHTA-ULA por los proyectos C-1361-05-08-F, C-1385-06-08-ED, C-1231-04-08-352 B C-1603-08-08-EM, C-1460-07-08-A y C-1601-08-08-AA.

### Referencias

1. BP Statistical Review of World Energy. June (2015).

**Disponible en:** <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>

**Consultado:** 08/09/2015

2. G Giannetto, A Montes, G Rodríguez. Zeolitas. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas (2000).
3. JA Lercher, A Jentys. Catalytic Properties of Micro- and Mesoporous Nanomaterials. En: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker, NY, p. 633-647 (2004).
4. G Maire, L Hilaire, O Zahraa. En: Metal-Support Effects, Catalysis. Vol. 11, B Imelik (Ed.). Elsevier Scientific, Amsterdam, 285-293 (1982).
5. L Huang, W Guo, P Deng, Z Xue, Q Li. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites. **J. Phys. Chem. B**, **104(13)**, 2817-2823 (2000).
6. D Lee, T Liu. Synthesis of Micropore/Mesopore Composite Materials. **React. Kinet. Catal. Lett.**, **72(2)**, 209-218 (2001).
7. Ch Baerlocher, L McCusker, D Olson. Atlas of zeolite frameworks types, 6th revised edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
8. E Masika, R Mokaya. Mesoporous Aluminosilicates from a zeolite BEA recipe. **Chem Mater**, **23(9)**, 2491-2498 (2011).
9. S Habib, F Launay, S Laforge, J Comparot, A Faust, Y Millot, T Onfroy, V Montouillout, P Magnoux, J Paillaud, A Gédéon. High catalytic cracking activity of Al-MCM-41 type materials prepared from ZSM-5 zeolite crystals and fumed silica. **Appl. Catal. A**, **344**, 61-69 (2008).
10. P Pérez, C López, V Sazo, C Urbina. Síntesis y caracterización de materiales aluminosilicatos compuestos ZSM-5/MCM-41. **Avances en Química**, **5(2)**, 107-116 (2010).
11. C López, V Sazo, P Pérez, S Buhman, C Urbina, A García. Síntesis y caracterización de materiales aluminosilicatos compuestos ZSM-5/MCM-41. **Avances en Química**, **6(2)**, 29-37 (2011).
12. F Imbert, C Moreno, A Montero, B Fontal, J Lujano. Venezuelan natural aluminosilicates as a feedstock in the synthesis of zeolite A. **Zeolites**, **14**, 374-378 (1994).
13. I Jaimes. Síntesis a partir de Aluminosilicatos Naturales de zeolitas tipo A. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química, Universidad de Los Andes. Mérida - Venezuela (2000).
14. Y Contreras. Síntesis de zeolitas ZSM-5 y Mordenita a partir de caolín venezolano. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química, Universidad de Los Andes. Mérida - Venezuela (2002).
15. E Sosa. Síntesis y Caracterización de Aluminosilicatos Micro y Mesoporosos a Partir de Caolín Venezolano. Tesis de Maestría, Universidad de Los Andes. Mérida - Venezuela (2011).
16. E Sosa, F Aguirre, P Rodríguez, A Uzcátegui, A Mora, J Fernández, G González, y F Imbert. Nueva Síntesis de Materiales Nano (MCM-41), Subnanoporosos (ZSM-5) y compuestos ZSM-5/MCM-41 a partir de Caolín Venezolano. Efecto de la Relación CTAB/Si. **Acta Microscópica**, **20(2)**, 157-164 (2011).
17. F Imbert, E Sosa, G González, F Aguirre, P Rodríguez, A Uzcátegui, AE Mora, J Fernández. Novedoso método para preparar materiales nanoporosos compuestos MFI/MCM-41 a partir de caolín venezolano. Efecto de la concentración de NaOH. **Avances en Química**, **7(1)**, 65-75 (2012).
18. F Kang, Q Wang, S Xiang. Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminium source. **Mat. Lett.**, **59**, 1426-1429 (2005).
19. F E Imbert, E Sosa, S L González-Cortés, F Aguirre, P Rodríguez, A Uzcátegui, A E Mora, G González, M Villarroel, L Belandria, C Lugo, and J Fernández, Kaolin as a Feedstock for a Versatile Synthesis of Composite MFI/MCM-41 with Enhanced Catalytic Properties. **Ciencia**, **23(1)**, 30 - 38 (2015).
20. S Gregg, K Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2da edición, Academic Press, London (1982).
21. N Katada, H Igi, J-H Kim, and M Niwa. Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of temperature-programmed desorption of ammonia based on adsorption equilibrium. **J. Phys.**

- 
- Chem. B**, **101**, 5969-5977 (1997).
22. M Niwa, N Katada. Measurements of acidic property of zeolites by temperature programmed desorption of ammonia. **Catal. Surv. Jpn.**, **1**, 215 – 226 (1997).
  23. SL González-Cortes, JC Hernández., A Uzcátegui., FE Imbert. Caracterización de catalizadores mediante técnicas termoprogramadas: desorción y reducción a temperatura programada. **Rev. Soc. Venez. de Quim.** **21(3)**, 11-21 (1998).
  24. N Katada, M Niwa. Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia. **Catal. Surv. from Asia**, **8(3)**, 161-170 (2004).
  25. E Sosa. Hidroisomerización de n-pentano sobre Zeolita tipo Beta modificada con Platino. Tesis de grado de Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida - Venezuela (2006).
  26. E Sosa, P Rodríguez, F Aguirre, L Belandría, A Uzcátegui, G González, F Imbert. Hidro-isomerización de n-pentano sobre Pt/H-BEA. **Avances en Química**, **4(1)**, 25-36 (2009).
  27. LN Belandria Rodriguez. Isomerización de n-pentano sobre zeolitas FAU, EMT e inter-crecimiento FAU/EMT modificadas con Platino. Tesis de grado de Licenciada en Química, Universidad de Los Andes. Mérida - Venezuela (2004).
  28. LN Belandría, CS González, F Aguirre, E Sosa, A Uzcátegui, G González, J. Brito, SL González-Cortés, FE Imbert. Synthesis, characterization of FAU/EMT intergrowths and its catalytic performance in n-pentane hydroisomerization reaction. **J. Mol. Cat. A**, **281**, 164–172 (2008).
  29. P Barcia, J Silva, A Rodríguez. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, **79**, 145-167 (2005).
  30. JA Martens, PA Jacobs. Some aspects of molecular shape-selective catalysis with hydrocarbons in zeolites. En: *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*. EG Derouane, F Lemos, C Naccache, FR Ribeiro (Eds.). NATO ASI Ser. C, Vol. 352, Kluwer, Dordrecht, p. 511 (1992).
  31. JM Thomas, M Audier, J Klinowski. A new family of crystalline, three dimensionally ordered, microporous structures. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1221- 1222 (1981).
  32. H Klug, L Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley & Sons, New York p. 618 (1967).
  33. LN Belandria. Transformación de naftas livianas en productos de mayor valor agregado. Tesis Doctoral, Universidad de los Andes. Mérida- Venezuela (2011).
  34. S Elangovan, C Bischof, M Hartmann. Isomerization and Hydrocracking of n-Decane over Bimetallic Pt–Pd Clusters Supported on Mesoporous MCM-41 Catalysts. **Catal. Lett.**, **80**, 35-40 (2002).
  35. J Lee, H Rhee. Sulfur tolerance of zeolite beta-supported Pd–Pt catalysts for the isomerization of n-hexane. **J. Catal.**, **177**, 208-216 (1998).
  36. LN Belandria, N Marín-Astorga, E. García, E Sosa, F Aguirre, M Villarroel, A Uzcátegui, F Imbert. Catalytic activity of Pt and Pd catalysts supported on HWP/HMS in the selective hydro-isomerization of n-pentane. Effect of reaction temperature. **Catalysis Today**, **172**, 2–7 (2011).
  37. A Cortes, A Corma. The mechanism of catalytic isomerization of xylenes: Kinetic and isotopic Studies. **J. Catal.**, **51**, 338-344 (1978).